

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO ENTRE ÍONS LANTANÍDIOS (III)
E O LIGANTE 1,2-bis(propilsulfinil)etano.

ZILMAR MENDONÇA ANDRADE

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

FORTALEZA - 1984

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

ZILMAR MENDONÇA ANDRADE

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 20/12/84

DR. JOÃO ALDÉSIO PINHEIRO HOLANDA
ORIENTADOR

DR. CARLOS ALBERTO L. FILGUEIRAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

DR. LUIS SÉRGIO PONTES BRAGA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Aos meus pais,
com muito amor e gratidão,
pelo exemplo de vida transmitido

Ao Pepe,
por todo o amor, compreensão
e carinho

Aos meus filhos,
Pepinho, Carlos Henrique e Karla,
pelo muito que representam e
pelos momentos de descontração

Ao João Aldésio,
pela orientação segura e amiga
e por suas grandes qualidades humanas,
os meus agradecimentos.

"Se algum dia vocês forem surpreendidos pela injustiça ou pela ingratidão, não deixem de crer na vida, de engrandecê-la pela decência, de construí-la pelo trabalho".

Edson Queiroz

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade oferecida, especialmente aos colegas do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica.

À Universidade de Fortaleza, onde iniciei minha vida profissional.

Ao Pepe, pelo auxílio valioso na interpretação dos espectros de ressonância magnética nuclear protônica.

Ao CNPq, CAPES e Coordenação do Curso, pela ajuda financeira.

Às colegas Alcione, Cláudia e Deana, pelo convívio e estímulo oferecidos.

Aos professores Evangelista e Erivan do Departamento de Física, pela obtenção dos espectros de Raman.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1 - <u>INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	1
1.1 - <u>Compostos de Coordenação de Lantanídios, na UFC.</u>	1
1.2 - <u>Dissulfóxidos como ligante</u>	10
1.3 - <u>Isomeria dos dissulfóxidos</u>	16
1.4 - <u>O dissulfóxido 1,2-bis(propilsulfinil)etano</u>	19
2 - <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	22
2.1 - <u>Reagentes e solventes utilizados</u>	22
2.2 - <u>Purificação de solventes</u>	24
2.2.1 - Acetonitrila	24
2.2.2 - Nitrometano	24
2.3 - <u>Sínteses realizadas</u>	25
2.3.1 - Preparação do 1,2-bis(propilsulfinil)etano(bpse)	25
2.3.2 - Preparação dos percloratos hidratados de lanta nídios	25
2.3.3 - Nitratos hidratados de lantanídios	26
2.3.4 - Preparação dos hexafluorofosfatos hidratados de lantanídios	26
2.3.5 - Síntese dos complexos obtidos da interação en- tre percloratos de lantanídios com o ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano	27
2.3.6 - Síntese dos complexos obtidos da interação en- tre nitratos de lantanídios com o ligante 1,2- -bis(propilsulfinil)etano	27
2.3.7 - Síntese dos complexos obtidos da interação en- tre hexafluorofosfatos de lantanídios com o li- gante 1,2-bis(propilsulfinil)etano	28
2.4 - <u>Métodos Analíticos</u>	28
2.4.1 - Determinação do teor dos íons lantanídios	28
2.4.2 - Análise elementar (carbono, hidrogênio e nitro- gênio)	28
2.4.3 - Medida dos intervalos de fusão	29
2.4.4 - Testes de solubilidade	29
2.4.5 - Medidas de condutância	29
2.4.6 - Espectros de ressonância magnética nuclear pro- tônica	30
2.4.7 - Espectros de absorção na região do infravermelho	30

2.4.8 - Espectros Raman	30
2.4.9 - Curvas termogravimétricas	31
3 - <u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	32
3.1 - <u>Aspectos gerais do ligante e dos complexos</u>	32
3.2 - <u>Resultados analíticos</u>	32
3.3 - <u>Intervalos de decomposição</u>	33
3.4 - <u>Solubilidade</u>	33
3.5 - <u>Medidas de condutância</u>	34
3.6 - <u>Espectros de absorção na região de infravermelho.</u>	41
3.6.1 - Introdução	41
3.6.2 - Considerações sobre as absorções S=0, C-SeM=0.	42
3.6.3 - Vibrações do grupo perclorato	45
3.6.4 - Vibrações do grupo hexafluorofosfato	48
3.6.5 - Vibrações do grupo nitrato	50
3.6.6 - Ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano	54
3.6.7 - Complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ 4bpse ..	58
3.6.8 - Complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3$ 4bpse ...	64
3.6.9 - Complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 2bpse ...	70
3.7 - <u>Espectroscopia Raman</u>	75
3.8 - <u>Termogravimetria</u>	76
3.8.1 - Introdução	76
3.8.2 - Decomposição de sulfóxidos	77
3.8.3 - Decomposição de complexos	78
3.8.4 - Curvas termogravimétricas dos complexos obti- dos	79
3.9 - <u>Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN^1H)</u> ..	84
4 - <u>CONCLUSÕES</u>	91
5 - <u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	93

RESUMO

Das interações entre o ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano e nitratos, percloratos ou hexafluorofosfatos lantanídicos conduziram a compostos cuja análise elementar permitiu formulá-los como $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{bpse}$, $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bpse}$ e $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{bpse}$.

Os espectros infravermelhos mostram, em todos os casos, a coordenação do ligante ao íon lantanídico através do átomo de oxigênio do grupo sulfóxido, evidenciado pelo deslocamento da banda de estiramento S=O para regiões de menor frequência. Mostram, também, que os nitratos estão coordenados enquanto os percloratos e os hexafluorofosfatos permanecem na forma iônica.

Os dados obtidos da espectroscopia de Raman sugerem coordenação monodentada para os complexos contendo ânions nitratos.

As condutâncias molares, realizadas em acetonitrila e nitrometano, indicaram um comportamento de não eletrólito para os nitratos e de eletrólito 1:3 para os percloratos e hexafluorofosfatos.

A análise termogravimétrica evidencia a volatilidade do ligante enquanto dados de RMN^{-1}H atestam diferenças substanciais nos espectros do dissulfeto, dissulfóxido e complexos, indicando a interação do ligante com os íons lantanídicos.

ABSTRACT

From the interaction among the ligand 1,2-bis (propylsulfinyl)ethane and nitrates, perchlorates or hexafluorophosphates of lanthanides ions, compounds were synthesized with the formulations: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{bpse}$, $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bpse}$ and $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{bpse}$ obtained through elemental analysis.

The infrared spectra indicated, upon all accounts, the coordination of the ligand to the lanthanides ion being through the oxygen atom of the sulfoxide group since the S=O bond was shifted to region of lower frequency.

The data obtained in Raman spectroscopy suggest a monodentate coordination for the complex with the nitrate anion.

It also indicated that the nitrates are coordinated while the perchlorates and hexafluorophosphates stay in the ionic form.

The molar conductance measurements in acetonitrile and nitromethane, pointed out to a behaviour of non-electrolyte for the nitrates and 1:3 electrolyte for the perchlorates and hexafluorophosphates.

The volatility of the ligand was evidenced by thermogravimetric analysis and the NMR^1H certifies a real difference in the spectra of disulfide, disulfoxide and the complexes indicating on interaction of the ligands with the lanthanidies ions.

1 - INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - Compostos de Coordenação de Lantanídeos, na UFC

A química dos compostos de coordenação de elementos lantanídicos teve um desenvolvimento acentuado a partir do início da década de 1960. Já em 1965 era publicada uma útil resenha bibliográfica sobre o assunto¹.

A química dos complexos de lantanídeos pode ser estudada sob diversos aspectos e um deles consiste em isolar e caracterizar os compostos, determinando sua estequiometria, estrutura, número de coordenação, átomo doador, etc., podendo ampliá-lo com a investigação das propriedades espectrais.

Data de 1969 a publicação² do primeiro trabalho envolvendo síntese e caracterização de compostos de coordenação de lantanídeos, realizado por pesquisador do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, o qual, na época, se encontrava em programa de pós-graduação no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Outros docentes desse Departamento realizaram, em seguida, seus cursos de pós-graduação na Universidade de São Paulo. A maioria deles se engajou neste campo de pesquisa, para desenvolvimento de suas teses. Como um normal desdobramento destas atividades foi criada, na Universidade Federal do Ceará, a linha de pesquisa em Compostos de Coordenação de Elementos Lantanídicos, sob a responsabilidade de um considerável número de docentes do setor de Química Inorgânica. Esta linha tornou-se, assim, a primeira e, talvez, a principal linha de pesquisa desenvolvida por docentes deste setor de estudos.

O Curso de Mestrado em Química Inorgânica da UFC, criado em 1977, veio reforçar e intensificar as pesquisas

neste campo de atividades e já ensejou a publicação de algumas Dissertações.

A TABELA 1 apresenta a produção científica²⁻⁹² (1969-1984) dos docentes do setor de Química Inorgânica do Departamento, no que se refere a Teses, Dissertações, trabalhos publicados ou comunicações apresentadas em Congressos, relacionadas com Compostos de Coordenação de Elementos Lantanídios, discriminando o ligante e o sal lantanídico utilizados.

Como destaque apresentamos, em seguida, a relação das Teses e Dissertações já defendidas por docentes do Setor de Química Inorgânica ou por discentes por eles orientados, sempre relacionados com Compostos de Coordenação de Lantanídios:

- "Compostos de Adição entre N,N-dimetildifenilfosfinamida e alguns Nitratos dos Elementos Lantanídicos".

Dissertação de Mestrado

Luiz Sérgio Pontes Braga

Universidade de São Paulo, 1970 - Referência 3

- "Alguns Derivados Lantanídicos do Ácido Etilenoditiodiacético".

Dissertação de Mestrado

João Aldésio Pinheiro Holanda

Universidade de São Paulo, 1972 - Referência 5

- "Estudo Espectrofotométrico dos Compostos de ítrio com Ácido Cloranílico e Aplicação de um dos Compostos Insolúveis para dosagem de oxalatos".

Dissertação de Mestrado

Letícia Tarquínio de Souza Parente

Pontifícia Universidade Católica (PUC)/RJ - Referência 6

- "Compostos de Adição entre Brometos de Ítrio e Lantanídios (III) e a 1,1,3,3-Tetrametiluréia (TMU)".

Tese de Doutorado

José Everardo Xavier de Matos

Universidade de São Paulo, 1975 - Referência 14

- "Tetrafenilboratos de Lantanídios - Hexametilfosforamida como ligante".
Dissertação de Mestrado
Sérgio Maia Melo
Universidade de São Paulo, 1975 - Referência 15

- "Compostos de Adição entre Percloratos e Nitratos de alguns Lantanídios (III) e a N-(2-piridil)acetamida".
Dissertação de Mestrado
Francisco Santos Dias
Universidade Estadual de Campinas, 1977 - Referência 23

- "Observações sobre a Coordenação de íons lantanídios (III) com 1,2-bis(metilsulfinil)etano".
Tese de Doutorado
João Aldésio Pinheiro Holanda
Universidade de São Paulo, 1978 - Referência 31

- "Parâmetros de Campo Cristalino dos Percloratos Lantanídicos com a Hexametilfosforamida".
Tese de Doutorado
Sérgio Maia Melo
Universidade de São Paulo, 1978 - Referência 32

- "Compostos de Adição entre sais dos elementos Ítrio e Lantanídios (III) e os ligantes N,N-dimetil-difenilfosfinamida e Di-fenil-fosfinamida".
Tese de Doutorado
Airton Marques da Silva
Universidade de São Paulo, 1978 - Referência 33

- "Compostos de Adição de Percloratos e Cloretos de Terras Raras com a Etilenouréia e a 1,3-Dimetiletilenouréia".
Dissertação de Mestrado
Eliéser Sales Pereira
Universidade de São Paulo, 1979 - Referência 47

- "Compostos de Alta Simetria - Uma Análise Espectroscópica".
Dissertação de Mestrado
Leonilde Maria Câmara Jatahy
Universidade Federal do Ceará, 1982 - Referência 64

- "Complexos de Íons Lantanídicos com Hexametilfosforamida-
Hexafluoroarsenato como ânion não coordenante".
Dissertação de Mestrado
Vera Lígia Montenegro de Albuquerque
Universidade Federal do Ceará, 1983 - Referência 78

- "Compostos de Adição entre Hexafluorofosfatos de Lantaní-
dios (III) e de Ítrio(III) e a N,N-Dimetilformamida (DMF)".
Tese de Doutorado
Luiz Sérgio Pontes Braga
Universidade de São Paulo, 1983 - Referência 79

- "Síntese e Caracterização de Derivados Lantanídicos do Áci-
do Benzidinoditiocarbâmico".
Dissertação de Mestrado
José Maria Barreto de Oliveira
Universidade Federal do Ceará, 1983 - Referência 82

- "Compostos de Coordenação entre os Hexafluoroarsenatos de
Terras Raras e o Difenilsulfóxido".
Dissertação de Mestrado
Alexandre Sousa Silveira
Universidade Federal do Ceará, 1983 - Referência 83

TABELA 1 - Produção científica de docentes da UFC relacionada com compostos de coordenação de elementos lantanídicos (1969 a 1984).

Ligante	Sal Lantanídico Utilizado	Referência
N,N-Dimetil-difenilfosfinamida	Nitratos	2,3,4
	Hexafluorofosfatos	20,29,33
	Brometos	21,30,33,63
Ácido Etilenodiotiodiacético	Cloretos	5,7,13
Ácido Cloranílico	Cloretos	6
N,N,N',N'-Tetrametiluréia	Brometos	8,14,16
	Hexafluoroarsenatos	41,43,49,64,70,80
	Tetrafenilborato	46
2,6-Diacetilpiridina	percloratos	9
Hexametilfosforamida	Tetrafenilboratos	10,12,15,18,46
	Percloratos	32,36
	Hexafluoroarsenatos	41,42,43,53,78
	Hexafluoroantimonatos	57,58,69
2,2'-Ditiodipiridina	Percloratos	11
1,10-Fenantrolina-N-óxido	Nitratos	17
N-(2-piridil)acetamida	Percloratos	19,22,23
	Nitratos	19,22,23

TABELA 1 (continuação)

Ligante	Sal Lantanídico Utilizado	Referência
N,N-Dimetilformamida	Hexafluorofosfato	24,39,51,79
Metil-2-piridilacetato	Percloratos	25
5,7 - Dimetil-1,8-naftiridina-2-ol	Percloratos	26
meso-1,2-bis(metilsulfinil)etano	Percloratos	27,28,31,34
rac-1,2-bis(metilsulfinil)etano	Percloratos	28,31,35,40
Difenilfosfinamida	Brometos	33,63
	Hexafluorofosfato	33
1,2-bis(etilsulfinil)etano	Percloratos	35
	Nitratos	48
2-Imidazolidinona	Cloretos	37
	Percloratos	37
	Hexafluorofosfatos	37
Dimetil-imidazolidinona	Cloretos	37
	Percloratos	37
	Hexafluorofosfato	37
Ácido-acetanilida	Percloratos	38

TABELA 1 (continuação)

Ligante	Sal Lantanídico Utilizado	Referência
Morfoliño 4-carboditióico	Cloretos	44
	Brometos	44
Ácido 4-Morfolinocarboditióico	Brometos	45
Etilenouréia	Percloratos	47
	Cloretos	47
1,3-Dimetiletilenouréia	Percloratos	47,56
	Cloretos	47
Dimetilsulfóxico	Hexafluoroarsenatos	50
	Tetrafenilborato	89
1,2 -bis(propilsulfinil)etano	Percloratos	52,92
	Hexafluorofosfatos	65,92
	Nitratos	92
4-Fenilpiridina N-óxido	Hexafluoroarsenatos	54
	Hexafluorofosfatos	76
Trifenilfosfinóxico	Hexafluoroarsenatos	55
Dimetilacetamida	hexafluoroarsenatos	59
Morfoliña	Cloretos	60

TABELA 1 (continuação)

Ligante	Sal Lantanídico Utilizado	Referência
Dimetilglioxima	Nitratos	61
Morfolina-4-carboditioato	Nitratos	62
	Perfloratos	62
N-Metil-diacetamida	Percloratos	66
Ácido Tiopolicarboxílicos	Percloratos	67,73
Ácido Benzidino ditiocarbâmico	Brometos	68,82
Metil-difenil-fosfinóxido	Hexafluoroarsenatos	71
	Hexafluorofosfatos	72
Ácido Tris-(hidroximetil)aminometano-ditiocarbâmico	Brometo	74
Piridina N-óxido	Hexafluoroarsenatos	77
Difenilsulfóxido	Hexafluoroarsenato	81,83
Trimetilfosfato	Hexafluorofosfato	84
N-Butilsulfóxido	Hexafluorofosfato	85
Trifenóxifosfinóxido	Hexafluorofosfato	86

TABELA 1 (continuação)

Ligante	Sal Lantanídico Utilizado	Referência
Dietilditiocarbamato de dietilamônio	Cloretos	87
	Percloratos	87
Tripiperidinofosfinóxido	Hexafluorofosfato	87
Isoniazida	Percloratos	90
Tetrametilenosulfóxido	Hexafluoroarsenatos	91

1.2 - Dissulfóxidos como ligante

O estudo relacionado aos dissulfóxidos apresenta aspectos interessantes: os mesmos podem atuar como ligantes bidentados, tornando anéis quelantes quando da formação de complexos e, por apresentarem dois centros quirais devido a presença de dois grupos S=O, podem existir em duas diferentes formas diastereoisoméricas: forma meso e forma d,l (ou racêmica). Detalhes dos aspectos isoméricos, bem como das técnicas de identificação e diferenciação de β e γ -dissulfóxidos, serão abordados no próximo item.

Comparado aos monossulfóxidos, ainda é pequeno o número de trabalhos registrados na literatura que envolvem o estudo com dissulfóxidos e este número é ainda mais reduzido quando se trata de síntese e caracterização de compostos de coordenação em que o ligante é um dissulfóxido. A TABELA 2 nos apresenta os compostos de coordenação estudados, até o momento, entre íons metálicos e γ -dissulfóxidos.

A investigação sobre a coordenação de íons lantanídeos utilizando dissulfóxidos como ligante é o título de um projeto de pesquisa em execução, desde 1980, no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, sob a coordenação do Prof. João Aldésio Pinheiro Holanda. Este projeto objetiva o estudo da interação dos γ -dissulfóxidos simétricos de fórmula geral $R-S(O)-(CH_2)_2-S(O)-R$ com íons lantanídicos, quando da formação de complexos. Desse modo, além de evidenciar a coordenação do ligante, o mesmo propicia uma interessante comparação, pela oportunidade de utilização de ligantes com diferentes valores de R (radicais alquila ou arila) bem como dá ensejo de verificar a influência do ânion, oriundo do sal lantanídico de partida, na formação do complexo.

Deve-se a HULL e BARGAR⁹³ o método utilizado para produção de sulfóxidos, a partir de sulfetos, utilizando o dimetilsulfóxido (Me_2SO) como agente oxidante e HCl como catalisador. Este método tem vantagens sobre os outros méto-

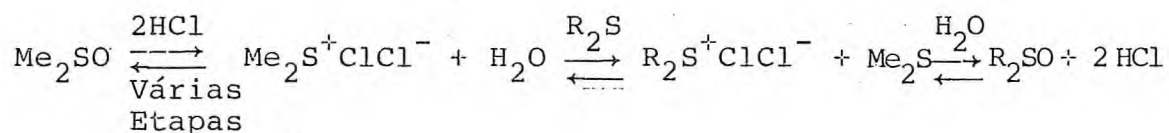
dos de oxidação (método peroxo e método periodato) pelos seguintes aspectos:

1) Por serem reagentes mais baratos;

2) Pela ausência de super-oxidação, que é inevitável com agentes oxidantes convencionais e que implica no aparecimento de bandas de absorção do grupo sulfona nos espectros infravermelho;

3) Pela relativa simplicidade em isolar e purificar o produto resultante da reação de oxidação;

Segundo os autores⁹³, a provável reação de transferência do oxigênio com dimetilsulfóxido é a seguinte:



Os dissulfóxidos de nosso estudo foram preparados por este método.

TABELA 2 - Compostos de Coordenação com γ -dissulfóxidos

Ligante	Fórmula Geral	Metal	Referência
1,2-bis(metilsulfinil)etano (<u>meso</u> -bmse)	$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{L}$	$\text{Ln}=\text{La}, \text{Lu}, \text{Y}$	31
1,2-bis(metilsulfinil)etano (<u>rac</u> -bmse)	$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{L}$	$\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Y}$	31
1,2-bis(metilsulfinil)etano (<u>meso</u> -bmse)	$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{L}$	$\text{Ln}=\text{La}$	94
1,2-bis(metilsulfinil)etano (<u>rac</u> -bmse)	$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{L}$	$\text{Ln}=\text{La}$	94
1,2-bis(metilsulfinil)etano (<u>bmse</u>)	$\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{L}$	$\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cd}$	95
1,2-bis(metilsulfinil)etano (<u>bmse</u>)	$\text{MCl}_2 \cdot \text{L}$	$\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$	95
	$\text{MCl}_2 \cdot \text{L}$	$\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$	96
	$\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{L}$	$\text{M}=\text{Mn}$	
	$\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}$	$\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$	
	$\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{L}$	$\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$	
1,2-bis(metilsulfinil)etano (<u>meso</u> -bmse)	$\text{MCl}_2 \cdot \text{L}$	$\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$	97
	$\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{L}$	$\text{M}=\text{Pd}$	
	$\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{L}$	$\text{M}=\text{Pt}$	

TABELA 2 (continuação)

Ligante	Fórmula Geral	Metal	Referência
1,2-bis(metilsulfinil)etano (<u>rac</u> -bmse)	$MCl_2 \cdot L$ $M(BF_4)_2 \cdot L$ $M(ClO_4)_2 \cdot L$	M=Pd, Pt M=Pd M=Pt	97
1,2-bis(etilsulfinil)etano (bese)	$Ln(ClO_4)_3 \cdot 4L$	Ln=Nd, Eu, Er	35
1,2-bis(etilsulfinil)etano (bese)	$Ln(NO_3)_3 \cdot 2L$	Ln=Pr, Nd, Sm, Tb, Yb, Y	48
1,2-bis(etilsulfinil)etano (meso-bese)	$Ln(ClO_4)_3 \cdot 4L$	Ln=La	94
1,2-bis(etilsulfinil)etano (rac-bese)	$Ln(ClO_4)_3 \cdot 4L$	Ln=La	94
1,2-bis(etilsulfinil)etano (bese)	$M(NO_3)_2 \cdot L$ $M(NO_3)_2 \cdot 2L$	M=Cu M=Ni	98 98
1,2-bis(etilsulfinil)etano (bese)	$MCl_2 \cdot L$	M=Pt	99
1,2-bis(etilsulfinil)etano (bese)	$MBr_2 \cdot L$ $M(ClO_4)_2 \cdot 3L$	M=Pt M=Mn, Co, Ni, Zn	99 100
1,2-bis(propilsulfinil)etano (meso-bpse)	$M(ClO_4)_3 \cdot 2L$ $Ln(ClO_4)_3 \cdot 4L$	M=Cu Ln=La	100 94

TABELA 2 (continuação)

Ligante	Fórmula Geral	Metal	Referência
1,2-bis(propilsulfinil)etano (rac-bpse)	$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{L}$	$\text{Ln}=\text{La}$	94
1,2-bis(propilsulfinil)etano (rac-bpse)	$(\text{Ph}_3(\text{Cl})\text{Sn})_2 \cdot \text{L}$	-	101
1,2-bis(t-butilsulfinil)etano (meso-btbse)	$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{L}$	$\text{Ln}=\text{La}$	94
1,2-bis(t-butilsulfinil)etano) (rac-btbse)	$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{L}$	$\text{Ln}=\text{La}$	94
1,2-bis(fenilsulfinil)etano (meso-bfse)	$\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{L}$ $\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{L}$	$\text{M}=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ $\text{M}=\text{Cu}$	102
1,2-bis(fenilsulfinil)etano (rac-bfse)	$\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{L}$ $\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{L}$	$\text{M}=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$ $\text{M}=\text{Cu}$	102
1,2-bis(fenilsulfinil)etano (meso-bfse)	$\text{MClO}_4)_2 \cdot 3\text{L}$ $\text{MCl}_2 \cdot \text{L}$	$\text{M}=\text{Cu, Ni, Co}$ $\text{M}=\text{Pt}$	103
1,2-bis(fenilsulfinil)etano	$\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{L}$ $\text{MCl}_2 \cdot \text{L}$	$\text{M}=\text{Cu, Ni, Co}$ $\text{M}=\text{Pt}$	103
1,2-bis(fenilsulfinil)etano (meso-bfse)	$\text{MCl}_2 \cdot \text{L}$	$\text{M}=\text{Pt}$	104

TABELA 2 (continuação)

Ligante	Fórmula Geral	Metal	Referência
1,2-bis(fenilsulfinil)etano (rac-bfse)	$MCl_2 \cdot L$	M=Pt	105
1,2-bis(fenilsulfinil)etano (meso-bfse)	$(Ph(Cl)Sn) \cdot L$	-	101
1,2-bis(fenilsulfinil)etano (rac-bfse)	$Ph(Cl)Sn \cdot L$	-	101

1.3 - Isomeria dos dissulfóxidos

Os arranjos estereoquímicos correspondentes a uma dada fórmula plano-estrutural podem diferir, dando origem à isomeria denominada estereoisomeria. Assim, os estereoisômeros são isômeros que diferem uns dos outros apenas pela maneira como os átomos se dispõem no espaço. Os estereoisômeros têm diferentes configurações (arranjo tridimensional de átomos ou grupos de átomos em uma molécula) e se dividem em dois grupos: os enantiômeros e os diastereoisômeros.

Enantiômeros são isômeros que são a imagem um do outro num espelho plano (imagem especular não-sobreponível), também chamados enantiomorfos ou antípodas ópticas. Esta última denominação se deve ao fato de cada enantiômero ser uma substância opticamente ativa, isto é, uma substância capaz de girar o plano de polarização da luz. Os enantiômeros ocorrem aos pares - a substância destrógira (desvia a luz do plano polarizado para direita) (+) e levógiro (desvia para esquerda) (-).

A condição básica para a molécula ser opticamente ativa é que seja dissimétrica, que se caracteriza pela ausência dos elementos de simetria σ , i e S_n . O termo quiral vem sendo usado para designar a propriedade geral das moléculas opticamente ativas. Assim, moléculas quirais ou quirálicas são aquelas que não se superpõem com as respectivas imagens especulares.

Misturas de quantidades iguais de dois enantiômeros são opticamente inativas e denominam-se misturas racêmicas, designadas pelo símbolo (\pm) ou d,l ou rac .

Os enantiômeros possuem propriedades físicas e químicas idênticas, exceto em dois casos¹⁰⁶: 1) giram o plano de polarização da luz de um determinado α , em direções opostas, porém em mesma extensão; 2) interagem diferentemente com um terceiro composto opticamente ativo.

Os estereoisômeros que não são imagem um do outro, num espelho plano são denominados diastereoisômeros. Dois

diastereoisômeros diferem entre si pelas propriedades físicas diferentes, porém apresentam propriedades químicas semelhantes, exceto nas reações estereoquímicas específicas.

É costume utilizar o alfabeto grego para indicar a posição de um grupo, em relação ao outro, na cadeia da molécula. Assim, os 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 os γ -dissulfóxidos apresentam diastereoisomeria. Estas formas foram designadas arbitrariamente, por BENNETT e colaboradores¹⁰⁷⁻⁹, de forma α (de maior ponto de fusão) e forma β (de menor ponto de fusão).

As técnicas utilizadas para elucidação de substâncias opticamente ativas, podem ser agrupadas em: 1) as que partem da mistura racêmica e aproveitam a diferença de comportamento dos enantiômeros, frente a outra espécie opticamente ativa, para efetuar a separação dos mesmos ou para destruir preferencialmente um deles; 2) as que envolvem reações de sínteses estereoespecíficas, nas quais um dos enantiômeros se forma predominantemente; 3) técnicas de difração de Raios X por monocristais.

Vários dissulfóxidos opticamente ativos foram obtidos utilizando essas técnicas¹¹⁰⁻¹¹⁵. Os resultados observados levaram a concluir¹⁰⁶, que no caso dos β -dissulfóxidos o diastereoisômero de maior ponto de fusão (a forma α) é o racemado (FIGURA 1), enquanto no caso dos γ -dissulfóxidos a situação se inverte, isto é, a forma de maior ponto de fusão (forma α) é a meso (FIGURA 2).

Outras técnicas que podem fornecer informações sobre a estrutura desses compostos são a Ressonância Magnética Nuclear Protônica e a espectroscopia vibracional.

Várias foram as publicações de espectros de RMN^1H de dissulfóxidos^{112,114,116-119}. O maior interesse nesse estudo se concentrava na verificação da influência dos dois centros quirais sobre o comportamento dos prótons metilênicos e na possibilidade eventual de identificação das formas diastereoisoméricas com base nos sinais gerados por estes

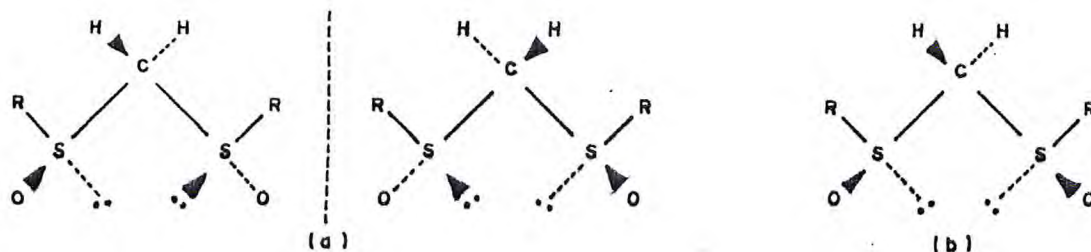


FIGURA 1 - Estereoisômeros dos β -dissulfóxidos: (a) par enantiomérico (forma com maior ponto de fusão ou forma α) e (b) diastereoisômero meso (forma β).

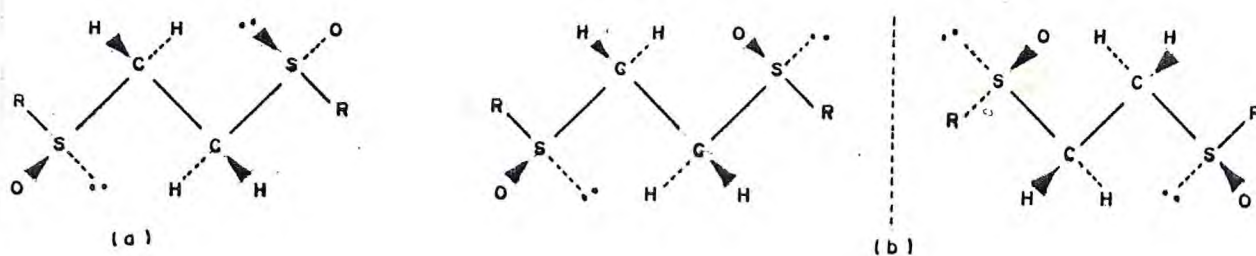
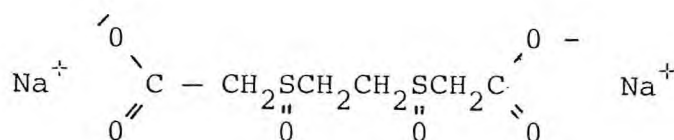


FIGURA 2 - Estereoisômeros dos γ -dissulfóxidos: (a) diastereoisômero meso (forma α ou de maior ponto de fusão); (b) par enantiomérico (forma β).

prótons. OSÓRIO e VANIN¹⁰⁶, no trabalho de revisão sobre a identificação dos diastereoisômeros dos β e γ -dissulfóxidos, concluíram que a identificação dos diastereoisômeros por RMN¹H só pode ser feita com segurança no caso dos β -dissulfóxidos.

HOLANDA³¹, ao analisar o espectro de infravermelho para 1,2-bis(metilsulfinil)etano, verificou um maior número de bandas na forma racêmica do ligante, em relação a forma meso, como também diferença significativa na posição das mesmas. Isso também foi verificado nos espectros infravermelho dos diastereoisômeros do sal dissódico do ácido etilenobis(sulfinilacético)¹²⁰.



1.4 - O dissulfóxido 1,2-bis(propilsulfinil)etano

Refere-se o presente trabalho à investigação dos compostos de coordenação formados pela interação de íons lantanídios (III) na forma de nitratos, percloratos e hexafluorofosfatos, com o dissulfóxido de fórmula geral $\text{R-S(O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S(O)-R}$ em que R é o grupo n-propil e é denominado de 1,2-bis(propilsulfinil)etano e abreviado por bpse.

A literatura cita poucos trabalhos que envolvam o estudo com este dissulfóxido^{93,94,101,121}: sua síntese, obtida por HULL e BARGAR⁹³ a partir da oxidação do respectivo dissulfeto com dimetilsulfóxido, catalisado por HCl; o complexo $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{L}$ (L = meso-bpse e rac-bpse), obtido por ZIPP e ZIPP⁹⁴ e o complexo $(\text{Ph}_2\text{SnCl})_2$ rac-bpse, preparado por FILGUEIRAS e colaboradores¹⁰¹. Em comunicação apresentada em 1982, FILGUEIRAS e colaboradores¹²¹ mencionam a preparação e

caracterização de 16 complexos formados pelo ligante rac-1,2-bis(propilsulfinil)etano e íons di-tri- e tetravalentes de metais de transição do 4º período, variando do titânio ao zinco, a partir de nitratos, percloratos, cloretos e sulfatos correspondentes. Infelizmente esta comunicação não apresenta maiores esclarecimentos sobre as propriedades dos compostos obtidos e nem explicita suas fórmulas.

HULL e BARGAR⁹³ e ZIPP e ZIPP⁹⁴ registram, em seus trabalhos, a obtenção das duas formas diastereoisoméricas do 1,2-bis(propilsulfinil)etano, com os seguintes pontos de fusão: forma meso (161-162,5°C⁹³ e 158-159°C⁹⁴) e forma d,l (111-112°C⁹³ e 115-117°C⁹⁴). FILGUEIRAS e colaboradores¹⁰¹ só conseguiram isolar a forma de maior ponto de fusão (166-169°C) que eles atribuem como sendo o racemato. Tal como estes últimos autores, neste trabalho só conseguimos obter o ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano em uma única forma diastereoisômera (p.f.=163,8-164,7°C), embora se tenha utilizado o mesmo sistema de solventes descrito por HULL e BARGAR⁹³, ou seja, benzeno:hexano 3:2 V/V e benzeno:hexano 1:2 V/V.

Na interação do ligante com os íons lantanídicos, quando da formação dos complexos, utilizou-se nitratos, percloratos e hexafluorofosfatos como reagentes de partida, por possuírem diferentes tendências à coordenação e por favorecerem uma boa correlação de propriedades. Para tais propósitos, foram realizados alguns estudos nos complexos formados, visando esclarecer algumas absorções na região do infravermelho, verificar a condutância eletrolítica molar, estudar os espectros de ressonância nuclear magnética protônica, entre outros. Estas medidas podem ser comparadas com aquelas obtidas para outros complexos formados, derivados de γ -disulfóxidos, tais como o 1,2-bis(metilsulfinil)etano^{28,31} ou 1,2-bis(etilsulfinil)etano^{35,48}.

Com este estudo pretende-se dar uma contribuição à investigação sistemática dos compostos de coordenação dos lantanídios, em desenvolvimento no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, cooperando com o progresso da Química de Coordenação de Lantanídios.

Resultados preliminares deste trabalho já foram apresentados em reuniões científicas^{55,65,92}.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes e solventes utilizados

- 1,2-bis(propiltio)etano (ou 4,7 ditiadecano)
Procedência: K & K Laboratories, Inc.
- Dimetilsulfóxido P.A.
Procedência: Merck
- Ácido Clorídrico P.A.
Procedência: Merck
- Óxidos de lantanídios
Procedência: Ventron Corporation (Alfa Products)
99,9% de pureza
- Nitratos hidratados de lantanídios
Procedência: K & K Laboratories, Inc.
- Ácido perclórico, P.A.
Procedência: Carlo Erba
- Hexafluorofosfato de amônio
Procedência: Aldrich Chemical Company, Inc.
- Acetonitrila
Procedência: Merck
- Nitrometano
Procedência: Merck

- Benzeno
Procedência: Merck

- Hexano
Procedência: Merck

- Álcool etílico
Procedência: Merck

- Acetona
Procedência: Merck

- Tetracloroeto de carbono
Procedência: Merck

- Nitrobenzeno
Procedência: Merck

- N,N - Dimetil-formamida
Procedência: Merck

- Tetrahidrofurano
Procedência: Merck

- Acetato de etila
Procedência: Reagen

- Clorofórmio
Procedência: Merck

- Álcool metílico
Procedência: Merck

- Éter etílico
Procedência: Merck

2.2 - Purificação de solventes

2.2.1 - Acetonitrila

Utilizado em medidas de condutância, testes de solubilidade e recristalização de uma das frações do ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano.

Foi purificado segundo procedimento descrito por MORITA e ASSUMPÇÃO¹²²: adiciona-se P_2O_5 na acetonitrila e destila-se repetidas vezes até o P_2O_5 ficar incolor. Em seguida, para eliminar os traços de P_2O_5 , adiciona-se carbonato de potássio e destila-se. Destila-se, então, mais uma vez sem adicionar nada. Acetonitrila assim obtida apresentou condutividade de $1,2 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A fração recolhida foi destilada à temperatura de 81°C e a pressão atmosférica.

2.2.2 - Nitrometano

Apesar da pureza nominal de 98%, foi necessário fazer uma purificação para garantir melhores resultados nas medidas de condutância.

Inicialmente, utilizou-se peneira molecular 13 X, que foi previamente colocada em uma mufla durante toda noite, temperatura de 250°C . Após esse tempo, foi se reduzindo a temperatura gradativamente (para evitar que a peneira molecular se fragmentasse). À peneira molecular previamente seca, foi colocada em uma coluna e se fez passar por ela o nitrometano.

Procedeu-se a destilação a vácuo com aquecimento. A fração recolhida à temperatura de 40°C foi guardada num frasco previamente seco, em condições ambiente e apresentou condutividade de $4,2 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

2.3 - Sínteses realizadas

2.3.1 - Preparação do 1,2-bis(propilsulfinil)etano(bpse)

O ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano, que de agora em diante será representado por bpse, foi preparado pela oxidação do dissulfeto 1,2-bis(propiltio)etano (ou 4,7 ditiadecano), com dimetilsulfóxido e catalisado por HCl, segundo o método descrito por HULL e BARGAR⁹³, abaixo:

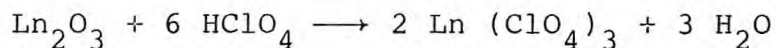
Em um erlenmeyer foi colocada uma mistura de 20g (0,11 mol) do 1,2-bis(propiltio)etano, 26,8 ml (0,37 mol) de dimetilsulfóxido, 0,54 ml (6,5mmol) de HCl 12 M e algumas pedras de ebulição. Deixou-se em banho-maria por aproximadamente 15 horas, produzindo um sólido de coloração amarelada. Após esfriar, a mistura foi filtrada a vácuo, utilizando um funil de placa sinterizada. O sólido bruto resultante, de cor amarelada, foi lavado com algumas porções de benzeno. Após sucessivas recristalizações em etanol, benzeno e mistura 1:2 e 3:2 de benzeno:hexano v/v, isolou-se várias frações, todas elas com ponto de fusão alto, indicativo da forma diastereoisomérica meso.

Na preparação dos complexos, utilizou-se a fração com o ponto de fusão 163,8-164,7°C, obtida em quantidade de aproximadamente 9,0 gramas.

2.3.2 - Preparação dos percloratos hidratados de lantanídeos

Obteve-se estes compostos a partir dos respectivos óxidos de lantanídeos e ácido perclórico e foram preparados de acordo com o procedimento descrito por HOLANDA³¹, a seguir: a uma solução diluída de ácido perclórico (1:1), aquecida em banho-maria, adicionou-se aos poucos o óxido de

lantânido de composição Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Tm}$ e Lu) ou Pr_6O_{11} , de modo a se atingir pH entre 4-5 (controlado por meio de papel indicador universal), de acordo com a expressão abaixo:



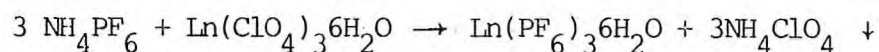
Nos elementos mais pesados da série, a dissolução foi mais demorada e teve-se que manter o sistema com excesso de óxido por algumas horas para atingir pH desejado. No óxido de praseodímio, foi necessário adicionar algumas gotas de solução de peróxido de hidrogênio para efetuar sua dissolução. As soluções assim obtidas foram filtradas e evaporadas em banho-maria e a secagem completada em dessecador a vácuo sobre P_2O_5 .

2.3.3 - Nitratos hidratados de lantanídios

Utilizou-se os nitratos hidratados de lantanídios ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$), procedência K & K Laboratories, sem prévia purificação.

2.3.4 - Preparação dos hexafluorofosfatos hidratados de lantanídios

Os sais de hexafluorofosfato de neodímio e európio foram obtidos reagindo-se os respectivos percloratos, solubilizados em etanol, com uma solução etanólica de hexafluorofosfato de amônio, de acordo com a equação a seguir:



O precipitado NH_4ClO_4 foi isolado por filtração simples, e a solução foi reservada e utilizada em seguida no item 2.3.5.

2.3.5 - Síntese dos complexos obtidos da interação entre percloratos de lantanídeos com o ligante 1,2-bis(propil-sulfinil)etano

Preparam-se estes complexos dissolvendo-se 2 mmoles do ligante bpse em cerca de 12 ml de etanol, a uma temperatura de aproximadamente 50°C, adicionando-se a esta solução 0,5 mmoles do perclorato de lantanídeo dissolvido em 2,0 ml de etanol. Houve imediata formação de um sólido, que foi completada mantendo o sistema em geladeira por aproximadamente 48 horas.

Filtrou-se a vácuo, lavou-se com porções de etanol gelado, colocou-se em dessecador a vácuo na presença de P_2O_5 .

Estes complexos passaram ainda por uma secagem em pistola¹²³ (aparelho de secagem a vácuo de Abderhalden), aquecida com vapor de etanol, sobre P_2O_5 , por duas horas. Obteve-se, assim, os derivados de lantânio, praseodímio, neodímio, európio, gadolínio, hólmio, túlio e lutécio.

2.3.6 - Síntese dos complexos obtidos da interação entre nitratos de lantanídeos com o ligante 1,2-bis(propil-sulfinil)etano

A preparação destes complexos obedeceu ao procedimento do item anterior, utilizando-se sempre as mesmas proporções ligante: íon metálico, isto é, 4L:1Ln.

À solução etanólica contendo o bpse adicionou-se a solução etanólica do nitrato de lantanídeo. A precipitação foi imediata e completada a baixa temperatura (geladeira). O sólido foi separado por filtração, em funil de placa porosa, lavado com porções de etanol gelado e colocado em dessecador a vácuo sobre P_2O_5 .

Todos os complexos passaram ainda por secagem em pistola de Abderhalden, aquecida com vapor de etanol sobre P_2O_5 , por duas horas. Obteve-se, assim, os derivados de lantânio, praseodímio, neodímio, európio, térbio, érbio e itérbio.

2.3.7 - Síntese dos complexos obtidos da interação entre hexafluorofosfatos de lantanídeos com o ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano

À solução recém preparada (item 2.3.4) do sal $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adicionou-se o bpse solubilizado em etanol (conservando as proporções anteriores) havendo imediata precipitação de um pó muito fino. Manteve-se ainda em geladeira para completar a precipitação. Filtrou-se a vácuo, lavou-se com porções de etanol gelado, colocou-se em dessecador a vácuo sobre P_2O_5 .

Os complexos obtidos passaram ainda por secagem em pistola de Abderhalden por duas horas. Obteve-se, assim, os derivados de neodímio e európio.

2.4 - Métodos Analíticos

2.4.1 - Determinação do teor dos íons lantanídeos

O teor dos íons lantanídeos (III) dos compostos obtidos foi determinado através de complexometria por EDTA (0,01M) de acordo com o seguinte procedimento¹²⁴: pesou-se de 10-20mg do complexo, dissolveu-se em aproximadamente 20ml de água destilada, adicionou-se 2ml de solução tamponada ácido acético-acetato (pH=5,8) e uma gota de alaranjado de ortoxilenol (0,1%) como indicador.

2.4.2 - Análise elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio)

O teor de carbono, hidrogênio e, quando necessário, de nitrogênio foi determinado em parte no "Centre National de La Recherche Scientifique - Service Central D'analyse

Vernaison" - França e parte no laboratório de Microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

2.4.3 - Medidas dos intervalos de fusão

Os intervalos de fusão foram observados no aparelho "Mettler F.P.5" digital, com precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$, graduado até 300°C , com 5 velocidades de aquecimento e acoplado a microscópio Jena 115.781

As amostras foram colocadas entre lâminas de vidro e aquecidas em velocidade lenta, até total fusão.

2.4.4 - Testes de solubilidade

Os testes de solubilidade foram efetuados em alguns solventes usuais, usando-se aproximadamente 5 mg de composto e 2 ml de solvente.

Tentou-se a dissolução, inicialmente, à temperatura ambiente e em seguida com aquecimento em banho-maria.

2.4.5 - Medidas de condutância

Medidas de condutância foram realizadas através de um condutômetro de marca WISS-TECHN; WERKSTATEN, utilizando uma cela com uma constante K_c igual a $0,628\text{ cm}^{-1}$.

A constante da cela foi determinada a partir de medidas efetuadas em soluções aquosas de cloreto de potássio, previamente seco em mufla a vácuo a concentrações milimolares¹²⁵, mantendo a temperatura aproximadamente estável ($25\pm 0,1^{\circ}\text{C}$), com utilização de um banho termostaticado Frigomix e termostato Termomix 1480. Usou-se como solventes a acetonitrila e o nitrometano.

2.4.6 - Espectros de ressonância magnética nuclear protônica

Os espectros foram obtidos através do espectrômetro Varian modelo EM-360, para operações a 60 MHz, utilizando-se CDCl_3 e $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ como solventes e TMS como padrão interno.

2.4.7 - Espectros de absorção na região do infravermelho

Os espectros vibracionais dos complexos e do ligante foram obtidos nos espectrofotômetros Perkin Elmer modelo 1320 (na região $4000-600\text{cm}^{-1}$) do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará e modelo 180 (faixa de $600-180\text{cm}^{-1}$) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Para a varredura dos espectros na região $4000-600\text{cm}^{-1}$ utilizou-se a técnica de pastilha de brometo de potássio ou emulsão de nujol, utilizando-se janelas de NaCl. Para a região de $600-180\text{cm}^{-1}$ as amostras foram preparadas em emulsão de nujol e empregando-se plaquetas de iodeto de cé-sio.

2.4.8 - Espectros Raman

Foram realizados no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará num LASER OF ARGON-SPECTRA-PHYSICS sendo usadas linhas 4880Å e 5145Å . O sistema de detecção consta de um monocromador duplo Spex modelo 1401 acoplado a uma foto-multiplicadora RCA C31034-RF resfriada a -25°C ; um eletrômetro da Keithley Instruments; e um registrador AHP Modelo 7100BM STRIP CHART RECORDER, da Hewlett-Packard. Utilizou-se um sistema de refrigeração Duplex de ciclo fechado, Modelo CSA-202 da "Air Products and Chemicals". A temperatura foi medida por um termopar Cromet Vs ouro - 0,07 ferro.

2.4.9 - Curvas termogravimétricas

A análise termogravimétrica de alguns complexos obtidos foi realizada numa termobalança Perkin Elmer T.GS-1, no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) sob atmosfera de nitrogênio.

A massa das amostras oscilou de 0,741 a 0,958mg. A velocidade de aquecimento foi de 10°C/min.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 - Aspectos gerais do ligante e dos complexos

O ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano apresenta-se como um sólido branco, de aparência cristalina, com um forte odor desagradável.

Sugere-se precaução quando de seu manuseio, devido causar absorção através da pele, ocasionando sintomas desconfortáveis, e por se desconhecer a amplitude da toxidez causada pelo mesmo.

Obteve-se compostos de coordenação entre hexafluorofosfatos, percloratos e nitratos de lantanídeos com o ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano em sua forma de maior ponto de fusão⁹³ (forma meso). Estes compostos apresentam-se com aparência de um pó muito fino. Os rendimentos nas preparações dos complexos, de um modo geral, foram razoáveis (acima de 50%).

Comparando os aspectos físicos dos complexos contendo nitratos, percloratos e hexafluorofosfatos, observa-se que eles conservam as colorações características dos íons lantanídeos (III) hidratados, porém com menos intensidade como é o caso dos derivados de neodímio.

3.2 - Resultados analíticos

Os resultados analíticos, provenientes de determinações do teor de metal, carbono, hidrogênio e nitrogênio, para os complexos, estão apresentados na TABELA 3 e mostram-se concordantes com as seguintes formulações:

$\text{Ln}(\text{PF}_6)_3$ 4 bpse, Ln = Nd e Eu

$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ 4 bpse, Ln = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Ho, Tm, Lu

$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 2 bpse, Ln = La, Pr, Nd, Eu, Tb, Er, Yb

As percentagens teóricas da TABELA 3 foram calculadas com base na estequiometria proposta e mostram-se satisfatórias e perfeitamente aceitáveis dentro de um limite de erro permitido.

3.3 - Intervalos de decomposição

Os intervalos de decomposição são apresentados na TABELA 4. Os compostos obtidos, de um modo geral, quando submetidos ao processo de aquecimento, liberavam um odor desagradável e adquiriam coloração escura.

É necessário fazer algumas observações para esclarecer se para cada complexo ocorre realmente fusão ou decomposição. A reprodução do intervalo de fusão, para uma mesma amostra, não foi observada, o que pode ser indicativo de uma decomposição.

3.4 - Solubilidade

Foram feitos testes qualitativos da solubilidade dos complexos obtidos, a frio e a quente, para alguns solventes usuais. Obteve-se o seguinte comportamento:

Solúveis - acetonitrila, acetona, nitrometano, N,N-dimetilformamida, metanol e água.

Pouco solúveis - etanol.

Insolúveis - benzeno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, éter, acetado de etila, ciclohexano, nitrobenzeno e tetrahidrofurano.

3.5 - Medidas de condutância

Com a finalidade de investigar se os ânions presentes nos complexos estavam ou não coordenados aos íons lantânídios contidos em solução, foram efetuadas medidas de condutância.

A escolha do solvente para a realização de tais medidas, depende de condições relevantes, como constante dielétrica, viscosidade, condutividade específica, facilidade de purificação, capacidade doadora frente aos íons metálicos e solubilidade.

Com exceção de complexos de ligantes inorgânicos, o uso da água como solvente para condutância é freqüentemente inconveniente devido a problemas de hidrólise, ou é impraticável quando se tratar de insolubilidade. Com isso o uso da água como solvente tem diminuído e o uso de solvente orgânicos aumentando rapidamente.

GEARY¹²⁶, em extenso trabalho de revisão, disserta sobre o uso de medidas de condutância em solventes não aquosos para a caracterização de compostos de coordenação e enumera critérios de escolha de solventes para a realização dessas medidas. Seguindo os critérios estabelecidos por este pesquisador, os melhores solventes seriam aqueles que tivessem baixa viscosidade, constante dielétrica alta e capacidade doadora baixa, frente aos íons metálicos. Em termos qualitativos, acetonitrila, nitrometano e metanol satisfariam tais critérios com vantagens. Nitrobenzeno e dimetilsulfóxido, também de constante dielétrica elevada, tem a desvantagem de possuir alta viscosidade. A TABELA 5, apresenta algumas importantes constantes físicas dos solventes não aquosos utilizados em medidas de condutância.

TABELA 3 - Resultados analíticos dos complexos obtidos

Complexos	%Ln		%C		%H		%N	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
Nd(PF ₆) ₃ 4bpse	10,15	10,43	27,03	27,20	5,07	5,04	-	-
Eu(PF ₆) ₃ 4bpse	10,64	10,92	26,89	27,19	5,04	5,09	-	-
La(ClO ₄) ₃ 4bpse	10,83	11,00	30,03	29,20	5,63	5,24	-	-
Pr(ClO ₄) ₃ 4bpse	11,00	11,13	29,98	29,37	5,62	5,64	-	-
Nd(ClO ₄) ₃ 4bpse	11,23	11,12	29,91	28,99	5,61	5,46	-	-
Eu(ClO ₄) ₃ 4bpse	11,76	12,01	29,73	29,43	5,57	5,53	-	-
Gd(ClO ₄) ₃ 4bpse	12,12	12,31	29,61	28,73	5,55	5,52	-	-
Ho(ClO ₄) ₃ 4bpse	12,64	12,66	29,43	29,96	5,52	5,67	-	-
Tm(ClO ₄) ₃ 4bpse	12,91	12,97	29,34	29,24	5,50	5,60	-	-
Lu(ClO ₄) ₃ 4bpse	13,30	13,38	29,21	29,25	5,48	5,51	-	-
La(NO ₃) ₃ 2bpse	18,63	18,94	25,75	26,08	4,83	4,85	5,63	5,52
Pr(NO ₃) ₃ 2bpse	18,85	19,05	25,68	26,94	4,82	4,95	5,62	5,14
Nd(NO ₃) ₃ 2bpse	19,20	19,43	25,56	24,98	4,79	4,59	5,59	5,69
Eu(NO ₃) ₃ 2bpse	20,03	19,89	25,31	24,63	4,74	4,60	5,53	5,74
Tb(NO ₃) ₃ 2bpse	20,76	20,49	25,09	25,10	4,70	4,72	5,48	5,31
Er(NO ₃) ₃ 2bpse	21,61	22,06	24,81	23,81	4,65	4,60	5,43	5,44
Yb(NO ₃) ₃ 2bpse	22,19	22,63	24,63	23,39	4,62	4,35	5,39	5,15
bpse	-	-	45,64	45,78	8,56	8,60	-	-

TABELA 4 - Intervalos de decomposição dos complexos obtidos

Composto	Intervalo de Fusão (°C)
Nd(PF ₆) ₃ 4bpse	148,0 - 149,5
Eu(PF ₆) ₃ 4bpse	141,6 - 142,8
La(ClO ₄) ₃ 4bpse	172,2 - 174,0
Pr(ClO ₄) ₃ 4bpse	173,0 - 174,7
Nd(ClO ₄) ₃ 4bpse	180,6 - 182,2
Eu(ClO ₄) ₃ 4bpse	164,7 - 167,2
Gd(ClO ₄) ₃ 4bpse	163,8 - 166,0
Ho(ClO ₄) ₃ 4bpse	144,0 - 146,7
Tm(ClO ₄) ₃ 4bpse	129,7 - 131,8
Lu(ClO ₄) ₃ 4bpse	149,6 - 157,2
La(NO ₃) ₃ 2bpse	159,1 - 160,2
Pr(NO ₃) ₃ 2bpse	165,2 - 167,5
Nd(NO ₃) ₃ 2bpse	175,1 - 176,6
Eu(NO ₃) ₃ 2bpse	161,7 - 162,8
Tb(NO ₃) ₃ 2bpse	190,6 - 193,2
Er(NO ₃) ₃ 2bpse	196,2 - 197,2
Yb(NO ₃) ₃ 2bpse	187,2 - 191,0

TABELA 5 - Constantes físicas de alguns solventes não aquosos, utilizados em medidas de condutância¹²⁶

Solvente	Constante dielétrica (25°C)	Viscosidade (g ⁻¹ .seg ⁻¹)	Condutividade específica (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
Acetonitrila	36,2	0,325 ^c	5,9x10 ⁻⁸
Nitrometano	35,9	0,595 ^c	6,56x10 ⁻⁷
Metanol	32,6	0,545 ^b	1,5x10 ⁻⁹
Nitrobenzeno	34,8	1,634 ^c	9,1x15 ⁻⁷
Dimetilsulfóxido	46,6	1,960 ^b	3,0x10 ⁻⁸

b = 25°C; c = 30°C.

O solventes escolhidos para medidas de condutância neste trabalho, foram acetonitrila e nitrometano. A TABELA 6 apresenta os valores das condutâncias molares em acetonitrila e nitrometano para os compostos de fórmula geral Ln(NO₃)₃ 2bpse, enquanto na TABELA 7 são apresentados estes mesmos valores para os complexos de fórmula geral Ln(ClO₄)₃ 4bpse e Ln(PF₆)₃ 4bpse.

As medidas de condutância molares em nitrometano foram utilizadas apenas para dois elementos representativos de cada série de composto, com objetivo de ratificar os dados obtidos em acetonitrila na determinação das espécies existentes em solução, não servindo para fins comparativos desde que se trata de pequena representação.

A condutância observada pode ser resultado das distribuições de diversos fatores, o que prejudicaria a identificação da espécie presente.

Para se determinar o tipo de eletrólito que está presente nas soluções em estudo, valores obtidos nestas medidas foram comparados com aqueles compilados por GEARY¹²⁶. A TABELA

TABELA 6 - Valores da condutância molar dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{bpse}$ a $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

Compostos	Acetonitrila		Nitrometano	
	Concentração $\times 10^{-3}$ M	Λ_m ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Concentração $\times 10^{-3}$ M	Λ_m ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{bpse}$	0,79	39,80	-	-
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{bpse}$	1,49	28,10	-	-
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{bpse}$	1,21	24,30	0,85	21,00
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{bpse}$	1,00	41,90	0,54	20,90
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{bpse}$	1,00	15,70	-	-
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{bpse}$	0,97	18,50	-	-
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{bpse}$	0,92	26,30	-	-

TABELA 7 - Valores da condutância molar dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ 4bpse e $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3$ 4bpse a $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Compostos	Acetonitrila		Nitrometano	
	Concentração $\times 10^{-3}$ M	Λ_m ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Concentração $\times 10^{-3}$ M	Λ_m ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ 4bpse	1,77	369,7	-	-
$\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3$ 4bpse	1,22	381,1	-	-
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ 4bpse	1,30	386,0	1,09	246,0
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ 4bpse	1,41	348,0	0,99	243,0
$\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3$ 4bpse	1,33	347,3	-	-
$\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3$ 4bpse	1,08	363,4	-	-
$\text{Tm}(\text{ClO}_4)_3$ 4bpse	0,94	361,6	-	-
$\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3$ 4bpse	1,05	361,9	-	-
$\text{Nd}(\text{PF}_6)_3$ 4bpse	1,04	420,9	0,96	245,6
$\text{Eu}(\text{PF}_6)_3$ 4bpse	1,05	443,1	1,05	268,0

LA 8 apresenta os intervalos de condutância aceitáveis para medidas efetuadas em acetonitrila e nitrometano em soluções milimolares.

Os nitratos mostram um comportamento de não-eletrólito, o que indicaria uma associação dos íons lantanídios aos íons nitratos. Pode-se observar, embora que não se note uma regularidade tão acentuada, uma diminuição da condutância à medida que se percorre a série lantanídica dos nitratos.

Levando-se em conta a contração lantanídica, sabe-se que a acidez aumenta à medida que diminui o raio iônico. Deixando de lado os fatores estéricos, o lantânio passa a ter menor capacidade de coordenação que o lutécio. Portanto, a dissociação seria mais fácil para os lantanídios maiores, o que explicaria os valores mais altos de condutância em acetonitrila no começo da série. Além deste, outros fatores também poderiam afetar os valores da condutância molar, como a mobilidade iônica, troca de moléculas de ligante por solvente, solvatação das espécies complexas. Todos estes argumentos foram bem analisados por TFOUNI¹²⁷, quando da tentativa de explicar os valores da condutância molar nos complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{ DMBA}$ e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{ DMBA}$, sendo DMBA o ligante N,N-dimetilbenzamida.

Quando o ânion participa da primeira esfera de coordenação do íon lantanídio, HOLANDA⁹³ destaca como fator mais importante a dissociação do complexo em solução, o que favorece o aumento da condutividade em soluções isomolares, através da série, provavelmente ocasionado pela complexação entre o ânion e o solvente, para ocupar a posição de coordenação.

Quanto aos dados da TABELA 7 pode-se sugerir um comportamento como eletrólito 3:1, para os complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4 \text{ bpse}$ e $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4 \text{ bpse}$, tanto em acetonitrila como em nitrometano. Observa-se que no início da série, tem-se valores mais altos de condutância e que vai diminuindo para o fim da série. A explicação poderia ser feita lançando-se mão dos argumentos já expostos.

TABELA 8 - Intervalos de condutância aceitáveis para medidas em solução 10^{-3} M em acetonitrila e nitrometano. ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)¹²⁶.

Solvente	Tipo de eletrólito			
	1:1	2:1	3:1	4:1
Acetonitrila	120-160	220-100	340-420	500?
Nitrometano	75-95	150-180	220-260	290-330

3.6 - Espectros de absorção na região de infravermelho

3.6.1 - Introdução

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada, neste trabalho, visando os seguintes objetivos:

- a) Evidenciar a obtenção do ligante;
- b) Verificar se o ligante coordenava ao íon lantanídeo nos complexos, através dos átomos de oxigênio dos grupos sulfóxidos;
- c) Constatar se os ânions (nitrato, perclorato e hexafluorofosfato) estavam ou não coordenados ao íon metálico, nos complexos.

Para tais propósitos, as absorções importantes nos espectros seriam aquelas relacionadas com o grupamento S=O, com os ânions NO_3^- , ClO_4^- e PF_6^- e, em menor escala, com as ligações C-S e M-O.

Inicialmente, procurou-se relacionar os espectros obtidos com algum outro similar, existente na literatura. Em

bora já tenham sido publicados três trabalhos^{93,94,101} envolvendo o ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano, os mesmos não apresentam estudos espectroscópicos suficientes que permitam uma comparação mais efetiva.

HULL e BARGAR⁹³ apresentam o método de síntese, o ponto de fusão das duas formas diastereoisoméricas e a absorção em aproximadamente 1012 cm^{-1} como frequência de estiramento S=O do ligante em estudo. ZIPP e ZIPP⁹⁴ fizeram atribuições das bandas de estiramento S=O do bpse, para sua forma meso, em aproximadamente 1015 cm^{-1} . FILGUEIRAS e colaboradores¹⁰¹ prepararam complexos de Ph_3SnCl com vários dissulfóxidos, dentre eles o 1,2-bis(propilsulfinil)etano na sua forma racêmica, e atribuíram a absorção em 1013 cm^{-1} como a frequência de estiramento S=O.

Em função disso, decidiu-se fazer a análise dos espectros obtidos, baseando-se nas informações existentes na literatura sobre espectros na região do infravermelho de monossulfóxidos e dissulfóxidos, e alguns complexos, enfatizando as vibrações espectroscópicas que caracterizam estes grupos.

3.6.2 - Considerações sobre as absorções S=O, C-S e M-O

A atribuição das bandas observadas nos espectros, dos diversos modos vibracionais do γ -dissulfóxido em estudo, é difícil de ser efetuada devido à ocorrência de acoplamentos entre elas. Mesmo no caso do dimetilsulfóxido, que é uma molécula simples, os problemas são grandes. Cálculos de distribuição da energia potencial entre os diversos modos normais de vibração, para o dimetilsulfóxido¹²⁸, mostram que a hipótese de frequências de grupo se encontra em seu limite no caso dessa molécula de baixa simetria (C_s), que possui vibrações bastante acopladas. Por exemplo, o estiramento ν (S=O), que é de particular importância no caso dos complexos, pois fornece evidências quanto à coordenação do grupo

sulfinila pelo oxigênio ou pelo enxofre, participa de vários modos vibracionais. No caso do γ -disulfóxido deste trabalho, esperam-se acoplamentos intensos entre as vibrações de estiramento $\nu(\text{S}=\text{O})$ e, destas com as vibrações dos grupos CH_3^- e $-\text{CH}_2^-$ e, eventualmente, com a vibração $\nu(\text{C}-\text{C})$. Assim, qualquer atribuição de bandas do espectro com a frequência do grupo $\nu(\text{S}=\text{O})$ não é realística e espera-se que todas as absorções próximas a região de ocorrência de vibração de estiramento $\text{S}=\text{O}$ apresentem certa contribuição desta vibração em maior ou menor extensão.

Segundo COLTHUP¹²⁹ a banda intensa do espectro dos alquil e aril sulfóxidos ocorrendo na região entre 1030-1065 cm^{-1} é atribuída como a frequência de estiramento $\text{S}=\text{O}$. Para NAKANISHI¹³⁰ esta frequência de estiramento $\text{S}=\text{O}$ se apresenta entre 1040-1060 cm^{-1} . Para BELLAMY¹³¹, a frequência de estiramento $\text{S}=\text{O}$ ocorre como uma banda intensa e aproximadamente 1015 cm^{-1} . Segundo KAWANO e OSORIO¹³², a frequência de estiramento $\text{S}=\text{O}$ para o dimetilsulfóxido ocorre em aproximadamente 1000 cm^{-1} .

Quanto aos dissulfóxidos, MADAN e colaboradores⁹⁵ atribuem a frequência de estiramento $\text{S}=\text{O}$ para o 1,2-bis(metilsulfinil)etano, ocorrendo na região 1015-1056 cm^{-1} , enquanto DU PREEZ e colaboradores⁹⁶ fazem esta atribuição como a banda forte em 1015 cm^{-1} , mesmo resultado encontrado por HOLANDA³¹. CAIRNS e colaboradores¹³³ fazendo estudos de absorção ($\text{S}=\text{O}$) em alguns dissulfóxidos relatam a presença de uma banda intensa, assimétrica, em 1017 cm^{-1} , para o bmse.

A frequência de ligação $\text{C}-\text{S}$ não é facilmente identificada através de espectros na região do infravermelho¹³¹. Esta vibração aparece normalmente, como uma absorção fraca, na região de 700-600 cm^{-1} . A frequência parece mostrar alguma dependência com a natureza da ligação do enxofre, mas as condições em que tais deslocamentos ocorrem não têm sido inteiramente estudadas.

WELTI e WHITAKE¹³⁴, em 1962 estudaram a vibração de estiramento $\text{C}-\text{S}$ em dialquiltiometas e dialquiltioetas observando, em geral, bandas de média ou fraca intensidade na região 750-540 cm^{-1} . Os autores chamam atenção para o fa-

to de que as principais bandas no infravermelho, devido a esta vibração seguem o padrão usual de diminuição da frequência, com o aumento do tamanho do grupo ligado. Os dados apresentados pelos autores, indicam que nos dialquiltiometas existem diversas bandas, as quais podem ser atribuídas à vibração de estiramento C-S em $-S-CH_2-S-$.

No caso da vibração da ligação C-S em 1,2-dialquiltioetano, que aparece no intervalo de $740-590\text{ cm}^{-1}$, a diminuição da frequência é semelhante a dos sulfetos normais, a não ser que exista uma fraca banda de estiramento C-S adicional, oculta pela banda do "rocking" CH_2 em 720 cm^{-1} .

OHSAKU e colaboradores¹³⁵, estudando as vibrações moleculares da série de compostos $CH_3-S-(CH_2S)_n-CH_3$ ($n = 0-3$), observaram que as frequências de estiramento C-S ficavam gradualmente complicadas à medida em que a cadeia molecular crescia, mas, que sempre aparecia alguma banda mais intensa no intervalo de $650-750\text{ cm}^{-1}$.

SELBIN, BULL e HOLMES¹³⁶, em estudos feitos para o dimetilsulfóxido, atribuíram a frequência de estiramento C-S em aproximadamente 697 cm^{-1} . Para COTTON e colaboradores¹³⁷ as absorções para a ligação C-S do DMSO correspondentes ao estiramento simétrico aparece em 661 cm^{-1} e estiramento assimétrico em 690 cm^{-1} e são de intensidade média.

JOHNSON e WALTON¹³⁸ apresentam as absorções em 380 cm^{-1} e 332 cm^{-1} como vibrações de deformação simétrica e assimétrica, respectivamente, para a ligação C-S-O do dimetilsulfóxido. Estes valores foram também encontrados por HORROCKS e COTTON¹³⁹.

A ocorrência de acoplamentos impede também uma atribuição inequívoca de bandas na região de vibração do estiramento metal-ligante. De um modo geral, no caso dos complexos dos elementos lantanídicos³¹, as bandas ocorrendo na região abaixo de 500 cm^{-1} e sensíveis à substituição do íon metálico, poderiam ter contribuição de vibração lantanídeo-ligante ou serem influenciados pela presença do íon metálico relativamente pesado, ligado a um átomo do ligante.

3.6.3 - Vibrações do grupo perclorato

O íon perclorato livre (ClO_4^-) pertence ao grupo pontual T_d .

A representação usada na espectroscopia vibracional é gerada por um conjunto de $3N$ vetores básicos¹⁴⁰ (três vetores sobre as coordenadas cartesianas para cada N átomos), conforme mostra a FIGURA 3.

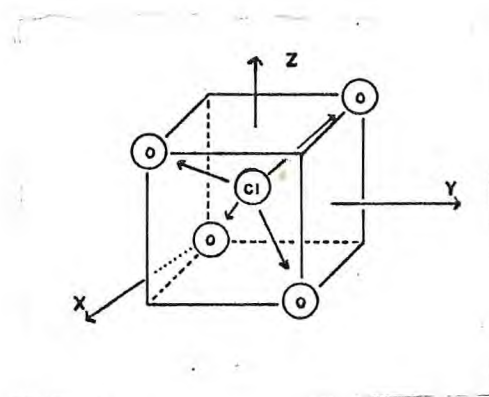


FIGURA 3 - O conjunto de $3N=15$ vetores cartesianos usados na determinação da representação redutível que contém os modos da representação irreduzível.

Para simetria T_d , obtém-se a representação irreduzível $\Gamma_{3N} = A_1 + E + T_1 + 3T_2$. Tem-se um total de 15 representações irreduzíveis, visto que E é duplamente degenerada e T triplamente degenerada.

Retirando-se de $\Gamma_3 N$ os vetores translação e rotação tem-se $\Gamma_{\text{vib}} = A_1 + E + 2T_2$. O íon perclorato tem, então, nove graus de liberdade vibracional, que são distribuídos entre quatro modos normais:

$$\nu_1(A_1), \quad \nu_2(E), \quad \nu_3(T_2), \quad \nu_4(T_2)$$

Da tabela de caracteres¹⁴¹, tem-se:

A_1	E	T_2
Ativa no raman ($x^2+y^2+z^2$)	Ativa no raman ($2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2$)	Ativa no raman e inf. vermelho (T_x, T_y, T_z), (xy, yz, xz)

Os dois modos normais de vibração $\nu_3(T_2)$ e $\nu_4(T_2)$ para grupo Td, ativos no infravermelho¹⁴² ocorrem nas frequências 1110cm^{-1} e 626cm^{-1} respectivamente.

A espécie ν_1 , não degenerada, teoricamente proibida no infravermelho, geralmente ocorre como uma banda fraca a aproximadamente 930cm^{-1} . Esta absorção torna-se fracamente permitida devida à distorção do íon no campo do cristal que baixa sua simetria.

O espectro infravermelho sofre alterações à medida que a simetria do íon perclorato é diminuída através da coordenação. Se ele for coordenado através de um de seus átomos de oxigênio sua simetria é C_{3v} e se for coordenado por dois átomos de oxigênio a simetria é C_{2v} ¹⁴³.

Na TABELA 9 são apresentadas as vibrações do íon perclorato na simetria Td, C_{3v} e C_{2v} .

TABELA 9 - Vibrações do grupo ClO_4^- em função da simetria^{142,143}

C_{3V}	T_d	C_{2V}
$\nu_2(A_1)/933\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/Est. ClOM}$	$\nu_1(A_1)/932\text{cm}^{-1}/\text{R/est. sim.}$	$\nu_2(A_1)/928\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/est. sim. Cl - O}_2\text{M}$
$\nu_6(E)/482\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/"rocking"}$	$\nu_2(E)/460\text{cm}^{-1}/\text{R/def. sim.}$	$\nu_4(A_1)/\text{não obs.}/\text{R,IV/def. sim. ClO}_2\text{M}$ $\nu_5(A_2)/\text{não obs.}/\text{R/"torsion"}$
$\nu_1(A_1)/1040\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/est. sim. (ClO}_3)$	$\nu_3(T_2)/1110\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/est. assim.}$	$\nu_1(A_1)/1038\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/est. sim. ClO}_2$ $\nu_6(B_1)/1125\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/est. assim. Cl - O}_2$ $\nu_8(B_2)/1170\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/est. assim. Cl - O}_2\text{M}$
$\nu_4(E)/1122\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/def. assim. ClOM}$		
$\nu_3(A_1)/616\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/def. sim. ClO}_3$	$\nu_4(T_2)/626\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/def. assim.}$	$\nu_7(B_1)/617\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/"rocking"}$ $\nu_9(B_2)/623\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/"rocking"}$ $\nu_3(A_1)/635\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/def. sim. ClO}_2$
$\nu_5(E)/632\text{cm}^{-1}/\text{R,IV/def. assim. (ClO}_3)$		

Obs.: IV - infravermelho; R - Raman; est - estiramento; sim. - simétrico; assim. - assimétrico; def. - deformação.

3.6.4 - Vibrações do grupo hexafluorofosfato

O íon hexafluorofosfato (PF_6^-) tem simetria octaédrica (Oh). Ele apresenta 15 graus de liberdade ($3N-6$).

Os 21 vetores distribuídos sobre os átomos, ao longo das coordenadas cartesianas, geram a representação redutível Γ_{3N} (vibração, rotação e translação) igual a:

$$A_1 + E_g + T_{1g} + 3T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

Da tabela de caracteres¹⁴¹ para o grupo Oh tem-se que a representação T_{1g} refere-se ao vetor rotação enquanto T_{1u} representa vetor translação. Então $\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$. Os seis modos normais estão abaixo discriminados de acordo com suas atividades:

Ativas no infravermelho	-	$2 T_{1u}$
Ativas no Raman	-	$A_{1g} + E_g, T_{2g}$
Inativas	-	T_{2u}

Os modos normais de vibração e as frequências^{143,144} correspondentes para KPF_6 se encontram descritos na TABELA 10.

As espécies ν_3 e ν_4 (T_{1u}), ativas no infravermelho, são decorrentes do estiramento + deformação assimétrica (830 cm^{-1}) e simétrica (558 cm^{-1}) do grupo PF_6^- .

TABELA 10 - Modos normais de vibração e frequência^{143,144} encontrados para KPF₆

Simetria	Espécies	Frequência (cm ⁻¹)	Tipo de Vibração	Atividade	
				Infravermelho	Raman
Oh	$\nu_1(A_{1g})$	751	Estiramento simétrico	inativa	ativa
	$\nu_2(E_g)$	580	Estiramento assimétrico	inativa	ativa
	$\nu_3(T_{1u})$	830	Estiramento + deformação assimétrica	ativa	inativa
	$\nu_4(T_{1u})$	558	Estiramento + deformação simétrica	ativa	inativa
	$\nu_5(T_{2g})$	444	Deformação fora do plano	inativa	ativa
	$\nu_6(T_{2u})$	402	Deformação no plano	inativa	ativa

3.6.5 - Vibrações do grupo nitrato

O íon nitrato livre pertence ao grupo pontual D_{3h} , apresentando quatro modos normais de vibração, sendo apenas três ativos no infravermelho.

O grupo nitrato é reconhecido como um ligante bastante versátil¹⁴⁵, conforme pode-se ver na TABELA 11 onde são apresentadas as vibrações normais^{142,143} desse grupo.

Quando o íon nitrato se coordena, há um abaixamento de simetria do íon nitrato para C_{2v} ou C_s , passando a ter seis modos normais de vibração¹⁴¹, que se encontram apresentados na FIGURA 4, provenientes da representação: $\Gamma = A_1' + 2E' + A_2''$, todos ativos no raman e infravermelho.

Para que se obtenha simetria C_{2v} de grupos nitratos monodentados, bidentados ou ligados por pontos, todos os átomos (do metal e do grupo nitrato) devem ser coplanares¹⁴². A simetria C_s ocorre se as ligações M-O-N não são colineares¹⁴³, conforme se pode observar na TABELA 12.

Grupos nitratos, iônicos ou coordenados, são usualmente distinguidos pelo desdobramento da frequência¹⁴⁶ de 1390cm^{-1} (D_{3h}) em duas novas frequências 1300 e 1500cm^{-1} (C_{2v}). O desdobramento da banda 720cm^{-1} (D_{3h}) em duas novas componentes, não é usada para distinguir entre grupos nitratos iônicos e coordenados, visto que as bandas são fracas e as vezes não são observadas.

TABELA 11 - Vibrações normais do grupo nitrato^{142,143,145}.

C_{2V} (monodentado)	D_3H (iônico)	C_{2V} Bidentado ou Ligado por ponte
$M - O_I - N \begin{cases} O_{II} \\ O_{II} \end{cases}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ O - N - O \end{array}$	$\begin{array}{c} O_I \\ \vdots \\ M \vdots O_I \vdots N - O_{II} \\ \vdots \\ O_I \end{array}$ $\begin{array}{c} O_{II} \quad M \\ \diagdown \quad / \\ N - O_I \\ / \quad \diagdown \\ O_{II} \quad M' \end{array}$
$\nu_2(A_1)P-970-1034cm^{-1}-R,IV,est. N-O_I$	$\nu_1(A'_1)P-1050cm^{-1}-R-est. sim. N-O$	$\nu_1(A_1)P-1480-1650cm^{-1}-R,IV-est. sim. N-O_{II}$
$\nu_6(B_2)D-781-800cm^{-1}-R,IV, "rocking"$	$\nu_2(A''_2)-831cm^{-1}-IR-def. fora do plano$	$\nu_2(A_1)P-1000cm^{-1}-R,IV-est. sim. N-O_I$
$\nu_1(A_1)P-1253-90cm^{-1}R,IV, est. sim. N-O_{II}$	$\nu_3(E')D-1390cm^{-1}-R,IV-est. assim.$	$\nu_3(A_1)P-800cm^{-1}-R,IV$
$\nu_4(B_1)D-1481-1531cm^{-1}-R,IV-est. assim. N-O_{II}$	$\nu_4(E')-720cm^{-1}-R,IV-def. ang. no plano$	$\nu_4(B_1)D-1230-1350cm^{-1}-R,IV$
$\nu_3(A_1)P-739cm^{-1}-R,IV-def. sim. N-O_{II}$		$\nu_5(B_1)D-750cm^{-1}-R,IV$
$\nu_5(B_1)D-713cm^{-1}-R,IV-def. assim. N-O_{II}$		$\nu_6(B_2)D-700cm^{-1}-R,IV$

Obs.: IV - infravermelho; R - raman; est. - estiramento; sim. - simétrico; assim. - assimétrico; def. - deformação; ang. - angular.

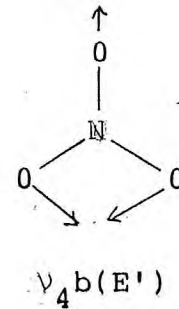
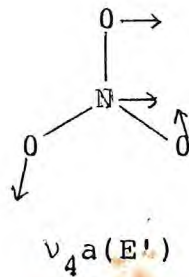
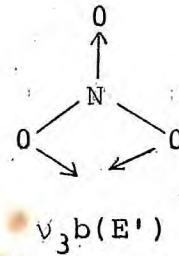
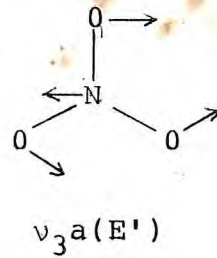
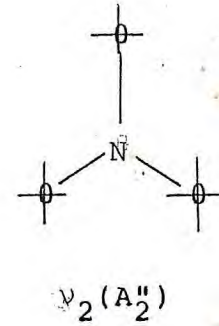
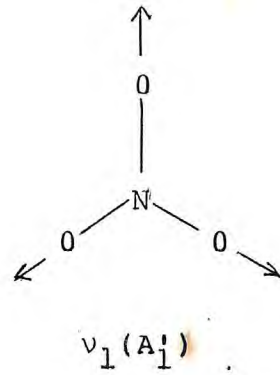


FIGURA 4 - Modos vibracionais do íon nitrato¹⁴¹

TABELA 12 - Modos de ligação do grupo Nitrato, simetria C_s 142.

Coordenação	Modo de Ligação
Monodentado	
Bidentado	
Ligados por ponte	

3.6.6 - Ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano

As FIGURAS 5 e 6 mostram os espectros infravermelho do ligante bpse em nujol e em pastilha de KBr, respectivamente, para a região de $1600-600\text{ cm}^{-1}$, enquanto a FIGURA 5 apresenta o espectro do ligante em nujol para região $600-180\text{ cm}^{-1}$, comparando com o obtido por HOLANDA⁹³ para o ligante bmse.

Tornou-se necessário registrar o espectro do ligante em KBr, por ser o nujol uma mistura de hidrocarbonetos para-fínicos líquidos, de alto peso molecular e apresentar absorções no infravermelho¹⁴⁷ causadas por estiramento C-H em 3030 e 2860 cm^{-1} e deformações C-H em aproximadamente 1460 e 1380 cm^{-1} , coincidentes com bandas de absorções C-H do bpse.

Comparando os espectros das FIGURAS 5 e 6 observa-se que as bandas compreendidas na região de 1300 a 600 cm^{-1} , praticamente não mudam de posição e os espectros entre si estão concordantes. O aparecimento da banda intensa em torno de 1010 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento S=O do grupo sulfóxido.

HOLANDA⁹³ sugere como atribuição ao aparecimento da banda em 1118 cm^{-1} , de intensidade média no espectro da forma meso do 1,2-bis(metilsulfinil)etano, a caracterização do isômero meso, visto que na forma racêmica (com traços da forma meso) a absorção nesta região aparece como um ombro. No espectro da FIGURA 6 esta banda se encontra em aproximadamente 1115 cm^{-1} , bem definida e também de intensidade média, podendo-se deduzir que o ligante aqui estudado, está na sua forma meso.

O aparecimento da absorção em torno de 688 cm^{-1} , pode sugerir como a frequência de estiramento C-S¹³⁷.

A FIGURA 7 (a) mostra o espectro obtido do ligante bpse e a 7 (b) o espectro obtido por HOLANDA⁹³ para a forma meso do bmse, na região de 600 a 180 cm^{-1} . Observa-se que as absorções em 420 , 400 e 370 cm^{-1} da FIGURA 7 (a) se encontram em excelente concordância com as bandas do espectro da

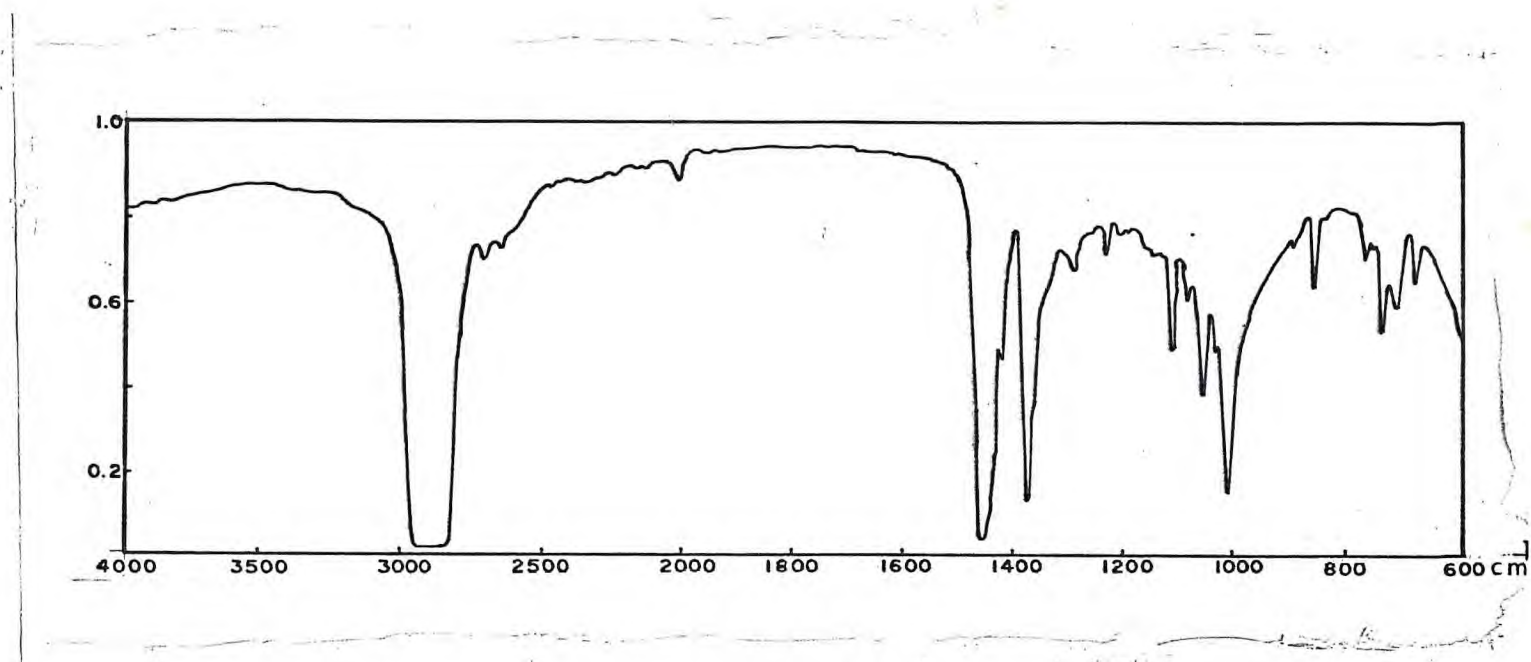


FIGURA 5 - Espectro de absorção na região do infravermelho do composto bpse obtido em nujol.

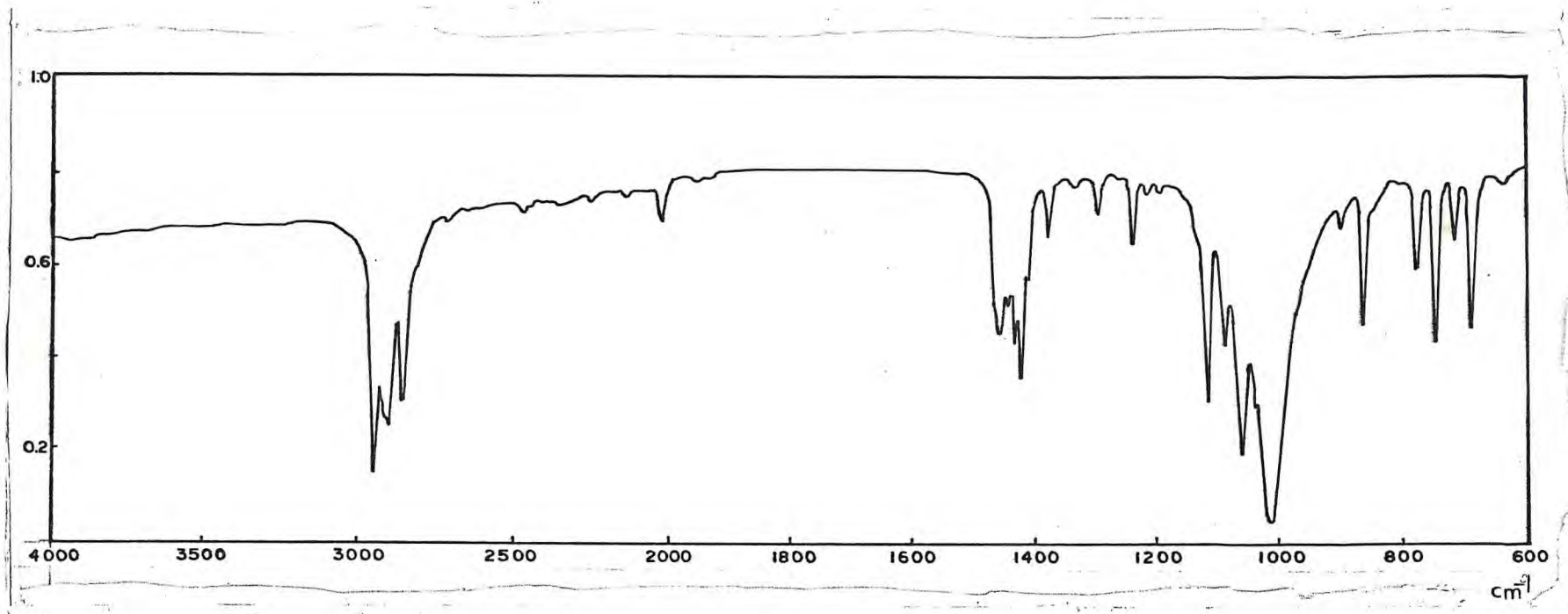


FIGURA 6 - Espectro da absorção na região do infravermelho do composto bpse obtido em partilha de KBr.

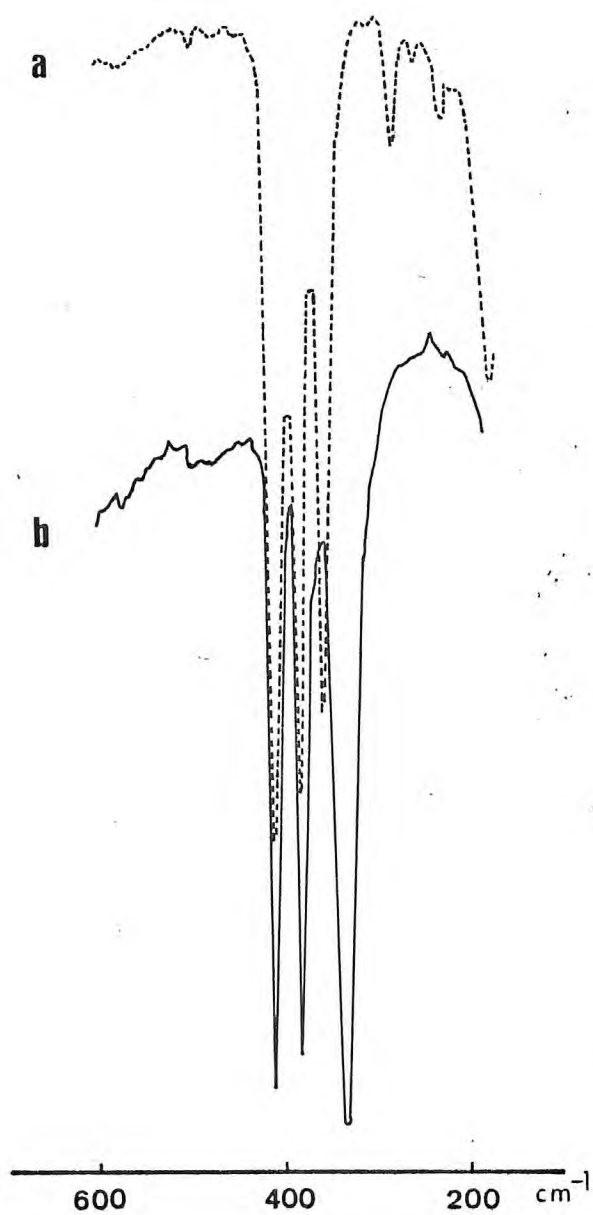


FIGURA 7 - Espectro de absorção na região do infravermelho: (a) 1,2-bis(propilsulfinil)etano; (b) 1,2-bis(metilsulfinil)etano obtido em nujol.

FIGURA 7 (b).

O autor⁹³ considera a região de 600 a 180 cm^{-1} do espectro de infravermelho, bastante provável para diferenciar as duas formas diastereoisômeros e servindo ainda como uma avaliação da eficiência do processo de separação dos diastereoisômeros. Levando em conta o raciocínio do autor, sugere-se que o bpse aqui, esteja na forma meso, e se encontra bastante puro.

Na TABELA 13 são apresentadas as frequências observadas no espectro infravermelho do ligante 1,2-bis(propilsulfonil)etano na região de 1600-180 cm^{-1} .

TABELA 13 - Absorções observadas no espectro infravermelho (região de 1600-180 cm^{-1}) da forma meso do ligante 1,2-bis(propilsulfonil)etano.

1458 (s),	1373 (s),	1298 (w),	1239 (w)
1115 (m),	1088 (w),	1054 (m),	1032 (hs)
1010 (s),	899 (vw),	861 (m),	773 (vw)
748 (m),	720 (w),	688 (m),	420 (s)
400 (s),	370 (s),	300 (m)	279 (vw)
250 (w),	198 (m)		

Obs.: Conservou-se a notação usual em inglês: v, very; s, strong; w, weak; m, medium; sh, shoulder; br, broad.

3.6.7 - Complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bpse}$

A FIGURA 8 mostra os espectros de infravermelho do bpse, $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bpse}$ e $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bpse}$ na região de 1600 a 600 cm^{-1} obtido em nujol.

A TABELA 14 apresenta algumas absorções no infravermelho dos compostos obtidos contendo perclorato, observadas na região de 1600-180 cm^{-1} .

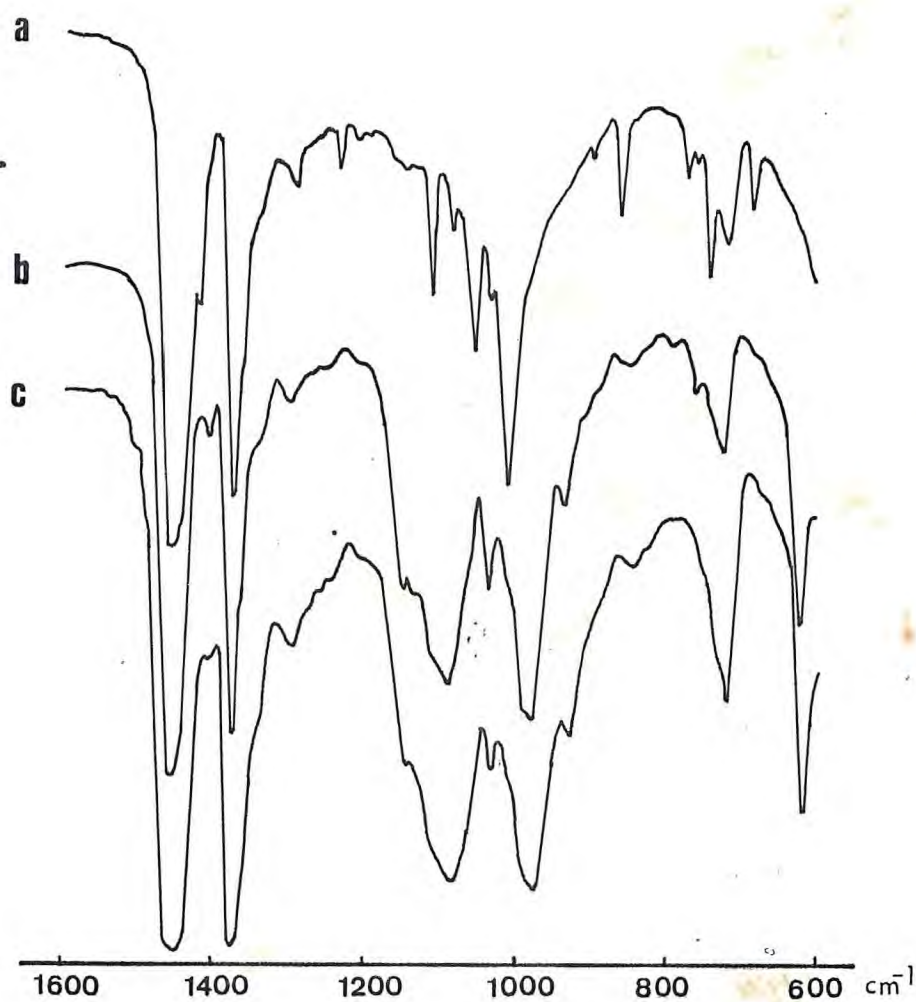


FIGURA 8 - Espectro de absorção na região do infravermelho: (a) bpse; (b) $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bpse}$; (c) $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bpse}$ obtido em nujol.

TABELA 14 - Algumas frequências (cm^{-1}) observadas nos espectros infravermelho dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ 4bpse e do ligante bpse.

Compostos	$\nu(\text{S}=\text{O})$	Bandas de Perclorato		$\nu(\text{Ln}-\text{O})$	
		ν_3	ν_4		
	bpse	1010s			
$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$	4bpse	979s	1100s	622s	-
$\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3$	4bpse	975s	1098br	620w	-
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$	4bpse	975s	1100br	626s	500m
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$	4bpse	975s	1100br	626s	-
$\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3$	4bpse	979s	1100br	620s	-
$\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3$	4bpse	980s	1100br	626s	-
$\text{Tm}(\text{ClO}_4)_3$	4bpse	976s	1098br	626s	-
$\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3$	4bpse	979s	1100br	626s	-

Obs.: Conservou-se a notação usual em inglês: v, very; s, strong; w, weak; m, medium, sh, should; br, broad.

Comparando os espectros dos compostos representativos da série lantanídica dos percloratos, na região de 1200 a 600 cm^{-1} , observa-se pronunciadas diferenças com relação ao ligante livre, devido as bandas do perclorato e ao deslocamento da frequência de estiramento $\text{S}=\text{O}$.

Em geral, nos complexos de lantanídeos que contêm perclorato, este é iônico, como uma consequência do baixo poder coordenante com grupos fortemente doadores¹⁴³. Entretanto, são conhecidos vários exemplos onde o perclorato é coordenado ao íon lantanídeo^{127,142,143,146}.

Observando os espectros para os complexos estudados, verifica-se o aparecimento das bandas ν_3 e ν_4 , respectivamente, em 1100 cm^{-1} e 626 cm^{-1} para o ânion perclorato. A banda

de forte intensidade, larga com um máximo pouco definido em aproximadamente 1100 cm^{-1} e a banda estreita em 626 cm^{-1} são características de íons percloratos não coordenados. A banda em 1100 cm^{-1} é decorrente de estiramento assimétrico e 626 cm^{-1} de uma deformação. A ausência do desdobramento da banda em 1100 cm^{-1} evidencia íon perclorato iônico, simetria T_d . Esses espectros estão concordantes com os espectros observados em diversos compostos^{31,121,143}, contendo perclorato não coordenado.

Sugere-se, então, o número de coordenação oito para o íon lantanídeo presente em todas as espécies aqui estudadas e que contenham o ânion perclorato.

Os valores de condutância, indicando eletrólito 3:1 em acetonitrila e nitrometano, também sugerem a existência do perclorato não coordenado. Pode-se propor, então, para esses compostos, a formulação $[\text{Ln}(\text{bpse})_4](\text{ClO}_4)_3$ embora a apresentada anteriormente, $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{ bpse}$, seja mais geral.

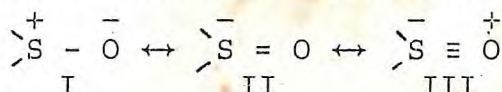
ZIPP e ZIPP⁹⁴ obtiveram complexos com perclorato de lantânio com vários dissulfóxidos. A razão metal:ligante encontrada foi de 1:4. Os íons percloratos encontram-se não coordenados, e o número de coordenação do lantânio é 8, concordante com o aqui obtido.

Na região do estiramento $\text{S}=\text{O}$, o exame dos espectros dos complexos se torna importante, devido a necessidade de se verificar se a coordenação se efetua através do átomo de oxigênio ou de enxofre.

DAVIES e MILLER¹⁴⁸ consideram os sulfóxidos como uma classe importante devido serem ligantes capazes de coordenar aos íons dos metais de transição através do átomo de enxofre ou oxigênio, segundo a FIGURA 9.

Em termos da classificação feita por PEARSON¹⁴⁹ os sulfóxidos atuam como bases duras quando a coordenação é feita via oxigênio ou bases moles com a coordenação via enxofre.

SZMANT¹⁵⁰ descreve a ligação SO como ligação simples semi-polár (estrutura de ressonância I) e como ligação dupla, covalente (estrutura de ressonância II). Pode ser considerada, também, uma estrutura de ressonância III:



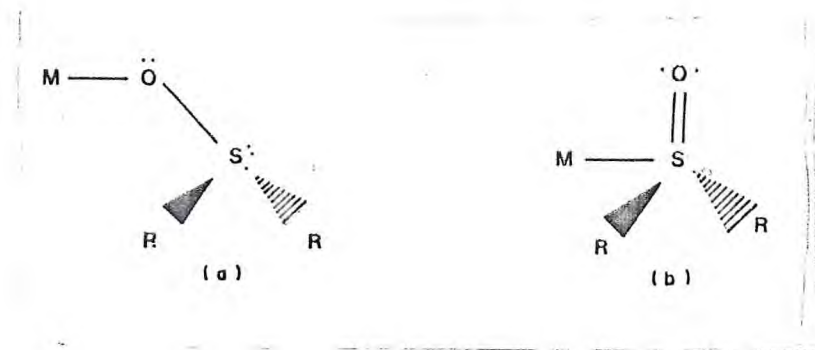


FIGURA 9 - Modos de coordenação dos sulfóxidos. (a) Ligação via oxigênio; (b) Ligação via enxofre.

A coordenação através do átomo de oxigênio resultaria num abaixamento da ordem da ligação SO (estrutura de ressonância I) e então a frequência de estiramento SO é deslocada para menor valor da frequência. Já a coordenação feita através do átomo de enxofre, as estruturas II e III seriam mais importantes e a ordem da ligação seria aumentada. Logo a frequência de estiramento S=O seria deslocada para maior valor.

Segundo COTTON e FRANCIS¹⁵¹ existem várias maneiras de verificar se a coordenação é via enxofre ou oxigênio:

- 1º - Através da determinação da estrutura por Raios X;
- 2º - Estudos de infravermelho, particularmente na formação dos complexos, da frequência de estiramento S-O. As ligações enxofre e oxigênio são muito mais curtas do que seria de esperar para uma ligação simples e podem ser encaradas como ligações de caráter duplo. Forma-se uma ligação π por superposição lateral de um orbital p do oxigênio com um orbital d do enxofre, originando uma interação $p\pi - d\pi$ (veja FIGURA 10).

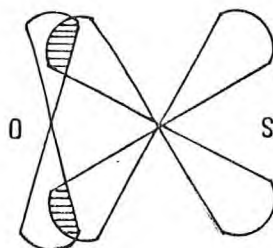


FIGURA 10 - Interação $p\pi - d\pi$ oxigênio-enxofre.

A ligação do oxigênio a um metal, ou algum fluxo de elétrons do oxigênio para o metal, diminui a ligação $p\pi - d\pi$ e então baixa a ordem de ligação S-O e, conseqüentemente, a frequência de estiramento S-O. Por outro lado, a ligação do enxofre ao metal deve aumentar a ordem da ligação $p\pi - d\pi$ e a frequência de estiramento S-O;

3º - Para complexos de íons de metais de transição com DMSO, o espectro visível é determinado pela simetria e a força do campo ligante. Assim, para complexos contendo coordenação via oxigênio e via enxofre, deve ser esperada uma diferença na força do campo ligante comparado ao espectro do ligante livre;

4º - Considerações estéricas provém suportes convincentes para indicar se a coordenação seria favorável ou desfavorável via enxofre ou oxigênio.

Tomando como base todos esses argumentos aqui discutidos, pode-se sugerir que a coordenação dos complexos do bpse, contendo percloratos, é feita via oxigênio, visto que a frequência de estiramento em torno de 1010 cm^{-1} no ligante livre é deslocada para cerca de 975 cm^{-1} nos complexos, con-

forme se pode ver na FIGURA 8.

A FIGURA 11 apresenta os espectros no infravermelho do bpse e do $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bpse}$, na região de $600-180 \text{ cm}^{-1}$. Observa-se o aparecimento de uma nova banda de 500 cm^{-1} no complexo, que pode ser atribuída à ligação metal-oxigênio¹⁵¹ em analogia com a similar banda encontrada em complexos de DMSO ¹³⁸.

3.6.8 - Complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{bpse}$

O íon PF_6^- é um dos ânions mais fracamente básicos¹⁴⁴ e o aparecimento de algumas bandas inativas e o desdobramento de outras, é atribuído à redução de simetria octaédrica do íon em um cristal e, em alguns casos, foi sugerido uma possível semi-coordenação do íon PF_6^- a um íon metálico.

Vários compostos contendo o íon hexafluorofosfato não coordenado, com os íons lantanídeos foram obtidos^{39,79,143,152}. Uma análise espectral na região do infravermelho para esses complexos, demonstram que o íon PF_6^- mantém simetria octaédrica, evidenciando, portanto, seu poder não coordenante ao íon central.

Observando-se os espectros de infravermelho da FIGURA 12 para o ligante bpse, $\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{bpse}$ e $\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{bpse}$ na região de 1600 a 600 cm^{-1} e a FIGURA 13 para bpse e $\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{bpse}$ na região de 600 a 180 cm^{-1} , constata-se a existência de apenas duas bandas características do íon PF_6^- , correspondentes às frequências ν_3 e ν_4 , em aproximadamente 836 cm^{-1} e 560 cm^{-1} , respectivamente, nos espectros dos complexos. Essas bandas ν_3 e ν_4 são bem definidas e não apresentam desdobramento, evidenciando que o íon hexafluorofosfato mantém sua simetria octaédrica, conseqüentemente não coordenado ao íon lantanídeo. A absorção em 1010 cm^{-1} , no ligante livre, correspondendo à frequência de estiramento $\text{S}=\text{O}$, é deslocada para aproximadamente 980 cm^{-1} nos complexos. A frequência de estiramento $\text{C}-\text{S}$ ocorrendo em aproximadamente

690 cm^{-1} no ligante livre parece deslocar para uma menor frequência nos complexos. Nos espectros da FIGURA 13 observa-se na região 500-400 cm^{-1} uma acentuada modificação no espectro do complexo comparado ao do ligante. Pode-se sugerir que houve a complexação metal-ligante e que a ligação é feita via átomo do oxigênio do ligante para íon lantanídeo.

Sugere-se como formulação para complexos de hexafluorofosfato de neodímio e európio, em função do poder não coordenante do PF_6^- , as expressões $[\text{Nd}(\text{bpse})_4] (\text{PF}_6)_3$ e $[\text{Eu}(\text{bpse})_4] (\text{PF}_6)_3$.

Pode-se atribuir aos íons lantanídeos Nd e Eu um número de coordenação igual a 8, nesses complexos contendo o íon hexafluorofosfato.

A TABELA 15 apresenta algumas absorções dos complexos obtidos contendo ânions hexafluorofosfatos na região de 1600 a 180 cm^{-1} .

TABELA 15 - Algumas frequências (cm^{-1}) observadas nos espectros infravermelho dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{bpse}$ e do ligante bpse.

Compostos	$\nu(\text{S=O})$	Bandas do hexafluorofosfato	
		ν_3	ν_4
bpse	1010 s		
$\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{bpse}$	980 s	836 s	560 vs
$\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{bpse}$	980 s	838 s	-

Obs.: Conservou-se a notação usual em inglês: v, very; s, strong.

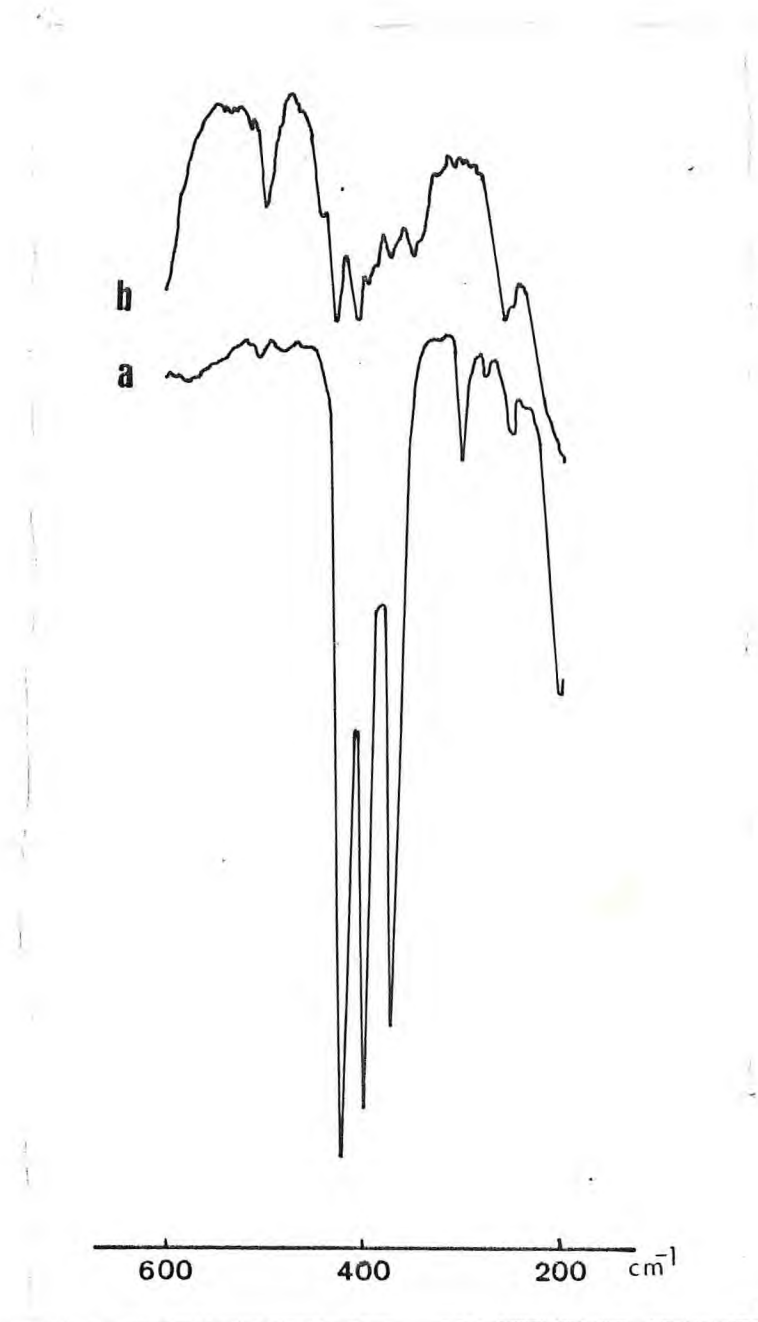


FIGURA 11 - Espectro de absorção na região do infravermelho:
(a) bpse; (b) $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bpse}$ obtido em nujol.

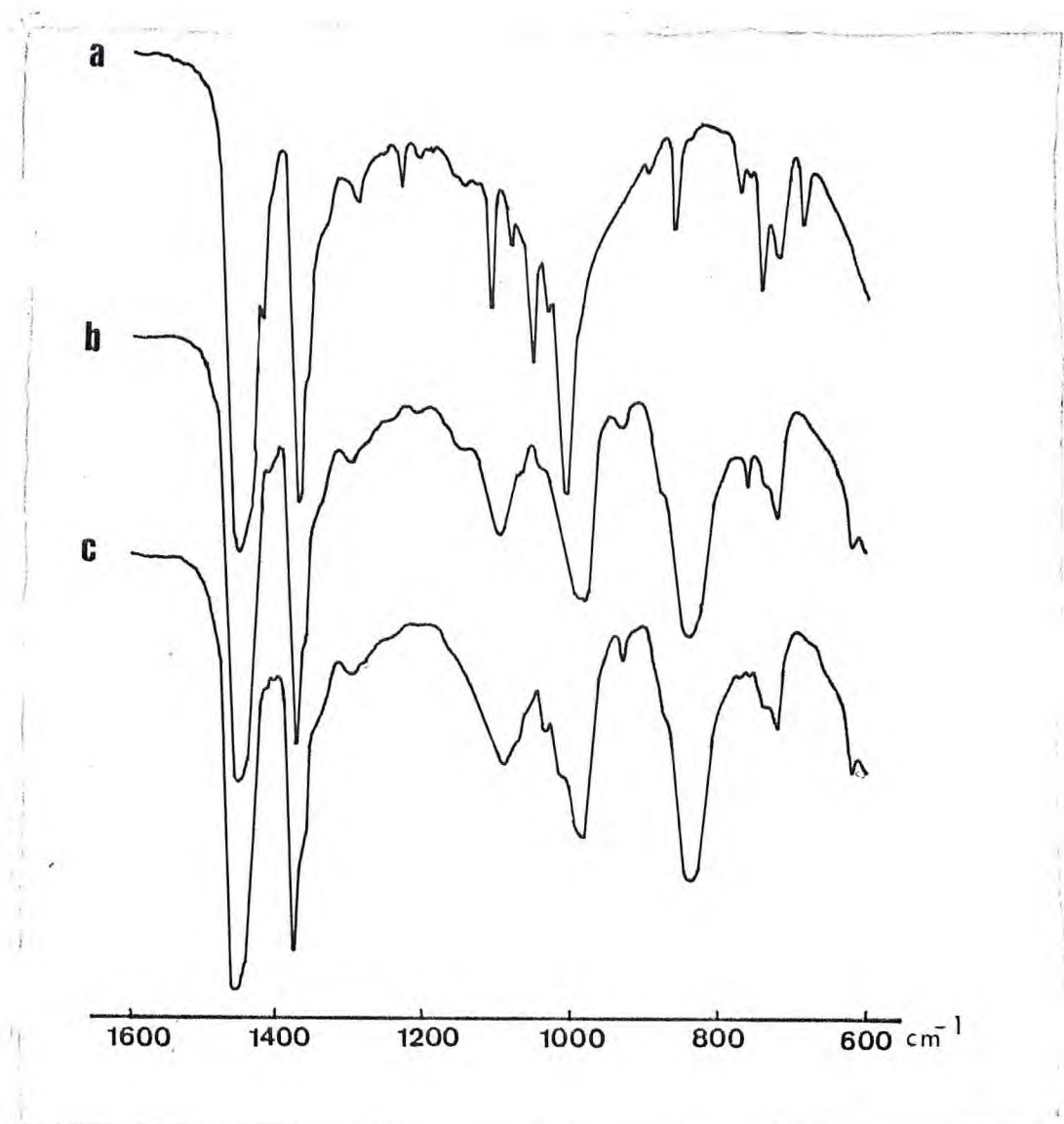


FIGURA 12 - Espectro de absorção na região do infravermelho: (a) 1,2-bis(propilsulfinil)etano; (b) $\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{bpse}$; (c) $\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 3\text{bpse}$ obtido em nujol.

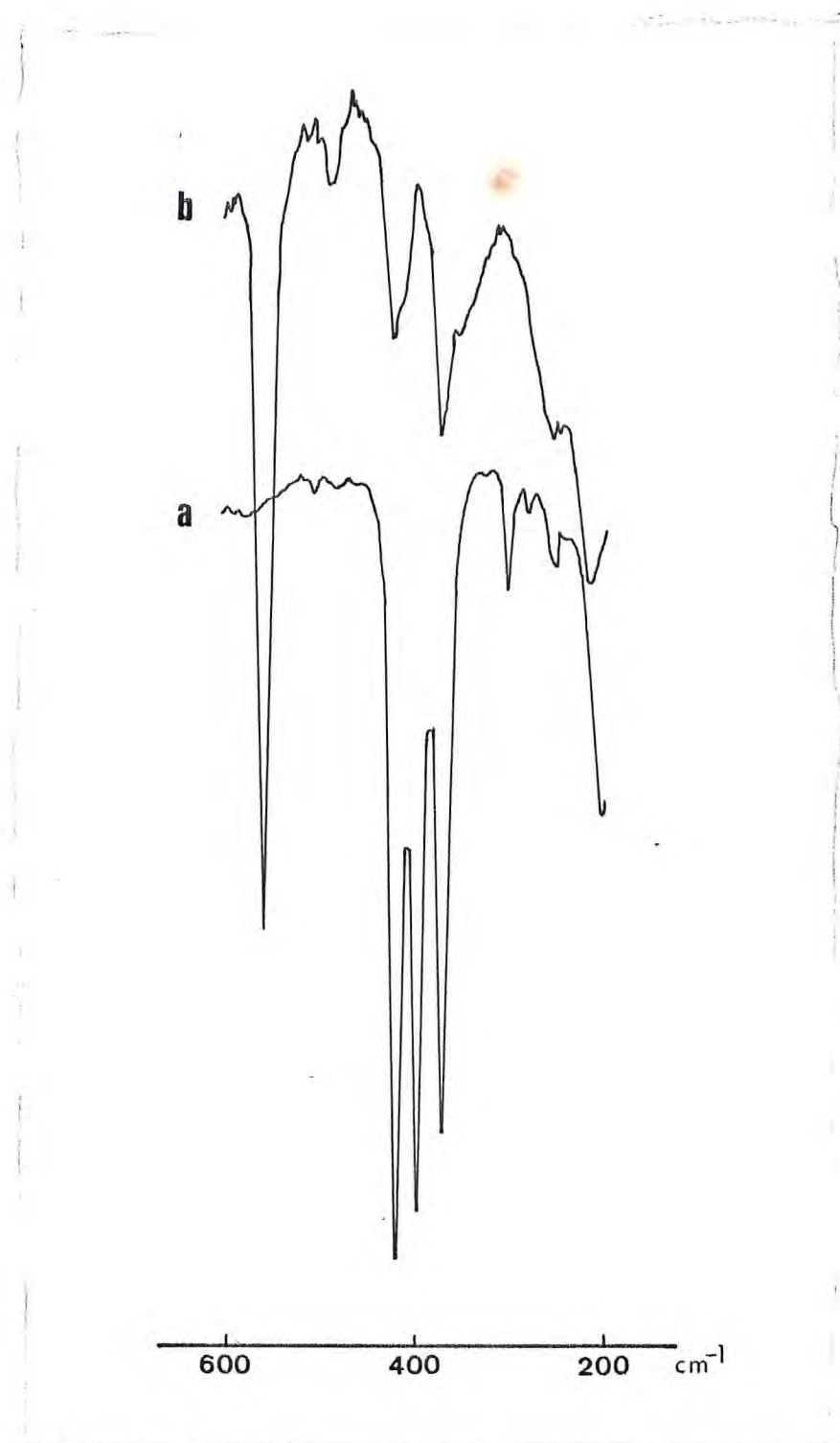


FIGURA 13 - Espectro de absorção na região do infravermelho: (a) 1,2-bis(propilsulfinil)etano; (b) $\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4$ bpse obtido em nujol.

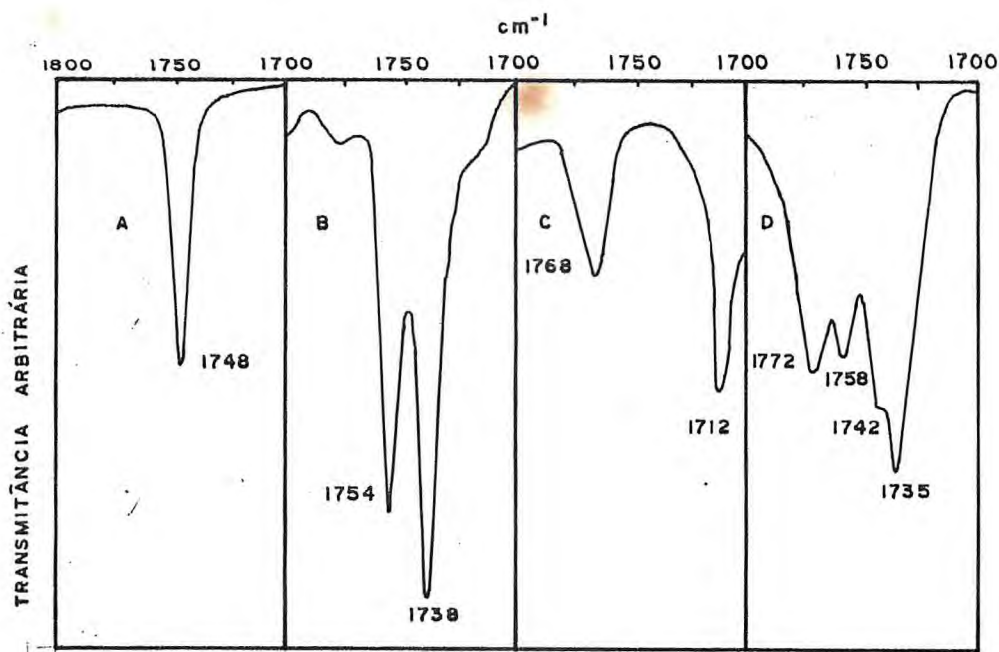


FIGURA 14. - Combinação das frequências¹⁵⁴ exibidas por: (a) $\text{Cu}(\text{assim-Et}_2\text{en})_2(\text{NO}_3)_2$; (b) $\text{Co}(\text{assim-Me}_2\text{en})_2(\text{NO}_3)_2$; (c) $\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{NO}_3)_3$ e (d) $\text{Co}(\text{3-Pic})_3(\text{NO}_3)_2$.

Tentativas de atribuição das bandas do grupo nitrato serão aqui feitas segundo ROSENTHAL¹⁴². Pode ser concluído com segurança a coordenação do grupo nitrato, não podendo, no entanto, adiantar quanto ao seu modo de coordenação, a não ser especulativamente.

Para fazer as atribuições, fizemos uma comparação entre os espectros de todos os compostos preparados contendo nitratos e o ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano, mostrados na FIGURA 15, listando algumas frequências que estão apresentadas na TABELA 16

3.6.9 - Complexos de fórmula geral $Ln(NO_3)_3 \cdot 2bpse$

Através da interpretação dos espectros de absorção na região do infravermelho, pode-se estabelecer se o íon nitrato nos complexos, está ou não coordenado ao íon metálico¹⁴². Entretanto, não é possível distinguir se as espécies são monodentada, bidentada ou ligada por ponte.

ADDISON e colaboradores¹⁴⁵, num bom trabalho de revisão sobre nitratos, discutem as potencialidades e limitações de diversos critérios, abordados por vários autores, para a identificação do modo de coordenação do grupo nitrato.

CURTIS e CURTIS¹⁵³ observaram uma banda próxima a 2400 cm^{-1} como característica de grupos nitratos iônicos, resultante da combinação das frequências ($\nu_1 + \nu_3$) e semelhantemente, a de 1750 cm^{-1} como combinação das bandas ($\nu_1 + \nu_4$). Estas duas frequências, isto é, 2400 e 1750 cm^{-1} , cada uma delas são desdobradas nas espécies do grupo nitrato mono e bidentado. Todavia, a diferença do desdobramento é menor em grupo nitrato monodentado do que em bidentado. LEVER e colaboradores¹⁵⁴ apresentam alguns espectros (FIGURA 14), onde vêm confirmar esses dados. Salientam, ainda, que as intensidades dessas bandas decrescem em ordem nitratos iônicos > monodentados > bidentados.

As dificuldades encontradas para determinar o tipo de coordenação do íon nitrato foram divulgadas por ROSENTHAL¹⁴² que atribuiu limitações no infravermelho, sendo necessário recorrer à difração de Raios X para resolução desses problemas.

ADDISON e colaboradores¹⁵⁵ sugerem estudo de espectroscopia Raman para distinção de grupos nitratos mono e bidentados, devido as diferentes seqüências de polarização dos modos de estiramento fundamental.

Nos compostos preparados, contendo nitratos, temos três íons nitratos por fórmula geral, podendo tê-los em diversas simetrias e ainda poderão os três não ser equivalentes, apresentarem simetria diversa na mesma espécie.

TABELA 16 - Algumas frequências (cm^{-1}) observadas nos espectros infravermelho dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 2bpse e do ligante bpse.

Composto	$\nu_{\text{s=0}}$	$\nu(\text{Ln-o})$	Bandas do Íon Nitrate			
			$\nu_1(\text{A}_1)$	$\nu_2(\text{A}_1)$	$\nu_6(\text{B}_2)$	$\nu_3(\text{A}_1)$
bpse	1010s	-				
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 2bpse	990s,br	-	1310m	1025sh	815m	739m
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 2bpse	980s,br	-	1309s -1290sh	1025sh	815m	739m
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 2bpse	980s,br	405m	1310sh-1288s	1030m	815m	738vw
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 2bpse	980s,br	-	1312sh-1290s	1030m	815m	739vw
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 2bpse	980s,br	-	- 1290s	1025sh	818s	740m
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 2bpse	990s,br	-	1308 ^w -1290s	1030m	818m	740m
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 2bpse	990s,br	-	1310m -1290s	1030m	816m	740m

Obs.: Conservou-se a notação usual em inglês: v, very; s, strong; w, weak; m, medium; sh, should; br, broad.

Da análise do espectro na região de 1500 a 1380 cm^{-1} , do ligante livre, verifica-se o aparecimento de duas bandas, características do estiramento C-H (nujol), do grupamento $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ os quais mascaram a detecção da frequência $\nu_4(\text{B}_1)$, correspondente ao estiramento assimétrico NO_2 , que deveria aparecer nessa região, nos complexos, como se pode observar na FIGURA 15.

A absorção $\nu_1(\text{A}_1)$, estiramento simétrico NO_2 aparece desdobrada em aproximadamente 1290 a 1310 cm^{-1} , pouco definidas, de intensidade média, não existentes no espectro do ligante livre.

A banda que aparece em 1030 cm^{-1} pode ser atribuída à frequência de estiramento N-O, $\nu_2(\text{A}_1)$, embora, em torno dessa região, ocorram absorções no ligante livre. Comparação visual mostra uma diferença significativa entre os espectros do ligante livre e dos complexos.

Em 1010 cm^{-1} observa-se a frequência de estiramento S=O no ligante livre. Nos complexos esta absorção é deslocada para uma frequência menor, aproximadamente 980 cm^{-1} , evidenciando a coordenação do ligante aos íons lantanídeos através do átomo de oxigênio.

Em aproximadamente 815 cm^{-1} encontramos uma banda que deve corresponder a frequência $\nu_6(\text{B}_2)$, deformação fora do plano do grupo nitrato.

A banda que aparece em aproximadamente 739 cm^{-1} nos complexos pode ser atribuída a deformação simétrica N-O, $\nu_3(\text{A}_1)$, enquanto que o ombro em torno de 700 cm^{-1} poderia ser deformação assimétrica N-O, $\nu_5(\text{B}_1)$ pertencente ao íon nitrato que estaria superposta a banda C-S do ligante livre.

Para região abaixo de 500 cm^{-1} , três bandas são observadas no ligante livre, em 420, 370 e 300 cm^{-1} , convertendo-se em apenas uma no espectro do Nd, em 405 cm^{-1} , como se pode observar na FIGURA 16, que poderia ser atribuída a frequência de estiramento Ln-O. } n-o

A ausência das bandas¹²⁷ em 1350 e 1390 cm^{-1} é indicativo de grupos nitratos exclusivamente coordenados, que está concordante com os resultados da condutância em acetonitrila e nitrometano, que indicaram comportamento de não-

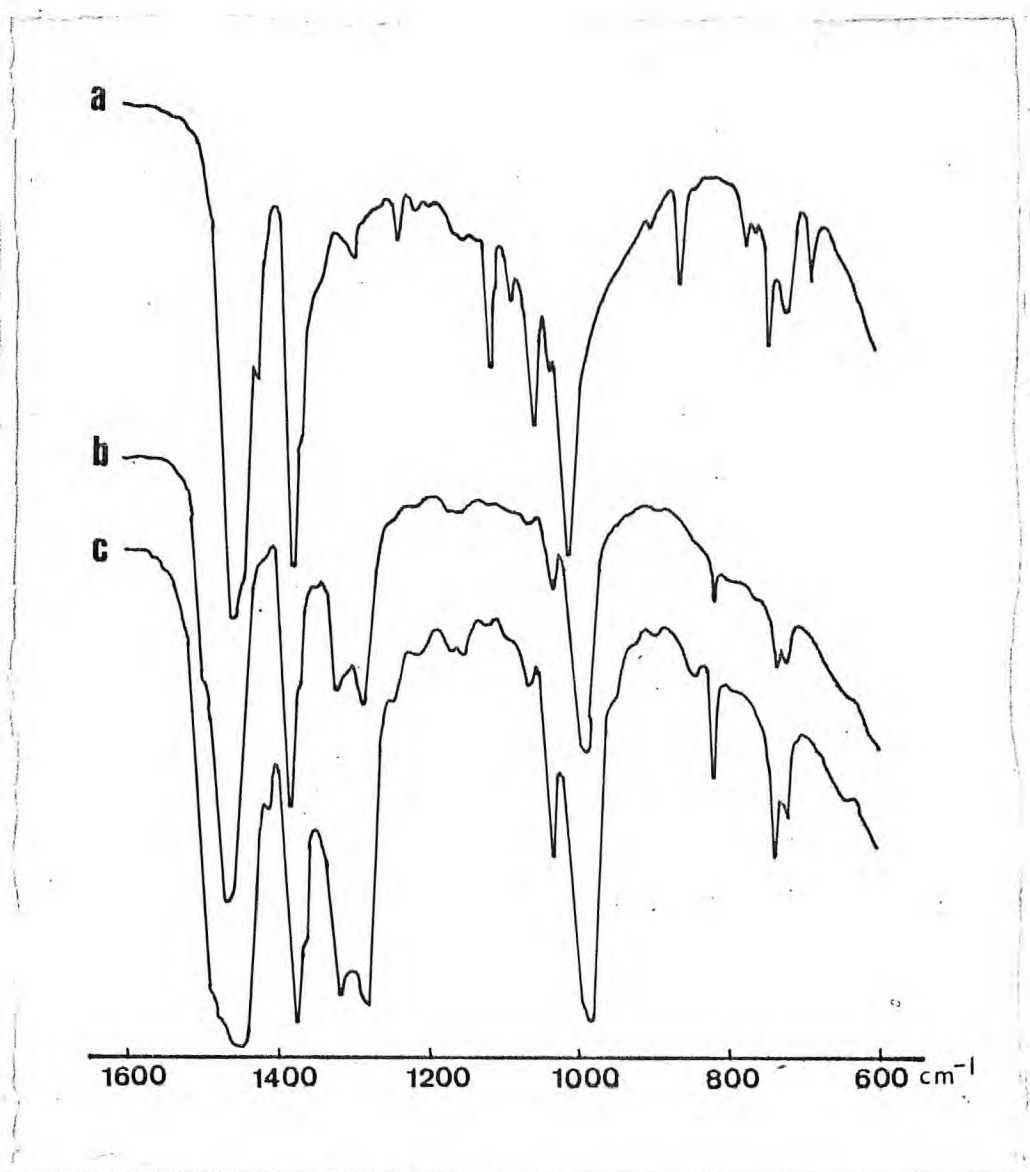


FIGURA 15 - Espectro de absorção na região do infravermelho: (a) bpse; (b) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{bpse}$; (c) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{bpse}$ obtido em nujol.

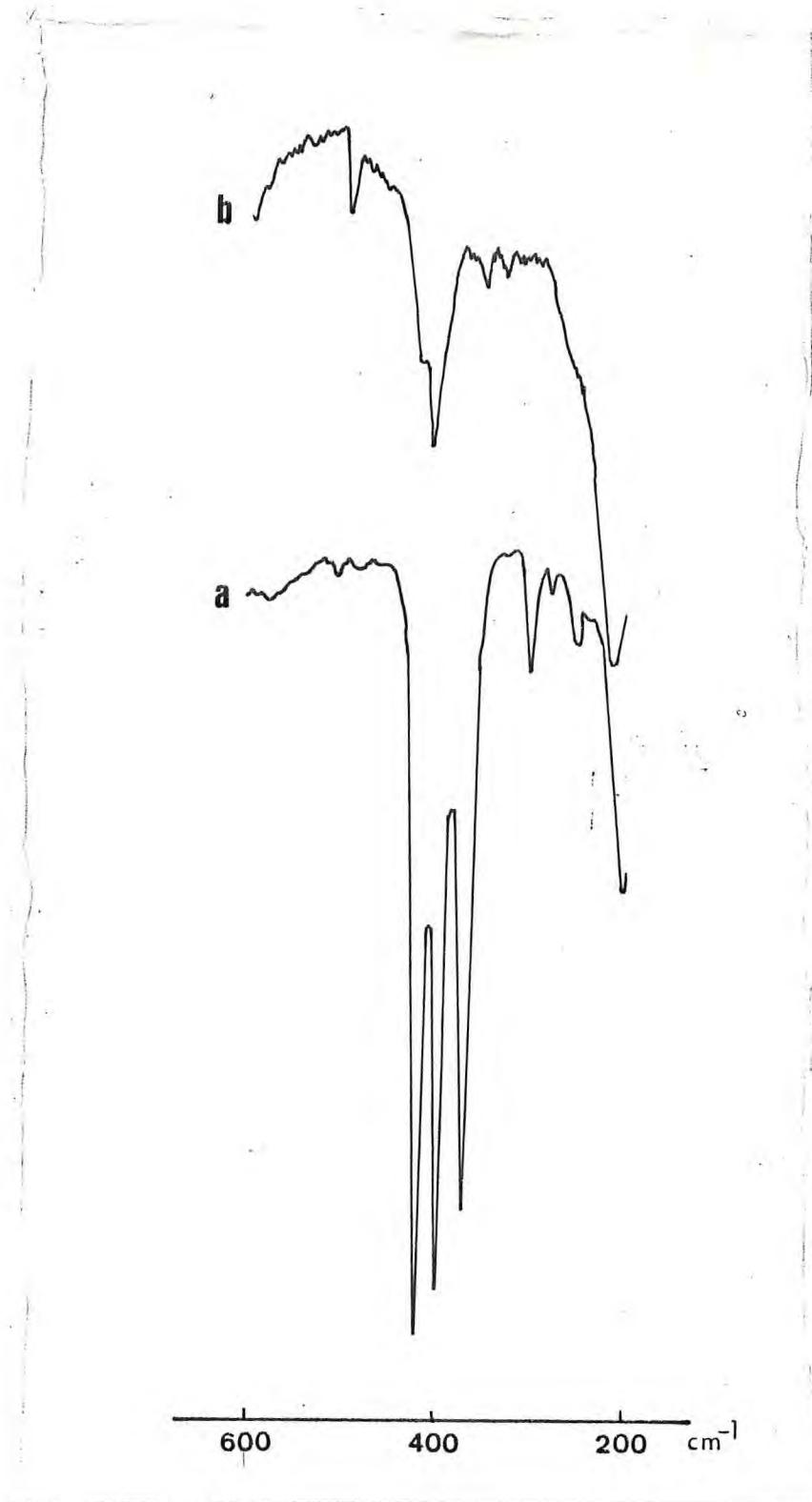


FIGURA 16 - Espectro de absorção na região do infravermelho:
(a) bpse; (b) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{bpse}$.

eletrólitos para esses complexos, sugerindo a formulação, $[\text{Ln}(\text{bpse})_2(\text{NO}_3)_3]$. Dessa maneira, atribuiu-se número de coordenação 7 para os íons lantanídeos.

3.7 - Espectroscopia Raman

Na TABELA 17 são mostrados os valores referente ao espectro Raman, obtido para o complexo de nitrato de európio. Tentou-se fazer, também, o espectro do ligante bpse, e dos demais complexos contendo o ânion perclorato, hexafluoro fosfato. Infelizmente não foi possível devido a decomposição dos mesmos.

Através do espectro vibracional no infravermelho, pode-se determinar se o grupo nitrato é iônico ou coordenado nos seus compostos, mas não se pode distinguir a presença de espécies mono ou bidentadas ou funcionando como pontes, devido todas elas pertencerem ao mesmo grupo pontual C_{2V} quando os átomos (do metal e do grupo nitrato) forem complanares¹⁴². Entretanto os modos ν_1 , ν_2 e ν_3 no grupo pontual C_{2V} pertencentes à representação totalmente simétrica¹⁵⁶ irreduzível A_1 podem ser identificados através de medidas de polarização no Raman, enquanto que o modo vibracional B_1 é depolarizado.

Nos nitratos monodentados deve ocorrer um desdobramento do modo vibracional E' em A_1 e B_1 , sendo que B_1 aparece em frequência mais alta. No caso de nitratos bidentados, haveria o mesmo desdobramento sendo contudo a frequência atribuída a A_1 mais alta que a atribuída ao modo vibracional B_1 .

Levando em consideração todas as evidências aqui discutidas e analisando os valores numéricos referentes ao espectro de Raman obtido e os valores teóricos para grupo C_{2V} monodentado e bidentado, sugere-se uma coordenação monodentada para os complexos aqui contendo grupos nitratos.

TABELA 17 - Freqüências das bandas de absorção do grupo nitrato no espectro de Raman

	a) Freqüências observadas (cm^{-1})	b) Freqüências Teóricas para C_2V (cm^{-1})	
		monodentado	- bidentado
$\nu_2(\text{A}_1)\text{P}$	1034	970-1034	1480-1650
$\nu_1(\text{A}_1)\text{P}$	1260	1253- 90	800
$\nu_4(\text{B}_1)\text{D}$	1500	1481-1531	1230-1350
$\nu_3(\text{A}_1)\text{P}$	740	~ 739	750
$\nu_5(\text{B}_1)\text{D}$		~ 713	700

a) Freqüências foram observadas usando linhas 4880\AA e 5145\AA .

b) Freqüências teóricas obtidas da referência 142.

3.8 - Termogravimetria

3.8.1 - Introdução

A termogravimetria consiste em medir as variações de peso de um sistema¹⁵⁶, quando a temperatura aumenta a um ritmo predeterminado.

Os dados são fornecidos sob a forma de curvas de registro contínuo que podem considerar-se como espectros térmicos. Estes termogramas caracterizam um sistema, de um ou múltiplos componentes, com base na variação das propriedades termodinâmicas e cinéticas das reações físico-químicas, em função da temperatura.

Determinado material, ao ser submetido à ação do calor, liberta produtos de decomposição voláteis que escapam da amostra provocando, conseqüentemente, perdas de massa que podem ser registradas por uma termobalança.

Os patamares na curva de decomposição, indicativos de peso constante, representam fases estáveis no correspondente intervalo de temperatura.

Uma inflexão pode significar a formação de um composto intermediário ou a absorção de um produto volátil à superfície (ou no interior) da nova fase sólida.

3.8.2 - Decomposição de sulfóxidos

SHELTON e DAVIS¹⁵⁷ concluíram que o efeito estérico exerce uma aceleração na decomposição dos dialquil sulfóxidos. Pode-se observar que, ao substituir o grupo metila no metil-t-butil sulfóxido por um outro t-butil, a velocidade da decomposição aumenta. Um grupo grande favorece a quebra parcial da ligação C-S.

As velocidades de decomposição de uma série de sulfóxidos dialquil, a 100°C, são mostradas na TABELA 18. Consta de reações de 1ª ordem e constantes de velocidades de decomposição.

TABELA 18 - Constantes de velocidade de decomposição de sulfóxidos¹⁵⁸ a 100°C para reações de 1ª ordem.

R ₁ , R ₂ S → O		10 ⁶ K (seg ⁻¹)
R ₁	R ₂	
n-propil	n-propil	0,06
isopropil	isopropil	6,0
metil	t-butil	6,3
Isopropil	t-butil	46,0
t-butil	t-butil	1170,0
fenil	isopropil	1,3
fenil	t-butil	205,0

^a0,05M em tolueno, proprionato 0,015M em O-diclorobenzeno.

3.8.3 - Decomposição de complexos

GURRIERI e colaboradores¹⁵⁸, ao esclarecer o comportamento dos complexos de lantanídeos com ligantes neutros mono e polidentados, cita vários fatores como a natureza do íon metálico central e a natureza do ligante, considerando em especial a estrutura molecular e as características estéricas.

Para BASOLO e JOHNSON¹⁵⁹ a estabilidade dos íons complexos depende também da natureza do íon metálico e do grupo ligante. Um maior tamanho do íon metálico e uma maior carga implica numa maior estabilidade de seus complexos. Efeitos devido ao campo cristalino também exercem influência na estabilidade dos complexos. Quanto ao grupo ligante os fatores: força básica, efeito de quelação, influência do tamanho do anel que forma o quelato e as tensões estéricas exercem papel importante na determinação da estabilidade dos complexos metálicos.

Os sulfóxidos atuam como base de Lewis, devido forte caráter doador dos elétrons livres localizados no oxigênio da ligação oxigênio-enxofre. Para BASOLO e JOHNSON¹⁵⁹ quanto maior a força de um grupo ligante que atua como base, maior sua tendência de formar complexos estáveis com os lantanídeos. A basicidade dos sulfóxidos decresce¹⁶⁰ à medida que se faz sucessivas substituições de grupos metila por grupo amino, devido a uma diminuição na habilidade dos elétrons do oxigênio, indicando que o par de elétrons livre sobre o nitrogênio não é efetivamente deslocalizado para o átomo de oxigênio.

3.8.4 - Curvas termogravimétricas dos complexos obtidos

As curvas termogravimétricas foram obtidas para os complexos de Nd e Eu, representativos da série de percloratos, hexafluorofosfatos e nitratos. Essas curvas termogravimétricas são apresentadas nas FIGURAS 17, 18 e 19.

A TABELA 19 mostra os valores dos intervalos de temperatura correspondentes as perdas de massa e os dados estequiométricos obtidos através das curvas termogravimétricas para os compostos aqui preparados.

Observando as curvas termogravimétricas obtidas para os complexos contendo íons percloratos (FIGURA 17), podemos notar bastante semelhança entre elas. Essas curvas apresentam somente um patamar de decomposição, que sugere ser proveniente da perda de massa de quatro moléculas do ligante bpse. Esses dados vêm reforçar a formulação apresentada anterior, para esses complexos, quanto a relação metal:ligante que é 1:4.

As curvas termogravimétricas para os complexos contendo ânion hexafluorofosfato (FIGURA 18) apresentam também um patamar de decomposição, se assemelhando as curvas termogravimétricas para os complexos contendo os ânions percloratos. Esse patamar de decomposição é decorrente, também, da saída de quatro moléculas do ligante bpse. Analogamente aos complexos de percloratos, esses dados termogravimétricos ratificam a composição do ligante na formação dos complexos, sugerindo que a formulação $[\text{Ln}(\text{bpse})_4] (\text{PF}_6)_3$ se encontra concordante com todos os dados apresentados até aqui.

Os compostos de percloratos e hexafluorofosfatos, em bora apresentando somente um patamar de decomposição, continuam perdendo massa com a elevação da temperatura. Cálculos estequiométricos mostram, no entanto, que o resíduo resultante da decomposição, contém espécies de perclorato de terras raras e hexafluorofosfatos de terras raras, respectivamente para complexos de percloratos e hexafluorofosfatos.

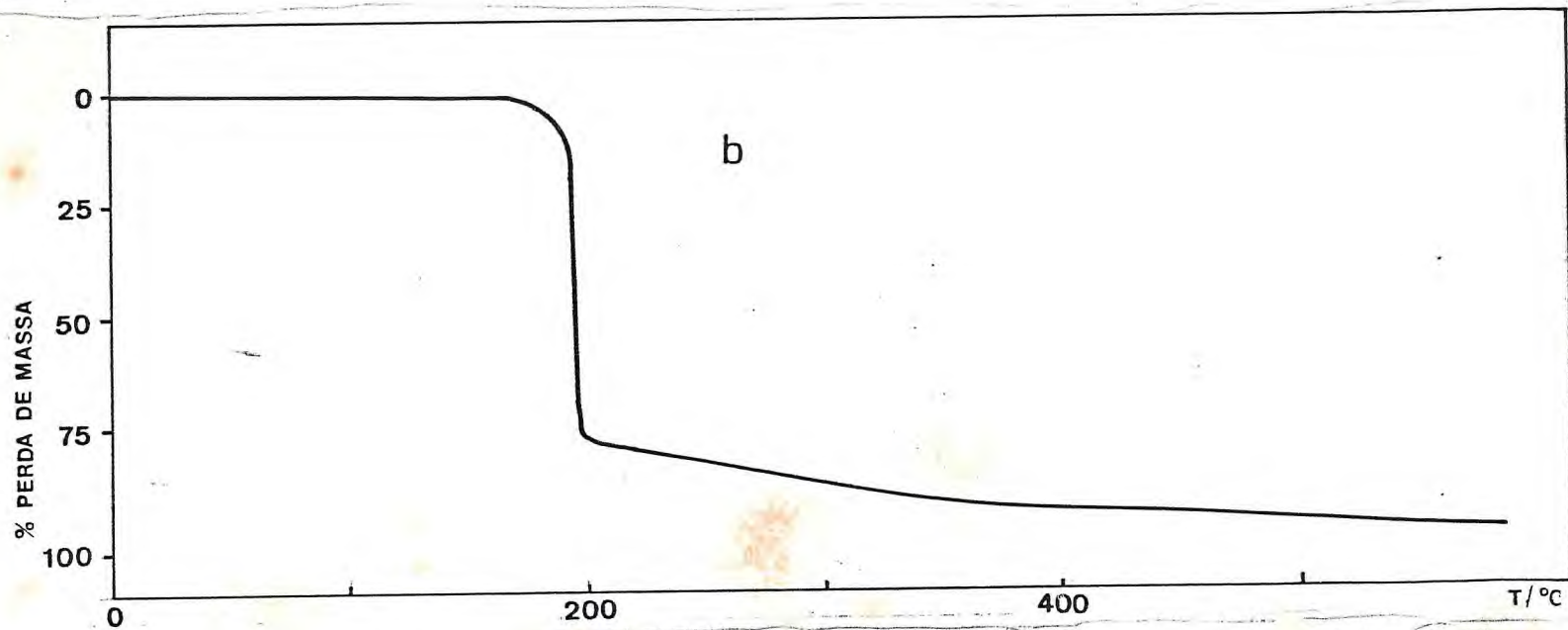
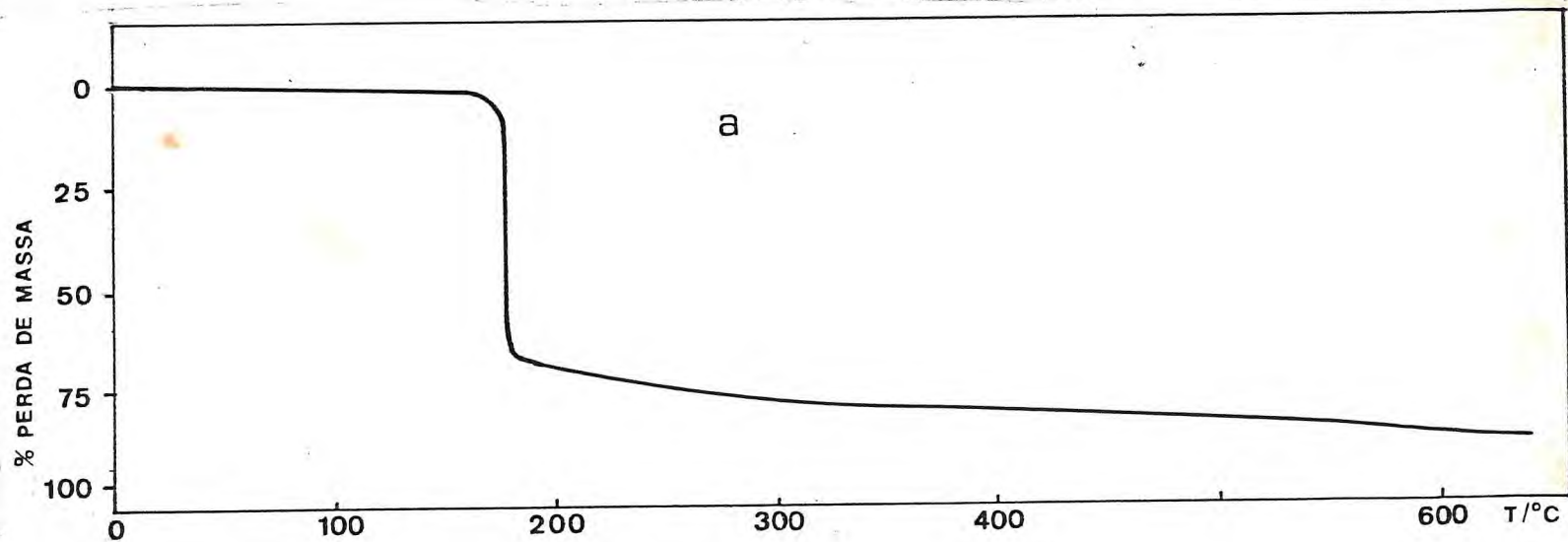


FIGURA 17 - Curvas termogravimétricas: (a) $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bpse}$; (b) $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bpse}$.

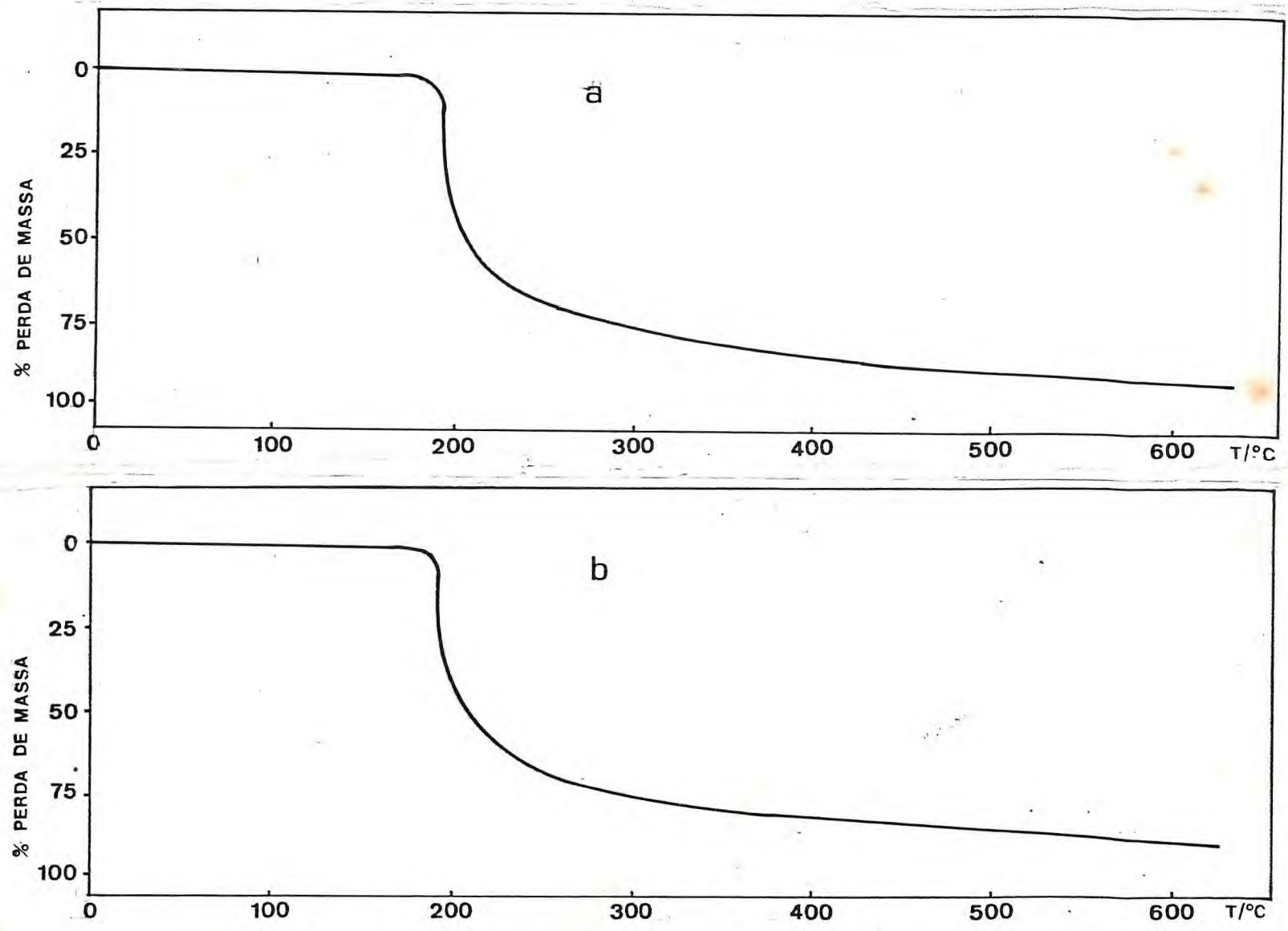


FIGURA 18 - Curvas termogravimétricas: (a) $\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{bpse}$; (b) $\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 3\text{bpse}$.

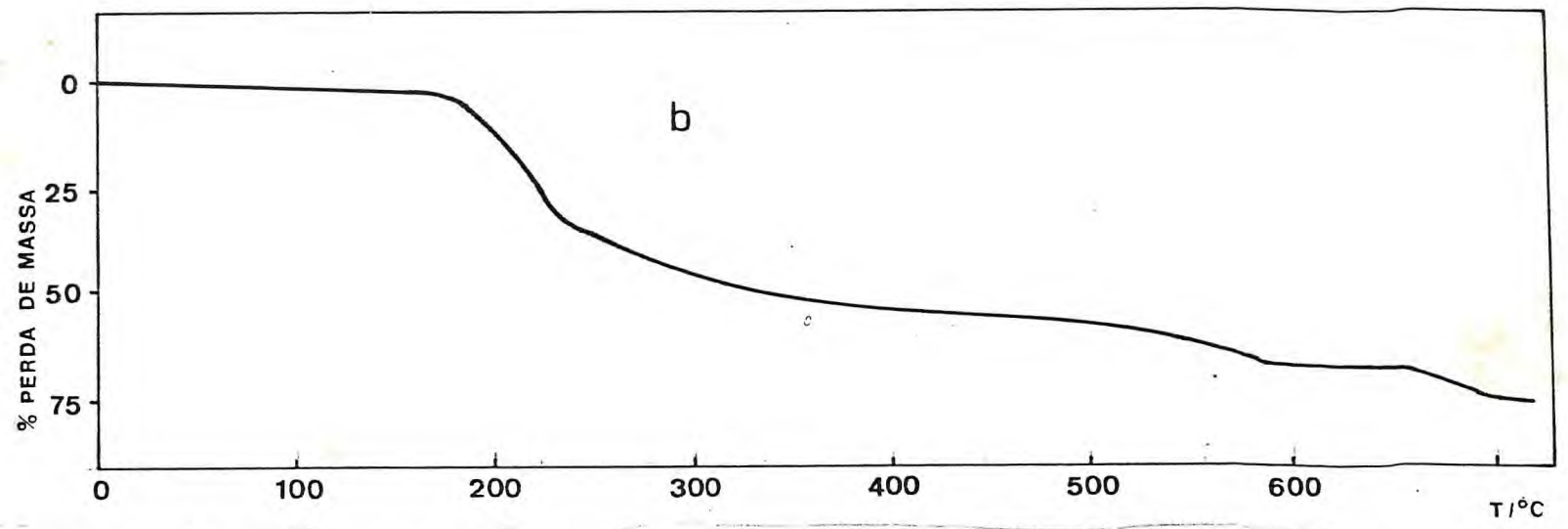
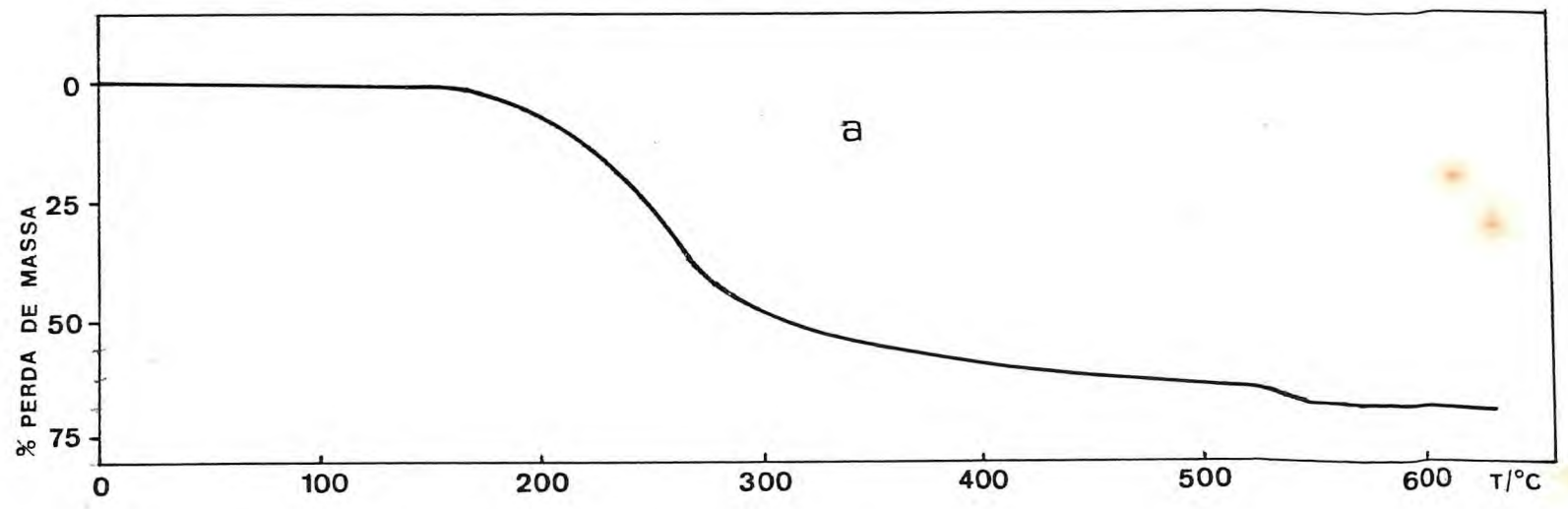


FIGURA 19 - Curvas termogravimétricas: (a) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

TABELA 19 - Valores de intervalos de temperatura e dados estequiométricos dos compostos obtidos.

Compostos	Massa Inicial (mg)	Intervalo de Temperatura (°C)	1ª Perda de Massa (%) Prático-Teórico	Intervalo de Temperatura (°C)	2ª Perda de Massa (%) Prático-Teórico	Resíduo (%)
Nd(bpse) ₄ (PF ₆) ₃	0,914	168,8-171,6	55,2 - 59,2	-	-	16,8
Eu(bpse) ₄ (PF ₆) ₃	0,914	160,0-167,8	53,1 - 58,9	-	-	17,9
Nd(bpse) ₄ (ClO ₄) ₃	0,771	182,2-182,7	66,1 - 65,5	-	-	5,3
Eu(bpse) ₄ (ClO ₄) ₃	0,958	197,5-198,4	68,8 - 65,1	-	-	8,1
Nd(bpse) ₂ (NO ₃) ₃	0,741	169,7-247,6	53,0 - 56,0	587,6-619,2	24,9 - 28,8	19,0
Eu(bpse) ₂ (NO ₃) ₃	0,947	191,7-264,4	53,3 - 55,4	598,8-651,2	18,4 - 1 ,3	21,8

As curvas termogravimétricas para os complexos contendo ânions nitratos, apresentadas na FIGURA 19, mostram dois patamares de decomposição, que nos leva a sugerir uma formulação diferente desses complexos, em relação aos complexos de percloratos e hexafluorofosfatos aqui preparados.

Com relação à perda de massa apresentada pelos complexos nas referentes curvas termogravimétricas, observamos que o primeiro patamar pode tratar-se da perda de duas moléculas de bpse e o segundo patamar refere-se a decomposição de dois íons nitratos.

Um pequeno resíduo resultante deve corresponder a espécie contendo o grupamento nitrato de terras raras. Esses dados nos levam a sugerir que na composição dos complexos contendo ânions nitratos, há duas moléculas de bpse, confirmando a formulação apresentada anteriormente $[\text{Ln}(\text{bpse})_2(\text{NO}_3)_3]$.

3.9 - Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN^1H)

A espectroscopia de MMN^1H tem sofrido um grande desenvolvimento, seja na utilização desta técnica como ferramenta na determinação estrutural de uma substância, seja na caracterização de um composto orgânico ou inorgânico. Datam de 1968 as primeiras publicações de espectros de RMN^1H de dissulfóxidos¹⁰⁶. O objetivo maior desses trabalhos era no sentido de verificar a influência dos dois centros quirais sobre o comportamento dos prótons metilênicos. Verificou-se que os espectros de RMN^1H dos diastereoisômeros de um dado dissulfóxido podem diferir ou ser iguais entre si, dependendo do caso. Infelizmente, a conclusão que se chegou após esses estudos é que a identificação dos diastereoisômeros por RMN^1H só pode ser feita com segurança no caso dos β -dissulfóxidos. Esses estudos, no entanto, serviram para mostrar que os prótons metilênicos nos γ -dissulfóxidos são não equivalentes. A equivalência, verificada em alguns casos, é acidental.

FILGUEIRAS e colaboradores¹⁰¹ analisando detalhadamente o espectro de RMN¹H a 400 MHz em CDCl₃ de rac-(nPrSOCH₂)₂, mostraram, com auxílio de técnicas de irradiação, que a não equivalência também ocorre no CH₂ do grupo n-propila diretamente ligado ao enxofre. Isso se deve a ligação do CH₂ a um centro quirál.

Após HENCKLEY¹⁶¹ demonstrar a aplicação prática de quelatos de lantanídios no sentido de induzir deslocamentos químicos nos espectros de RMN¹H, essa técnica ganhou uma enorme popularidade na área da espectroscopia. A formação de um complexo entre um nucleófilo e um sal de lantanídio é a responsável pelo deslocamento químico. Não se sabe ao certo porque complexos de európio induzem deslocamentos paramagnéticos, enquanto complexos de praseodímio induzem deslocamentos diamagnéticos.

Os γ -dissulfóxidos possuem dois grupos sulfinila polares com alta capacidade de doação de elétrons. Interação desses compostos com sais de lantanídios induz deslocamentos químicos no espectro do substrato (γ -dissulfóxidos). As grandes desvantagens do método são: alargamento dos sinais de absorção e a pouca solubilidade dos complexos nos solventes usuais em RMN¹H (CCl₄, CDCl₃, (CD₃)₂CO).

A espectroscopia de RMN¹H foi utilizada neste trabalho com dois objetivos: primeiro, caracterizar a formação do ligante a partir do dissulfeto correspondente ((4,7-ditiodecano) e, segundo, caracterizar a formação do complexo com sais de lantanídeo.

A análise do espectro de RMN¹H de 4,7-ditiodecano em CDCl₃ (FIGURA 20) mostra quatro grupos distintos de bandas de absorção indicando que na molécula existem quatro tipos de prótons. Na região de absorção mais baixa do espectro, 2,7 δ , aparece uma banda simples correspondente a quatro prótons que pode ser atribuída aos prótons metilênicos inseridos entre os dois átomos de enxofre da molécula. A banda tripla centrada em 2,6 δ corresponde aos prótons metilênicos ligados diretamente aos átomos de enxofre. A multiplicidade (triplete) indica que este grupo deve possuir em sua vizi-

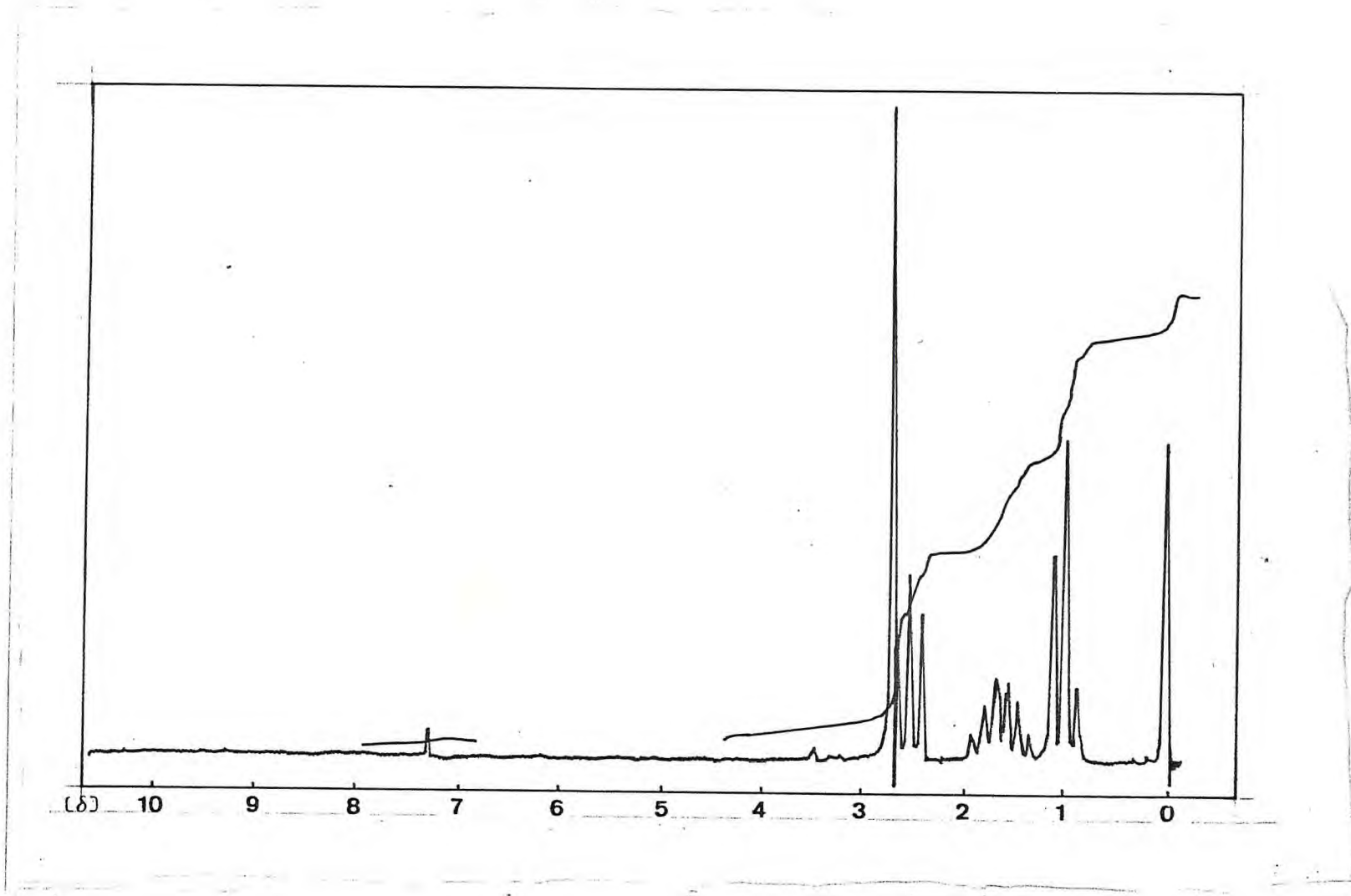


FIGURA 20 - Espectro de ressonância magnética nuclear protônica do composto 4,7-ditiodecano, obtido em solução de CDCl_3 .

nhança um carbono portador de dois prótons. O multipletto centrado em 1,7 δ pode ser atribuído aos prótons do carbono ligado por um grupo metileno e um grupo metila. Na região de absorção mais alta do espectro aparece um simpleto, 1,0 δ , correspondente a absorção dos prótons do grupo metila. A multiplicidade (tripletto) indica a vizinhança de um grupo metileno.

O espectro de RMN^1H do produto de oxidação do dissulfeto com dimetilsulfóxido (DMSO) catalisado por HCl (FIGURA 21) mostra que houve a formação do ligante.

É sabido que a posição de absorção de cada próton em uma molécula depende do ambiente estrutural no qual ele está inserido. Ao se fazer a comparação dos espectros de RMN^1H do dissulfeto (FIGURA 20) e do espectro de RMN^1H do produto de reação (FIGURA 21) nota-se que existem diferenças substanciais entre os dois.

Era de esperar-se que a introdução de S=O na molécula causasse uma maior desproteção dos prótons metilênicos ligados diretamente a esses grupos. De fato, observa-se que no espectro de RMN^1H do ligante (FIGURA 21) todas as bandas de absorção sofreram um deslocamento para campo mais baixo, sendo que nas absorções atribuídas aos prótons metilênicos ligados diretamente aos grupos sulfinila esses deslocamentos foram mais significativos.

A multiplicidade dos sinais de absorção dos prótons metilênicos ligados diretamente aos grupos sulfinila foi totalmente modificada; de um simpleto e tripletto bem caracterizado (FIGURA 20) passamos a um multipletto complexo indicando nova vizinhança estrutural. Isso se deve principalmente ao fato de que nos ligantes γ -dissulfóxidos os prótons dos grupos metilênicos inseridos entre os grupos sulfinila e dos grupos metilênicos ligados a eles não são mais equivalentes e, portanto, não possuem os mesmos deslocamentos químicos.

As modificações ocorridas, principalmente, nas posições de absorção dos prótons ligados a átomos de carbono vizinhos aos grupos sulfinila ao se passar do espectro de RMN^1H do ligante (FIGURA 21) para o espectro de RMN^1H do

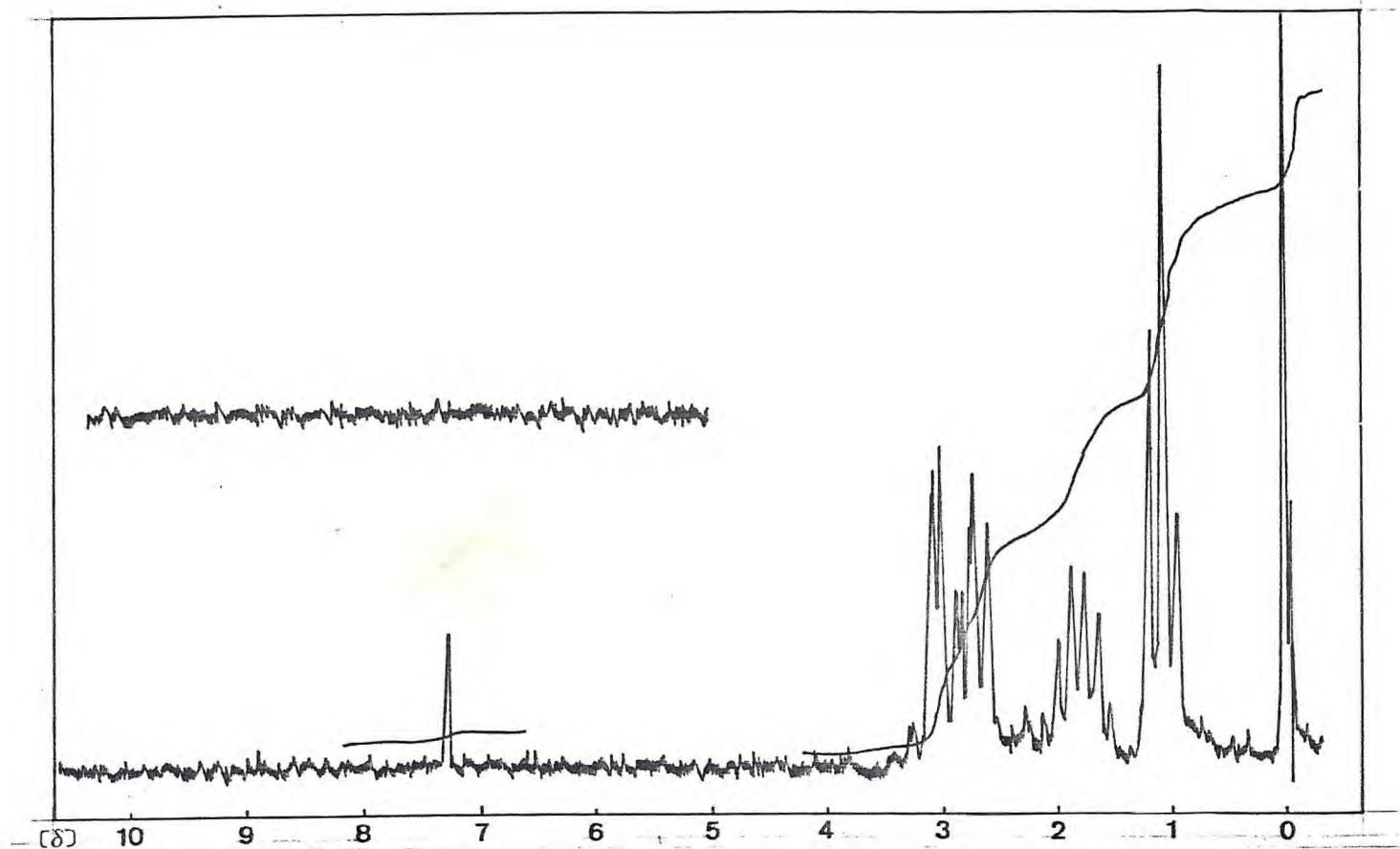
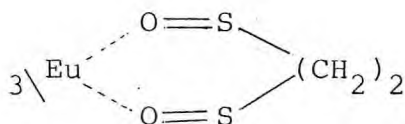


FIGURA 21 - Espectro de ressonância magnética nuclear protônica do composto 1,2-bis(propil-sulfinil)etano, obtido em solução de CDCl_3 .

$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{pbse}$ (FIGURA 22) indica claramente que o complexo possui uma outra formação estrutural. Análise mais detalhada de seu espectro de RMN^1H mostra que o multiplete correspondente a absorção dos prótons metilênicos inseridos entre os grupos sulfinila foi transformado em um simpleto. A integração dos sinais de absorção no espectro mostra que o simpleto corresponde a quatro prótons. Essa transformação sugere que esses prótons no complexo de lantanídeo se encontram, provavelmente, numa formulação¹⁶² como indicado abaixo:



Ou em outra formulação que anule a não equivalência dos prótons citados. A formação do complexo via átomo de oxigênio também foi sugerida pela análise de IV, como discutido anteriormente.

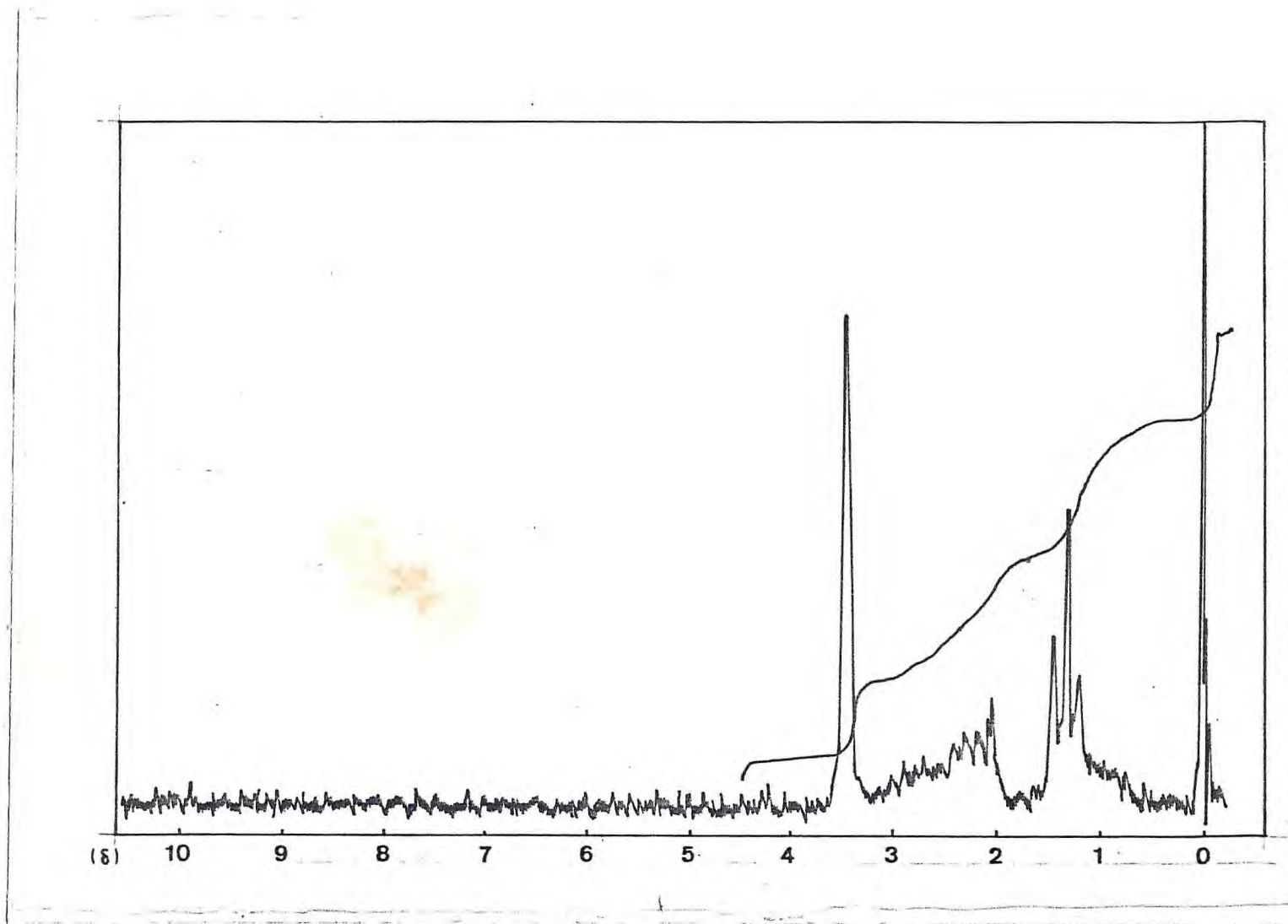
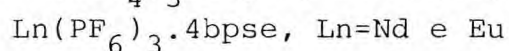
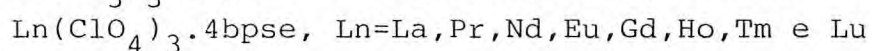
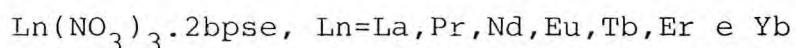


FIGURA 22 - Espectro de ressonância magnética nuclear protônica do composto $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bpse}$, obtido em solução $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

4 - CONCLUSÕES

1) Das interações entre o ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano e nitratos, percloratos ou hexafluorofosfatos lantanídicos, em meio etanólico e à temperatura ambiente, foram obtidos compostos de coordenação.

2) Através dos resultados analíticos, sugere-se as seguintes formulações para os complexos:



3) Os espectros na região do infravermelho dos complexos mostram um deslocamento da banda de estiramento S=O para regiões de menor frequência, em relação ao sulfóxido livre, indicando que houve coordenação através dos átomos de oxigênio dos grupos sulfinila ao íon lantanídeo.

4) Dados do infravermelho fornecem indicação de que o íon nitrato está coordenado nos complexos enquanto os percloratos e hexafluorofosfatos permanecem na forma iônica.

5) As medidas de condutância molar confirmam os resultados do infravermelho: o derivado nitrato revela-se um não-eletrólito enquanto os percloratos e hexafluorofosfatos mostram comportamento de eletrólito 1:3.

6) A termogravimetria evidencia a volatibilidade do ligante (bpse) bem como reforça a formulação sugerida para os complexos.

7) Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear Protônica

do dissulfeto e do dissulfóxido mostram diferenças substanciais, evidenciadas pela multiplicidade dos sinais de absorção dos prótons dos grupos ligados diretamente aos grupos sulfinila, que foi totalmente modificada de um simpleto e triplete bem caracterizados para um multiplete complexo, indicando nova vizinhança estrutural.

- 8) A comparação dos espectros RMN-¹H do ligante e dos complexos, também mostra sensíveis diferenças, o que indica a interação do dissulfóxido com os sais lantanídicos.
- 9) Os dados obtidos da espectroscopia de Raman sugerem coordenação monodentada para os complexos contendo ânions nitratos.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - MOELLER, T., MARTIN, D.F., THOMPSON, L.C., FERRÚS, R., FEISTEL, G.R., e RANDALL, W.J., The coordination chemistry of yttrium and the rare earth metal ions. J. Chem. Rev., 65, 1 1965.
- 2 - BRAGA, L.S.P. e VICENTINI, G. - Compostos de Adição entre Nitratos dos Elementos Lantanídios e N,N-dimetil-difenilfosfinamida. Ciência e Cultura, 21, 179, 1969.
- 3 - BRAGA, L.S.P. - Compostos de Adição entre N,N-dimetil-difenilfosfinamida e alguns Nitratos dos Elementos Lantanídios e de ítrio, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1970.
- 4 - BRAGA, L.S.P. e VICENTINI, G. - N,N-dimethyldiphenylphosphinamide Adducts of some Lanthanide Nitrates, J. Inorg. Nucl. Chem, 33, 2959, 1971.
- 5 - HOLANDA, J.A.P. - "Alguns derivados lantanídicos do ácido etilenoditiodiacético", Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1972.
- 6 - PARENTE, L.T.S. - Estudo Espectrofotométrico dos Compostos de ítrio com Ácido Cloranílico e Aplicação de um dos Compostos Insolúveis para dosagem de oxalatos, Dissertação de Mestrado, PUC/RJ, 1972.
- 7 - GIESBRECHT, E. e HOLANDA, J.A.P. - Derivados Lantanídicos do Ácido Etilenodiodiacético. Ciência e Cultura, 24, 53, 1972.
- 8 - MATOS, J.E.X. e VICENTINI, G. - Compostos de Adição entre Brometos dos Lantanídios e a N,N,N',N'-Tetrametiluréia. Ciência e Cultura, 24, 51. 1972.
- 9 - HOLANDA, M.I.D., HOLANDA, J.A.P. e SÁ, G.F. - Coordenação de íons lantanídicos utilizando 2,6 - diacetilpirina como ligante. Ciência e Cultura, 26, 122, 1974.
- 10 - MELO, S.M. e SERRA, O.A. - Tetrafenilborato como Ânion em Compostos de Adição de Lantanídios. Ciência e Cultura, 26, 128, 1974.

- 11 - SÁ, G.F.; RODRIGUES, J.F.; CARNEIRO, C.C.B.S. - Coordenação de Percloratos dos Elementos Lantanídicos com 2,2-dstiodipiridina. *Ciência e Cultura*, 26, 122, 1974.
- 12 - SERRA, O.A. e MELO, S.M. - Tetrafenilborato como ânion em compostos de adição de lantanídios. III. Complexos com hexametilfosforamida hexa-coordenada. *Ciência e Cultura*, 27, 111, 1975.
- 13 - HOLANDA, J.A.P. e GIESBRECHT - "Some lanthanide derivatives of ethylenedithiodiacetic acid", *Anais Acad. Bras. Ciênc.*, 47, 91, 1975.
- 14 - MATOS, J.E.X. - Compostos de Adição entre Brometos de Ítrio e Lantanídios (III) e a 1,1,3,3,-tetrametiluréia (TMU), Tese de Doutorado, USP, 1975.
- 15 - MELO, S.M. - Tetrafenilboratos de Lantanídios - Hexametilfosforamida como ligante. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1975.
- 16 - MATOS, J.E.X. e VICENTINI, G. - N,N,N,N-tetrametyluréia (TMU) adducts of Lanthanide Bromides, *An. Acad. Bras. Ciências* 48(4), 701, 1976.
- 17 - BRITO, M.A.; COELHO, A.L.; ANDRADE, A.C.M. e SÁ, G.F. - Coordenação de íons lantanídicos com 1,10 Fenantrolina N-Óxido. *Ciência e Cultura*, 28, 145 (1976).
- 18 - MELO, S.M. e SERRA, O.A. - Hexamethyphosphoramide Complexes of Lanthanide Ions Containing Tetraphenylborate as a Non-Coordenating Anion. *Proc. Rare Earth Res. Conf.*, 12th, 1. 180-5, 1976.
- 19 - AIROLDI, C. e DIAS, F.S. - Compostos de adição entre percloratos e nitratos de alguns lantanídios e N-(2-piridil)acetamida. *Ciência e Cultura*, 28, 110, 1976.
- 20 - VICENTINI, G. e SILVA, A.M. da - Compostos de Adição entre Hexafluorofosfatos dos Lantanídios e N,N-dimetilfosfinamida. *Ciência e Cultura*, 28, 110, 1976.
- 21 - VICENTINI, G. e SILVA, A.M. da - Compostos de Adição entre Brometos dos Lantanídios e N,N-dimetil-difenilfosfinamida. *Ciência e Cultura*, 28, 112, 1976.

- 22 - DIAS, F.S. e AIROLDI, C. - Evidências adicionais sobre a coordenação da N-(2-piridil)acetomida com lantanídios. *Ciência e Cultura*, 29, 389, 1977.
- 23 - DIAS, F.S. - Compostos de Adição entre percloratos e nitratos de alguns lantanídios (III) e a N-(2-piridil)acetamida (AAPH), Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1977.
- 24 - BRAGA, S.S.P. e VICENTINI, G. - Compostos de Adição entre Hexafluorofosfatos dos Lantanídios e a N,N-dimetilformamida (DMF). *Ciência e Cultura*, 29, 394, 1977.
- 25 - JATAHY, L.M.C. e SOUSA, E.F. - Coordenação de Íons Lantanídios com o Ligante Metil-2-piridil-acetato. *Ciência e Cultura*, 29, 396, 1977.
- 26 - MELO, S.M. e ALBUQUERQUE, V.L.M. - Síntese de compostos de adição entre percloratos dos lantanídios e a 5,7-dimetil-1,8-naftisidina-2-ol. *Ciência e Cultura*, 29(7), 402, 1977.
- 27 - HOLANDA, J.A.P.; GIESBRECHT, E.; LAKATOS-OSÓRIO, U.K. e SERRA, O.A. - Compostos de Lantanídios com dissulfóxido: 1. meso-1, 2 bis (metilsulfinil)etano. *Ciência e Cultura*, 29, 390, 1977.
- 28 - HOLANDA, J.A.P., GIESBRECHT, E., LAKATOS OSÓRIO, U.K. e SERRA, O.A. Coordination Composts of Lanthanide Perchlorates With dissulphoxides, *Proc. Int. Conf. Coord. Chem. (18th)*, São Paulo, 1977.
- 29 - SILVA, A.M. e VICENTINI, G. - N,N,dimetyl-diphenyl Phosphinamide (DDPP) adducts of lanthanide hexafluorophosphates, *An. Aca. Brasileira Ciência*, 49, 553-57, 1977.
- 30 - VICENTINI, G. e SILVA, A.M. da - Compostos de Adição entre Brometos dos Lantanídios e Difenilfosfinamida. *Ciência e Cultura*, 29, 394, 1977.
- 31 - HOLANDA, J.A.P. - "Observações sobre a Coordenação de íons lantanídios (III) com 1,2-bis(metilsulfinil)etano", Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1978.

- 32 - MELO, S.M. - Parâmetros de Campo Cristalino dos Percloratos Lantanídicos com a Hexametilfosforamida. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1978.
- 33 - SILVA, A.M. da - Compostos de Adição entre sais dos Elementos Ítrio e Lantanídios (III) e os Ligantes, N,N-Dimetil-Difenilfosfinamida (DPPA) e Difenilfosfinamida (DDPA), Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1978.
- 34 - HOLANDA, J.A.P.; LAKATOS OSÓRIO, V.K.; GIESBRECHT, E. e SERRA, O.A. - Caso favorável para a aplicação de um cálculo simples dos Parâmetros de Campo Cristalino $\text{Eu}(\text{meso-bmse})_4(\text{ClO}_4)_3$. *Ciência e Cultura*, 30, 277, 1978.
- 35 - HOLANDA, J.A.P.; LAKATOS OSÓRIO, V.K. e GIESBRECHT, E. - Compostos de Lantanídios com dissulfóxido: II: Rac.-1,2-bis(metilsulfinil)etano e III. 1,2-bis(etil sulfinil)etano. *Ciência e Cultura*, 30, 272, 1978.
- 36 - MELO, S.M.; SERRA, O.A.; BERWERTH, E.C. & THOMPSON, L. C. - Determinação dos Parâmetros de Campo Cristalino de Compostos de Coordenação Dopados com Eu(III). *Ciência e Cultura*, 30, 270, 1978.
- 37 - PEREIRA, E.S.; KUYA, M.K. e GIESBRECHT, E. - Estudo da Ação Comparativa da 2-imidazolidinona (Im) e da dimetilimidazolidinona (DMIm) - em relação a sais de Lantanídios. *Ciência e Cultura*, 30, 272, 1978.
- 38 - SOUZA, M.A.M.; DIAS, F.S. e AIROLDI, C. - Complexos de Percloratos de Lantanídios com a Acetoacetanilida. *Ciência e Cultura*, 30, 281, 1978.
- 39 - BRAGA, L.S.P. e VICENTINI, G. - Estudos Espectrais e Termoanalíticos de Compostos de Adição de hexafluorofosfatos de Lantanídios e N,N-Dimetilformamida (DMF). *Ciência e Cultura*, 31, 327, 1979.
- 40 - HOLANDA, J.A.P.; THOMPSON, L.; SERRA, O.A. e LAKATOS OSÓRIO, U.K. - Resultados do Cálculo dos Parâmetros de Campo Cristalino do $\text{Eu}(\text{rac-bmse})(\text{ClO}_4)_3$, *Ciência e Cultura*, 31, 328, 1979.

- 41 - MELO, S.M.; JATAHY, L.M.C. & ALBUQUERQUE, V.L.M. - Compostos de Coordenação de Hexafluoroarsenato de Elementos Lantanídicos I) Tetrametiluréia a Hexametilfosforamida. 1º Encontro Regional de Química, SBQ, São Carlos, 1979.
- 42 - MELO, S.M. e NASCIMENTO, A.B. - Estudo Comparativo entre Métodos de Síntese dos Hexafluoroarsenatos de Elementos Lantanídicos e a Hexametilfosforamida. 1º Encontro Regional de Química, SBQ, São Carlos, 1979.
- 43 - MELO, S.M. e SERRA, O.A. - Espectros e Estrutura de Compostos de Adição entre Hexafluoroarsenatos Lantanídicos. I) Hexametilfosforamida (HMPA) e Tetrametiluréia (TMU). 1º Encontro Regional de Química, SBQ, São Carlos, 1979.
- 44 - SILVA, A.M. da; SOUSA, M.A.A. e JUNIOR, J.R.S. - Pesquisa de Complexos formados entre Sais de Lantanídios e Morfolino 4-carboditioato. Ciência e Cultura, 31, 329, 1979.
- 45 - SOUZA, M.A.A. e SILVA, A.M. da - Compostos de Adição de Sais de Lantanídios e Ácido 4-Morfolinocarboditioico. Ciência e Cultura, 31, 329, 1979.
- 46 - MELO, S.M., KUYA, M.K. e SERRA, O.A. - Tetraphenylborate as a Non-Coordinating Anion in Hexamethylphosphoramide (HMPA) and Tetramethylureia (TMU) Lanthanide Complexes. An. Acad. Brasileira Ciência, 5, 239, 1979.
- 47 - PEREIRA, E.S. - Compostos de Adição de Percloratos e Cloretos de Terras Raras com Etilenouréia e a 1,3-dimetiletilenouréia. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1979.
- 48 - HOLANDA, J.A.P.; ALMEIDA, M.M.B.; CHAVES, J.T.V. e HOLANDA, M.I.D. - Compostos de Coordenação entre nitratos lantanídicos e o dissulfóxido 1,2-bis(etil-sulfinil)etano. Ciência e Cultura, 32, 369, 1980.
- 49 - JATHAY, L.M.C. e MELO, S.M. - Síntese e Propriedades dos Compostos de Adição entre Hexafluoroarsenato de Lantanídios e a Tetrametiluréia (TMU): Ciência e Cultura, 32, 368, 1980.

- 50 - MELO, S.M. e COSTA, E.A. - Coordenação de Dimetilsulfóxido (DMSO) aos Hexafluoroarsenatos de Íons Lantanídicos Trivalentes. *Ciência e Cultura*, 32, 368, 1980.
- 51 - BRAGA, L.S.P. e VICENTINE, G. - N,N-Dimethylformamide (DMF) Adducts of Lanthanide Hexafluorophosphates, *An. Acad. Brasileira Ciência*, 53, 3, 453, 1981.
- 52 - HOLANDA, J.A.P. e ANDRADE, Z.M. - Composto de Coordenação entre Percloratos Lantanídicos e o dissulfóxido 1,2-bis(propilsulfinil)etano. *Ciência e Cultura*, 33, 359, 1981.
- 53 - MELO, S.M. e ALBUQUERQUE, V.L.M. - Fluorescência dos Complexos de Hexametilfosforamida (HMPA), com Hexafluoroarsenato de Európio (III). *Ciência e Cultura*, 33(7), 416, 1981.
- 54 - MELO, S.M. - Síntese e propriedades dos hexafluoroarsenatos de lantanídios trivalentes com o 4-fenil-piridina-N-óxido. *Ciência e Cultura*, 33, 350, 1981.
- 55 - MELO, S.M. - Estudo do sítio de ligação do íon Ln(III) no hexafluoroarsenato de Európio com trifenilfosfinóxido. *Ciência e Cultura*, 33, 417, 1981.
- 56 - PEREIRA, E.S. e KUYA, M.K. - N,N-Dimethyleneurea (DMEU) complexes of lanthanide perchlorates. *J. Inorg. Chem.* 43, 10, 1981.
- 57 - MELO, S.M. e RICARDO, N.M.P.S. - Lanthanide Hexafluoroantimonate Complexes of hexamethylphosphoramide, *Proc. 15th Rare Earth Research Conference Rolla, Missouri, USA*, 1981.
- 58 - MELO, S.M. e RICARDO, N.M.P.S. - Compostos de coordenação de alta simetria. I) Hexafluoroantimoniatos lantanídicos com a hexametilfosforamida. *Ciência e Cultura*, 33, 417, 1981.
- 59 - MELO, S.M.; RICARDO, N.M.P.S. e SILVA, A.M. da - hexafluoroarsenato como ânion não-coordenante em complexos lantanídicos com a dimetilacetamida. *Ciência e Cultura*, 33, 366, 1981.

- 60 - SILVA, A.M. da e GADELHA, J.C.M. - Pesquisa de complexos formados entre cloretos de lantanídios e a morfina. *Ciência e Cultura*, 33, 363, 1981.
- 61 - SILVA, A.M. da e SOUZA, E.F. de - Complexos da Dimetilgloxima com nitratos de lantanídios. *Ciência e Cultura*, 33, 363, 1981.
- 62 - SILVA, A.M. da; TAVARES, M.G.R. e RODRIGUES, M.G.C. - Pesquisa de Complexos formados entre nitratos e percloratos de lantanídios e o morfolino-4-carboditioato. *Ciência e Cultura*, 33, 364, 1981.
- 63 - SILVA, A.M. da e VICENTINI, G. - Adducts of Lanthanide Bromides and Diphenylphosphinamide (DPPA) and N,N-dimetyldiphenylphosphinamide (DDPA). *Rev. Latino Americana Química*, 12, 21-23, 1983.
- 64 - JATAHY, L.M.C. - Compostos de alta Simetria - uma Análise Espectroscópica. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, 1982.
- 65 - ANDRADE, Z.M.; HOLANDA, J.A.P. e ALMEIDA, M.M.B. - Compostos de Coordenação entre hexafluorofosfatos lantanídicos e o dissulfóxido 1,2-bis(propilsulfinil)etano (bpse). *Ciência e Cultura*, 34, 404, 1982.
- 66 - DIAS, F.S.; SILVEIRA, A.S. e MELO, S.M. - Compostos de coordenação entre sais de lantanídios e a N-metildiacetamida. *Ciência e Cultura*, 34, 406, 1982.
- 67 - MATOS, J.E.X. e FONTENELE, E.G. - Complexos Metálicos de Ácidos tiopolicarboxílicos I. Lantanídios trivalentes. *Ciência e Cultura*, 34, 401, 1982.
- 68 - MATOS, J.E.X. de, e OLIVEIRA, J.M.B. - Síntese e Caracterização de Derivados Lantanídicos do ácido benzidiotitiocarbâmico. *Ciência e Cultura*, 34, 401, 1982.
- 69 - MELO, S.M. - Compostos de Coordenação de alta simetria (III) hexafluoroantimonatos lantanídicos com a tetrametiluréia. *Ciência e Cultura*, 34, 406, 1982.

- 70 - MELO, S.M. e JATAHY, L.M.C. - "Espectro, Níveis de Energia e Parâmetros de Campo Cristalino do Eu^{3+} no Complexo: $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$. *Ciência e Cultura*, 34, 424, 1982.
- 71 - MELO, S.M.; MATOS, S.M.A. e SILVA, A.M. da - Síntese e Estudos Espectroscópicos dos Hexafluoroarsenatos de lantanídeos com o metildifenilfosfinóxido. *Ciência e Cultura*, 34, 423, 1982.
- 72 - SILVA, A.M. da, e MELO, S.M. - Síntese, Caracterização e Propriedades Espectrais de Compostos de Coordenação Formados pelos Hexafluorofosfatos de Lantanídeos Trivalentes com o Metildifenilfosfinóxido. *Ciência e Cultura*, 34, 417, 1982.
- 73 - MATOS, J.E.X. de; FONTENELE, E.M.G. e OLIVEIRA, J.M.B. - Complexos Metálicos de ácidos tiopolicarboxílicos II. Lantanídeos trivalentes. *Ciência e Cultura*, 35 (07), 383, 1983.
- 74 - MATOS, J.E.X. de; OLIVEIRA, J.M.b. de e OLIVEIRA, F.B. de - Derivados lantanídicos trivalentes do ácido tris-(hidroximetil)-aminometanoditiocarbâmico. *Ciência e Cultura*, 35(07), 383, 1983.
- 75 - MELO, S.M. - Fluorescência dos complexos da HMPA. II) Hexametilfosforamida no sítio do hexacianocobalto de Európio. *Ciência e Cultura*, 35(07), 383, 1983.
- 76 - MELO, S.M. e LIMA, M.E.P. - Compostos de coordenação entre os hexafluorofosfatos de lantanídeos e o 4-fenilpiridina-N-óxido. *Ciência e Cultura*, 35(07), 383, 1983.
- 77 - MELO, S.M. e SILVEIRA, A.S. - Coordenação da Piridina-N-óxido aos hexafluoroarsenatos de lantanídeos trivalentes. *Ciência e Cultura*, 35(07), 383, 1983.
- 78 - ALBUQUERQUE, V.L.M. - Complexos de íons lantanídeos com Hexametilfosforamida-Hexafluoroarsenato com o ânio Não-Coordenante. Dissertação de Mestrado, UFC, 1983.

- 79 - BRAGA, L.S.P. - Compostos de Adição entre Hexafluorofosfatos de lantanídeos (III) e de Ítrio (III) e a N,N-dimetilformamida (DMF). Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1983.
- 80 - MELO, S.M. e JATAHY, L.M.C. - "Spectroscopic Studie of High Symmetry Lanthanide Adducts". J. Less-common Metals, 34, 297, 1983.
- 81 - MELO, S.M. e SILVEIRA, A.S. - "Hexafluoroarsenato as a non-coordination anion in lanthanide complexes with the diphenyl Sulphoxide Ligand". J. Less-Common Metals, 34, 305, 1983.
- 82 - OLIVEIRA, J.M.B. - Síntese e Caracterização de Derivados Lantanídicos do Ácido Benzidinaditio Carbônico. Dissertação de Mestrado, UFC, 1983.
- 83 - SILVEIRA, A.S. - Compostos de Coordenação entre os Hexafluoroarsenatos de Terras Raras e o Difenil Sulfoxido. Dissertação de Mestrado, UFC, 1983.
- 84 - SILVA, A.M. e SOUSA, E.F. - Caracterização dos compostos de coordenação formados entre o $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ e hexafluorofosfatos de lantanídeos. Ciência e Cultura, 36, 440, 1984.
- 85 - SILVA, A.M. e SOUZA, M.A.A. - Síntese de compostos de coordenação formados entre hexafluorofosfatos de lantanídeos III e N-butil-sulfoxido. Ciência e Cultura, 36, 440, 1984.
- 86 - SILVA, A.M. e BRANDÃO, E.G.N. - Síntese dos compostos de coordenação formados entre hexafluorofosfatos de lantanídeos III e trifenoxyfosfinóxido $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$. Ciência e Cultura, 36, 440, 1984.
- 87 - SILVA, A.M.; BRANDÃO, E.G.N. e MELO, S.M. - Preparação e Estudo Espectroscópico dos complexos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$. Ciência e Cultura, 36, 441, 1984.
- 88 - MELO, S.M. e SILVA, A.M. - Hexafluorofosfato lantanídico com o tripiperidinofosfinóxido. Ciência e Cultura, 36, 441, 1984.

- 89 - MELO, S.M. e LOPES, M.F.G. - "Tetrafenilborato como ânion em compostos de adição de lantanídeos. IV. Complexos com dimetilsulfóxido. *Ciência e Cultura*, 36, 441, 1984.
- 90 - NASCIMENTO, A.B.; MELO, S.M. e SILVA, A.M. - Parâmetros do campo cristalino do composto $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5 \text{INM}$. *Ciência e Cultura*, 36, 444, 1984.
- 91 - MELO, S.M.; ALBUQUERQUE, V.L.M. e NASCIMENTO, A.B. - Hexafluoroarsenatos de lantanídeos com o tetrametileno-sulfóxido. *Ciência e Cultura*, 36, 445, 1984.
- 92 - ANDRADE, Z.M. e HOLANDA, J.A.P. - Estudo envolvendo complexos entre sais lantanídicos e 1,2-bis(propil-sulfinil)etano. *Ciência e Cultura*, 36, 445, 1984.
- 93 - HULL, M.C., e BARGAR, t.W., Transfer of oxygen to organic sulfides with dimethyl sulfoxide catalyzed by hydrogen chloride. Preparation of disulfoxides, *J. Org. Chem.* 40, 3152-54 (1975).
- 94 - ZIPP, A.P., e ZIPP, S.G., Disulfoxide complexes with lanthanum perchlorate, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 395-7, (1989).
- 95 - MADAN, S.K., HULL, C.M., e HERMAN, L.J., Coordination compounds of 2,5-dithiahexane 2,5-dioxide, *Inorg. Chem.*, 7, 491 (1968).
- 96 - DU PREEZ, J.G.H., STEYN, W.J.A. e BASSON, A.J., Some 3d transition metal complexes of 1,2-bis (methylsulphonyl)-ethane, *J. South Afric. Chem. Inst.*, 21, 8 (1968).
- 97 - PRICE, J.H., WILLIANSOON, A.N., SCHRAMM, R.F., e WAYLAND, B.B., Palladium (II) and Platinum (II) alkyl sulfoxide complexes, *Inorg. Chem.* 11, (6) 1280-84, (1972).
- 98 - OSÓRIO, V.K.L., Complexos de 1,2-bis(etilsulfinil)etano com nitratos de cobre (II) e níquel (II), *Ciência e Cultura*, 34, 414 (1982).
- 99 - KUKUSHKIN, Y.N., YATSKEVICH, G.S., e TRUSOVA, K.M., Complexes of Platinum (II) with Diethyl Ethylene Disulphoxide, *Russ. J. Inorg. Chem.* 19 (1) 128-130 (1974).

- 100 - ZIPP, A.P., e MADAN, S.K., Transition metal complexes of 1,3-bis(methylsulfinyl)propane, 1,4-bis(methylsulfinyl) butane and 1,2-bis(ethylsulfinyl)ethane, *Inorg. Chim. Acta.*, 22, 49-53, (1977).
- 101 - FILGUEIRAS, C.A.L., CELSO, C., MARQUES, E.V. e Johnson, B.F.G., Complexes of disulphoxides with triphenyltin chloride, *Inorg. Chim. Acta*, 59, 71-74, (1982).
- 102 - FILGUEIRAS, C.A.L., e CELSO, C., Complexos de Coordenação da rac- e do meso- 1,2-bis(fenilsulfinil)etano com metais do 4º período, do manganês ao zinco, *Ciência e Cultura*, 34, 403, (1982).
- 103 - MUSGRAVE, T.R., e KENT, G.D., Transition Metal Complexes of 1,2-bis(phenylsulfinyl)methane and 1,2-bis(phenylsulfinyl)ethane, *J. Coord. Chem.* 2, 23-29 (1972).
- 104 - PELIZZI, G., MICHELON, G., ANNIBALE, G., e CATTALINI, L., Synthesis and structure of platinum (II) complexes with chelating disulfoxides. Note III: cis-dichloro [meso-ethane-1,2-bis (phenylsulfoxide)] platinum (II). *Cryst. Struct. Comm.*, 5, 625 (1976).
- 105 - PELIZZI, G., MICHELON, G., ANNIBALE, G., e CATTALINI, L., Synthesis and structure of platinum (II) complexes with chelating disulfoxides. Note IV: cis-dichloro [rac-ethane-1,2-bis(phenylsulfoxide)] platinum (II). *Cryst. Struct. Comm.*, 5, 629 (1966).
- 106 - OSÓRIO, V.K.L. e VANIN, J.A. A identificação dos diastereoisômeros dos α e β -dissulfóxidos: um exemplo de confusão na literatura. *Química Nova*, vol. 6(3) 90-103, (1983).
- 107 - BELL, E.V., e BENNETT, G.M., cis-trans-isomerism of disulphoxides, *J. chem. Soc.*, 1978 (1927).
- 108 - BELL, E.V., e BENNETT, G.M., Stereosiomerism of disulphoxides and related substances. Part. IV. di- and tri-sulphoxides of trimethylene trisulphide, *J. Chem. Soc.*, 15, 15-19 (1929).

- 109 - BAW, H., BENNETT, G.M., e DEARNS, P., Stereoisomerism of disulphoxides and related substances. Part IX. di-sulphoxides in the thianthren series, *J. Chem. Soc.*, 680 (1934).
- 110 - FARINA, G., Montanari, F., e NEGRINI, A., Ricerche sull'etilenazione. XVII. La stereochimica degli 1,2-diaril-vinilen-disolfossidi, *Grazz. Chim. Ital.*, 89, 1548-63, (1959).
- 111 - CINQUINI, M., COLONNA, S. e TADEI, F., Sintese e configurazione di disolfossidi diastereoisomere, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 27, 231 (1969).
- 112 - CINQUINI, M., e COLONNA, S., Synthesis and stereochemistry of β - and γ -disulfoxides, *J. Sulfur Chem.*, 8, 603 (1976).
- 113 - NIEUWENHUYSE, H., Oxiden van dithia-alkanen, synthese en eigenschappen. Tese de doutoramento, Rijksuniversiteit, Leiden, 1971.
- 114 - NIEUWENHUYSE, H., e LOUW, R., Sulphoxides. Part II. Stereochemistry of the γ -disulphoxides 2,5 dithiahexane 2,5-dioxide and 1,4 diphenyl-1,4-dithiabutane 1,4-dioxide, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 839 (1973).
- 115 - KUNIETA, N., NOKAMI, J., e KINOSHITA, M., β -disulfoxides, II. The preparation of some optically active -disulfoxides, *bull. chem. Soc. Japan*, 49, 256 (1976).
- 116 - LOUW, R., e NIEUWENHUYSE, H., Disulphoxides: stereochemistry of 2,4-dithiapentane 2,4-dioxide and 2,5-dithiahexane 2,5-dioxide, *Chem. Commun.*, 1561 (1968).
- 117 - TADDEI, F., Equilibri conformazionali in β -disolfossidi organici, *Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna*, 26, 107 (1968).
- 118 - TERNAY, A.L. Jr., Stereochemical and related studies of selected sulfoxides, *Quart. Rep. Sulfur Chem.*, 3 (2), 145-6 (1968).

- 119 - KNET, G.D., *Cordination chemistry of dissulfoxides*, Tese de doutoramento, Colorado State University, Fort Collins, (1970).
- 120 - OSÓRIO, V.K.L., e GIESBRECHT, E. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, 52, 695 (1980).
- 121 - FILGUEIRAS, C.A.L., MARQUES, E.V., e FLECHA, M., Complexos de coordenação entre o rac- 1,2-bis (n-propilsulfinil)etano e ions metálicos do titânio ao zinco. *Ciência e Cultura*, 34, 403, 1982.
- 122 - MONITA, T. e ASSUMPCÃO, M.V., *Manual de Soluções, Reagentes & Solventes*. Editora Edgard Blücher Ltda., 2ª edição, 1981, São Paulo, 627 págs.
- 123 - VOGEL, A.I. *Análise orgânica qualitativa*, vol. 1, 3ª ed., Ao Livro Técnico s.A., Rio de Janeiro, 433 págs., (1978).
- 124 - LYLE, S.J., e RAHMAN, Md. M., *Complexometria of yttrium and lanthanions - I - talanta*, 10, 1177-82, (1963).
- 125 - MARON, S.H., e PRUTTON, C.F., *Fundamentos de Fisico-química*, Editorial Limusa Wiley S.A., 5ª edição, México, (1973) - 899 págs.
- 126 - GEARY, W.J., *The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds*, *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81-122 (1971).
- 127 - TFOUNI, e., *Compostos de adição entre nitratos e percloratos de itrio e de lantanídios II e a N,N-dimetil-benzamida (DMBA)*, Tese de doutoramento, USP, (1975).
- 128 - FOREL, M.T., e TRANQUILLE, M., *Spectres de vibration du diméthylsulfoxyde et du diméthylsulfoxyde-d₆*, *Spectrochim, Acta*, 26, 1023 (1970).
- 129 - COLTHUP, N.B., DALY, L.H., e WIBERLEY, S.E., *Introduction Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press. Inc., New York, (1964) 511 págs.
- 130 - NAKANISKI, K., *Infrared absorsion spectroscopy*, Nankodo Company Limited, Tokyo, (1964).

- 131 - BELAMY, L.J., Advances in Infrared Groups Frequencies, Chapman and Hall, Londres, (1968).
- 132 - KAWANO, Y., e OSÓRIO, V.K.L., Vibrational spectra of dimethyl sulfoxide complexes of some lanthanide nitrates, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 701-703, (1977).
- 133 - CAIRNS, T., Eglinton, G., e GIBSON, D.T., Infra red studies with sulphoxides - Part. II. The S=O stretching absorptions of some disulphoxides, spectrochim. Acta, 20, 159-167 (1964).
- 134 - WELKE, D., e WHITTAKER, D., Some dialkylthiomethanes and 1,2-dialkylthioethanes, J. Chem. Soc. 4372, (1962).
- 135 - OHSAKU, M., SHIRO, Y., e MURATA, H., Molecular vibrations and Force Fields of Alkyl Sulfides, Bull. Chem. Soc., Japan, 45, 113-121 (1972).
- 136 - SELBIN, J., BULL, W.E., HOLMES, L.H. Jr., Metallic Complexes of Dimethylsulphoxide. J. Inorg. Nucl. Chem., 16, 219-224 (1961).
- 137 - COTTON, F.A., FRANCIS, r., e HORROCKS, W.D. Jr., Sulfoxides as ligands. II. the Infrared Spectra of Souce dimethyl sulfoxide complexes, J. Phys. Chem., 64, 1534 (1960).
- 138 - JOHNSON, B.F.G., e WALTON, R.A., A far infra-red study of transition metal-dimethylsulphoxide complexes spectrochim. Acta, 22 1853 (1966).
- 139 - HORROCKS, W.D. Jr., e COTTON, F.A., Infrared and Raman spectra and normal co-ordinate analysis of dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfoxide - d₆, Spetrochim. Acta, 17, 134-136, (1961).
- 140 - DAVIDSON, G., Introductory group theory for chemists, Applied Science Publishers Ltd., London, 126 pags.
- 141 - COTTON, F.A., Chemical applications of group theory, wiley-interscience (2ª ed.), New York, 386 págs.
- 142 - ROSENTHAL, M.R., the Myth of the non-coordinating anion, J. Chem. Educ., 50, 5, 331-4, (1973).

- 143 - MASSABNI, A.M.G., Síntese e propriedades espectrais de complexos de fosfinóxidos com lantanídios, Tese de doutoramento, USP, (1976).
- 144 - MAYFIELD, H.G., e BULL, W.E., Co-ordinating tendencies of hexafluorophosphate ion, *J. Chem. Soc.*, (A), 2279-2281, (1971).
- 145 - ADDISON, C.C., LOGAN, N., WALLWORK, S.C., e GARNER, C.D., Aspects of co-ordinated nitrate groups, *Quart. Rev.*, 25, 289, (1971).
- 146 - FORBERG, J.H., KUBIK, T.M., MOELLER, T., e GUCWA, K., *Inorg. Chem.*, 10 (12) 2656-60, (1971).
- 147 - DYER, J.R., Applications of absorption spectroscopy of organic compounds, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1965), 143 págs.
- 148 - DAVIES, J.A., e MILLER, G.A., The thermochemistry of transition metal sulphoxide complexes, *Thermochemica Acta*, 62, 35-52, (1983).
- 149 - PEARSON, R.G., HARD and soft acids and bases, *J. of the American Chem. Soc.*, 85, 3533-3539, (1963).
- 150 - SZMANT, H.H., The sulfur-oxygen bond, sulfur in organic and inorganic chemistry, Marcel Dekker, New York, (1971).
- 151 - COTTON, F.A., e FRANCIS, R., Sulfoxides as ligands. I. A preliminary survey of methyl sulfoxide complexes, *Amer. Chem. Soc.*, 82, 2986-2991 (1960).
- 152 - NASCIMENTO, A.B., Complexos de elementos lantanídicos com a hexametilfosforotriamida contendo hexafluorofosfato como ânion não coordenante, Dissertação de Mestrado, USP, (1975).
- 153 - CURTIS, N.F., e CURTIS, Y.M., some nitrate-Amine Nickel (II) Compounds with monodentate and bidentate Nitrate Ions, *Inorg. Chem.*, 4, 804-809, (1965).
- 154 - LEVER, A.B.P., MANTOVANI, E., e RAMASWANY, B.S., Infrared combination frequencies in coordination complexes containing nitrate groups in various coordination environments, *Can. J. Chem.*, 49, 1957-64, (1971).

- 155 - ADDISON, C.C., AMOS, D.W., e SUTTON, D., Infrared and RAMAN spectra of compounds containing bidentate nitrate-groups, *J. Chem. Soc., (A)*, 808-812, (1967).
- 156 - WILLARD, H.H., MERRITT, L.L., e DEAN, J.A. Jr., *Análise Instrumental*, fundação Calouste Gusbenkian, Lisboa, 4ª ed., (1965), 881 págs.
- 157 - SHETON, J.R., e DAVIS, K.E., Decompositgion of sulfoxides I. Factors which influence the rate of thermolysis, *Int. J. Sulfur Chem.*, 8 (2) (1973).
- 158 - GURRIERI, s., SEMINARA, a., SIRACUSA, g., e CASSOL, A., Thermal Decomposition of metal complexes, IV. Lanthnide (III) complexes with dibenzo-18-crown-6, *Thermochimica Acta*, 11, 433-439, (1975).
- 159 - BASOLO, F., e Johnson, R., *Química de los compuestos de coordinación*, Editorial Reverté, S.A., España, (1978), 174 págs.
- 160 - HENRICKSON, c.H., NYKESK, K.H., e EYMAN, D.P., Donor abilities of sulfoxides sulfanamides, and thionylamides, *Inorg. Chem.*, 7, 1028-(1968).
- 161 - HINCKLEY, C.C., Paramagnetic shifts in solutions of cholesterol and the dipyridine adduct of trisdipivalometranatoeuropium (III). *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 5160 (1969).
- 162 - PETERSON, M.R. Jr., e WAHL, G.H. Jr., Lanthanide NMR Shift reagents, *J. Chem. Educ.*, 49, (12), 790-793, (1972).