COMPLEXOS DE NÍQUEL (II) COM SULFÓXIDOS DIALQUÍLICOS

Dissertação de Mestrado
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Denise de Oliveira

Orientadora:

Profa. Dra. VIKTORIA K. LAKATOS OSORIO

São Paulo, 1985

Aos meus pais, Delio e Eclair

À minha avó, Amélia

Aos meus irmãos, Denilce, Denilson e Lucia

Ao Delinho

*que me incentivaram e à mim dedicaram amor e
compreensão*

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Viktoria K. Lakatos Osório, pela orientação, apoio e confiança.

Ao Prof.Dr. Oswaldo Sala, pela concessão do uso do espectrômetro Jarrel-Ash, mod. 25.300 e do espectrofotômetro Perkin-Elmer, mod. IR 180.

Ao Prof.Dr. Paulo S. Santos e à Dalva Lúcia, pela obtenção dos espectros Raman.

À Profa.Dra. Vera Lúcia Pardini, pela intercessão junto ao Prof.Dr. James H.P. Utley (Queen Mary College, Universidade de Londres) que cedeu o reagente di-terc-butilsulfeto.

À Profa.Dra. Miuraco K. Kuya e ao Prof.Dr. Henrique E. Toma, que muito têm contribuído para a minha formação acadêmica.

Ao Morino, pela decomposição dos espectros eletrônicos e, principalmente, pela amizade e ajuda durante todo o tempo.

Aos colegas Sindo, Wagner Vilegas, Anamaria, Antonio Carlos, Eduardo e Manlio, pela colaboração.

Aos demais colegas, professores e aos funcionários do B-2T, pelo agradável convívio.

À Carminha, pelo trabalho de datilografia.

À FAPESP, pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para esta dissertação.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho consiste no estudo de complexos de nitrato e perclorato de níquel(II) com os sulfóxidos dimetílico, di-n-propílico e di-n-butílico e seus isômeros estruturais di-isobutílico e di-terc-butílico. Foram efetuadas a síntese dos complexos e a caracterização dos mesmos através de espectroscopia vibracional e eletrônica, medidas magnéticas e de condutância e determinação de intervalo de fusão.

A primeira parte desta dissertação é constituída de uma revisão bibliográfica e de uma abordagem sobre alguns aspectos importantes do íon Ni(II) e dos sulfóxidos utilizados. A segunda parte traz a descrição da parte experimental do trabalho e a terceira parte é dedicada aos resultados obtidos e à discussão dos mesmos. Numa quarta e última parte são feitas algumas considerações finais.

ABREVIATÖES

Me_2SO - dimetilsulfôxido $\text{OS}(\text{CH}_3)_2$

$\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ - dimetilsulfôxido deuterado $\text{OS}(\text{CD}_3)_2$

$\underline{n}\text{-Pr}_2\text{SO}$ - di- $\underline{n}$ -propilsulfôxido $\text{OS}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

$\underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO}$ - di- $\underline{n}$ -butilsulfôxido $\text{OS}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

$\underline{i}\text{-Bu}_2\text{SO}$ - di-isobutilsulfôxido $\text{OS}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_2$

$\underline{t}\text{-Bu}_2\text{SO}$ - di-terc-butilsulfôxido $\text{OS}\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_2$

$\underline{n}\text{-He}_2\text{SO}$ -di- $\underline{n}$ -hexilsulfôxido $\text{OS}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

ÍNDICE

	Pág.
I. INTRODUÇÃO	1
1. Revisão bibliográfica	1
2. Objetivo do trabalho	12
3. O íon Níquel(II)	14
4. Algumas propriedades dos sulfóxidos	20
II. PARTE EXPERIMENTAL	25
1. Reagentes e solventes	25
2. Preparação dos compostos	27
1. Síntese do sulfóxido di- <u>terc</u> -butílico	27
2. Síntese dos complexos	28
3. Caracterização dos compostos	29
1. Análise dos complexos	31
2. Intervalos de fusão	31
3. Medidas de condutância	31
4. Espectros vibracionais infravermelhos	32
5. Espectros Raman	32
6. Medidas de susceptibilidade magnética	33
7. Espectros eletrônicos	33
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
1. Comentários sobre as sínteses	34
1. Síntese do sulfóxido di- <u>terc</u> -butílico	34
2. Síntese dos complexos	35
2. Intervalos de fusão	43
3. Medidas de condutância	49
1. Considerações sobre a ligação enxofre-oxi- gênio	51

	Pág.
2. Vibrações do grupo nitrato	54
3. Vibrações do grupo perclorato	59
4. Espectro vibracional infravermelho e Raman dos complexos	60
a. Complexos de Me_2SO	61
a_1 . Vibrações do Me_2SO e do $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ coordenados	64
a_2 . Vibrações dos ânions	71
a_3 . Modos de estiramento M-O	77
b. Complexos de R_2SO ($\text{R} = \underline{n}\text{-Pr}, \underline{n}\text{-Bu}, \underline{i}\text{-Bu} \text{ e } \underline{t}\text{-Bu}$)	78
c. Modos de coordenação dos grupos nitratos	87
5. Medidas de susceptibilidade magnética	92
6. Espectros eletrônicos	95
1. Considerações sobre o Ni(II) hexacoordenado	95
2. Complexos de perclorato	98
3. Complexos de nitrato	106
4. Estudos em solução	111
IV. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	114
RESUMO	117
SUMMARY	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121

I. INTRODUÇÃO

I.1. Revisão Bibliográfica

O desenvolvimento da química de coordenação de íons metálicos com sulfóxidos tomou grande impulso a partir da década de 60. Isto foi devido, em parte, à disponibilidade comercial do dimetilsulfóxido (Me_2SO), verificada no final dos anos 50, e, em parte, ao reconhecimento das inúmeras aplicações desta substância como solvente e reagente, em sistemas orgânicos e inorgânicos [1,2]. Constatou-se, então, a notável capacidade do Me_2SO para "dissolver" sais metálicos, com mudanças de coloração.

Os trabalhos pioneiros no estudo sistemático dos complexos de metais 3d com o Me_2SO foram publicados em 1960 e 1961, como frutos das investigações independentes de quatro grupos de pesquisadores [3-6]:

1º) Cotton e Francis [3], em 1960, sintetizaram complexos de Me_2SO com haletos, percloratos e/ou nitratos de Mn(II) , Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Cr(III) e Fe(III) e propuseram estruturas para os mesmos com base em estudos de espectroscopia no visível e infravermelho, medidas magnéticas e considerações de efeito estérico. Os autores foram impulsionados para este estudo pela semelhança existente entre os sulfóxidos e os fosfinóxidos, cuja capacidade doadora frente a ácidos de Lewis e íons metálicos já era conhecida. Considerando, no entanto, que os sulfóxidos possuem pares de elétrons livres tanto no átomo de oxigênio quanto no átomo de enxofre, diferentemente dos fosfinóxidos que possuem pares de elétrons livres apenas no átomo de oxigê

nio, a preocupação maior destes autores foi identificar o átomo doador do sulfóxido na sua coordenação com vários íons metálicos. Além dos metais de transição acima mencionados, foram estudados também compostos de $Zn(II)$, $Pd(II)$, $Cd(II)$, $Al(III)$, $Sn(II)$ e BF_3 com Me_2SO . Os autores concluíram que a coordenação do sulfóxido ao íon metálico efetuava-se através do átomo de oxigênio, exceto no caso do $Pd(II)$ em que a coordenação do Me_2SO efetuava-se via átomo de enxofre. Uma discussão mais detalhada a respeito da natureza de ligação enxofre-oxigênio dos sulfóxidos foi publicada por Cotton e col. [7], ainda em 1960. Neste trabalho os autores também discutiram aspectos dos espectros infravermelhos de alguns complexos de Me_2SO . Eles utilizaram o deslocamento da frequência de estiramento da ligação enxofre-oxigênio, para frequências mais baixas ou mais altas nos complexos, comparado ao ligante livre, como evidência da coordenação do Me_2SO através do átomo de oxigênio ou de enxofre, respectivamente. Estendendo estes trabalhos, Cotton e Francis [8], em 1961, sintetizaram novos complexos de Me_2SO com haletos, tiocianato e/ou nitrato de $Co(II)$ e $Ni(II)$ e, baseados em estudos de espectroscopia eletrônica e em medidas magnéticas, propuseram suas estruturas. A ênfase deste trabalho foi dada à existência de ânions tetraédricos do tipo $[MX_4]^{2-}$, onde X = haleto ou tiocianato, em alguns complexos;

- 2º) Schläfer e Schaffernicht [4], investigando as propriedades de Me_2SO como solvente para compostos inorgânicos, isolaram uma série de complexos do mesmo com haletos, per-

cloratos e/ou nitratos de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cr(III) e Fe(III). Estes complexos foram melhor caracterizados, posteriormente, por Schlfer e Opitz, quanto ao comportamento trmico e solubilidade [9] e quanto aos espectros eletrnicos e parmetros de campo cristalino [10];

- 3) Meek e col. [5], pesquisando solventes no aquosos, verificaram que os sais inorgnicos eram apreciavelmente solveis em Me₂SO. Sintetizaram ento complexos de Me₂SO com haletos de Ni(II), Mn(II), Co(II), Cu(II) e Fe(III) e com tetrafenilborato de Ni(II), de frmulas gerais $[M(Me_2SO)_n][MX_4]$, onde n = 4 ou 6 e X = haleto ou tetrafenilborato. Os autores verificaram por espectroscopia no infravermelho que a coordenao dos sulfxidos aos ons metlicos ocorria via tomo de oxignio. Estudaram tambm o comportamento dos complexos em soluo, por espectroscopia eletrnica.
- 4) Selbin e col. [6] sintetizaram complexos de Me₂SO com haletos e/ou percloratos metlicos de Ni(II), Mn(II), Co(II), Cu(II) e Fe(III), caracterizando-os parcialmente por espectroscopia no infravermelho e medidas de ponto de fuso. Os autores utilizaram, neste trabalho, a magnitude do deslocamento da frequncia de estiramento da ligao enxofre-oxignio como medida da fora da ligao metal-oxignio, propondo uma ordem de estabilidade para a srie de ctons bivalentes estudados.

Cabe ainda citar-se o trabalho de Weaver e Keim [11], publicado um pouco depois, que trata da investigao do comportamento trmico, condutomtrico e crioscpico de complexos de Me₂SO com cloretos de Co(II), Ni(II), Cu(II) e Fe(III) e com nitrato de Co(II).

A publicação quase simultânea destes trabalhos mostra o quanto o ambiente científico se encontrava propício, na ocasião, para o surgimento da idéia do emprego do Me_2SO como ligante.

A partir de então, paralelamente ao prosseguimento das pesquisas com o Me_2SO , o campo de investigação se estendeu a outros sulfóxidos dialquílicos, diarílicos e alquilarílicos, sulfóxidos cíclicos e dissulfóxidos. Diversos sais metálicos foram investigados, consistindo principalmente de haletos, nitratos, percloratos e tetrafluorboratos de metais representativos e de transição das séries d e f. Encontram-se na literatura alguns artigos de revisão sobre o assunto [1, 12-17].

Estes estudos caracterizaram bem o comportamento ambidentado dos sulfóxidos, que podem coordenar-se via átomo de enxofre ou de oxigênio. Sem dúvida o sulfóxido mais estudado com metais 3d foi o dimetílico, seguido, em menor extensão, pelos sulfóxidos cíclicos de 5 e 6 membros.

Serão mencionados a seguir alguns trabalhos representativos sobre complexos de sulfóxidos dialquílicos, publicados após 1961.

Meek e col. [18], em 1962, publicaram um trabalho sobre a espectroscopia eletrônica de complexos de Ni(II) , Co(II) e Cr(III) com dimetilsulfóxido, tetrametileno sulfóxido e piridina-N-óxido. Comparando os valores dos parâmetros de campo cristalino, os autores ordenaram os ligantes na série espectroquímica ($\text{H}_2\text{O} > \text{C}_5\text{H}_5\text{NO} > \text{Me}_2\text{SO} \sim \text{TMSO}$, para Ni(II) e Co(II) ; $\text{H}_2\text{O} > \text{Me}_2\text{SO} \sim \text{TMSO} > \text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ para Cr(III)) e também na série nefelauxética ($\text{Me}_2\text{SO} \sim \text{TMSO} > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$).

Köhler [19], em 1965, sintetizou os complexos $M(N(CN)_2)_2 \cdot 2Me_2SO$, em que $M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$ e $Cd(II)$, e $M(C(CN)_3)_2 \cdot x Me_2SO$, em que $M = Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II)$ e $Cd(II)$ para $x = 6$ e $M = Ni(II)$ para $x = 8$ e 1, caracterizando-os por medidas de condutância, espectros infravermelhos e medidas magnéticas.

O poder de Me_2SO como solvente foi investigado ainda em 1966 por Moneva e col. [20]. Estes sintetizaram complexos de Me_2SO com $Cr(III), Ni(II), Co(II)$ e $Al(III)$, caracterizando-os parcialmente por espectroscopia no ultravioleta, visível e infravermelho, e determinações de solubilidade e de ponto de fusão. Neste mesmo ano, Jara e col. [21] publicaram um trabalho sobre o poder do Me_2SO como solvente e sua capacidade de coordenação com $Cu(II)$ e $Fe(III)$.

As investigações a respeito da espectroscopia no infravermelho de complexos de Me_2SO com metais de transição foram ampliadas em 1966 por Johnson e Walton [22], que discutiram as bandas que aparecem na região de baixa energia (500 a 265 cm^{-1}) com o objetivo de identificar as frequências de estiramento metal-oxigênio. Outros trabalhos sobre a espectroscopia no infravermelho de complexos de metais de transição com Me_2SO foram publicados posteriormente. Dentre eles, merecem ser citados os que tratam dos seguintes aspectos:

- a) Estudo do espectro infravermelho dos complexos de fórmula $[M(Me_2SO)_6](ClO_4)_n$ ($M = Cr(III), Ni(II), Co(II), Fe(III), Mn(II)$ e $Zn(II)$; $n = 2$ ou 3), e de complexos de Me_2SO-d_6 com $Cr(III)$ e $Co(II)$, na região de 600 a 200 cm^{-1} , com considerações sobre o grupo de ponto do cátion $[M(Me_2SO)_6]^{n+}$ e atribuições das frequências de estiramento metal-oxigênio [23];

- b) Atribuições dos modos vibracionais esqueletais internos do $\text{CuCl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2$ observados nos espectros infravermelho e Raman (500 a 40 cm^{-1}) do monocristal à temperatura do nitrogênio líquido e atribuições correspondentes para os espectros infravermelhos de amostras pulverizadas dos complexos $[\text{M}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$, em que $\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)} \text{ e } \text{Ni(II)}$ |24|;
- c) Análise vibracional e estimativa de constantes de força das ligações metal-oxigênio e enxofre-oxigênio para alguns complexos de Me_2SO , $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ e TMSO com os íons $\text{Cr(III)}, \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Fe(III)}, \text{Co(III)}, \text{Ni(II)} \text{ e } \text{Cu(II)}$ |25|;
- d) Estudo dos espectros de absorção no infravermelho (região de 1050 a 150 cm^{-1}) dos complexos $[\text{M}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_n$ ($n = 2$, $\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)} \text{ e } \text{Zn(II)}$; $n = 3$, $\text{M} = \text{Sc(III)}, \text{Fe(III)} \text{ e } \text{Ga(III)}$) e $\text{Cu}(\text{Me}_2\text{SO})_x(\text{ClO}_4)_2$ ($x = 4, 5 \text{ e } 6$), com atribuições baseadas nos deslocamentos de bandas, produzidos por substituição isotópica (^2H e ^{18}O) no Me_2SO |26|.

O interesse pelos complexos de Me_2SO com metais de transição continuou. Analisando-se a evolução das pesquisas nesta área, nota-se que a principal preocupação dos primeiros trabalhos foi a síntese de um grande número de compostos, com diversos sulfóxidos, mostrando as potencialidades desta classe de substâncias como ligantes. As caracterizações dos complexos foram, entretanto, parciais. Por esta razão, verifica-se na literatura mais recente uma tendência de reinvestigação destes sistemas, visando o conhecimento mais amplo e mais aprofundado dos seus comportamentos, bem como a determinação das estruturas moleculares dos compostos isolados. Além dos trabalhos sobre espectroscopia no infravermelho, comentados acima, citam-se como exemplos as publicações que versam sobre os seguintes temas:

- a) Caracterização de soluções de percloratos de metais 3d em Me_2SO , quanto à mobilidade iônica dos cátions solvatados e possibilidades de associação tipo esfera externa dos mesmos com perclorato [27];
- b) Determinação de constantes de velocidade e parâmetros de ativação para a reação de troca de Me_2SO em hexakis(dimetil-sulfóxido) complexos de Ni(II), Co(II) e Fe(III) [28];
- c) Repreparação dos complexos de metais 3d (Cr(III), Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) e Cu(II)) com Me_2SO e estudos dos respectivos espectros eletrônicos [29].

É curioso constatar que este último trabalho lança, ainda, uma controvérsia quanto à composição dos complexos isolados. Esta foge à proporção metal:ligante igual a 1:6, pois segundo os autores há incorporação de quantidades adicionais de Me_2SO e de ácido perclórico nos complexos.

O exame da literatura disponível revela que há poucos estudos sobre sulfóxidos alifáticos acíclicos diferentes do Me_2SO como ligantes em compostos de coordenação com metais de transição 3d. Na verdade, o interesse por sulfóxidos de cadeias carbônicas maiores surgiu por volta de 1970, quando começaram pesquisas sobre a utilização dos mesmos na extração e separação de íons metálicos [17]. Considerando os complexos isolados, os íons mais estudados foram, no entanto, o Pd(II) e a Pt(II) [17]. Complexos de íons lantanídicos com o $n\text{-Pr}_2\text{SO}$ [30] e com o $n\text{-Bu}_2\text{SO}$ [31] e seus isômeros estruturais [32], são também conhecidos.

Quanto aos metais de transição 3d, Currier e Weber [33] estudaram, em 1977, complexos dos sulfóxidos di- n -propílico e di- n -butílico com percloratos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) e Zn(II). Os autores efetuaram interpretações baseadas

nas frequências de estiramento enxofre-oxigênio dos ligantes nos espectros infravermelhos dos complexos, tomando os deslocamentos $\Delta\nu_{SO}$, em relação aos ligantes livres, como indicação da magnitude da interação metal-ligante para os vários metais estudados. Eles deduziram, desta forma, a seguinte ordem de interação para os íons metálicos: $Ni(II) \sim Co(II) > Fe(II) \sim Mn(II) > Zn(II)$ e para os ligantes: $n-Bu_2SO > \phi_2SO > n-Pr_2SO$. Esta ordem é discordante tanto daquela esperada pela consideração dos efeitos indutivos isoladamente, que seria $n-Bu_2SO > n-Pr_2SO > \phi_2SO$, quanto daquela esperada pela consideração de efeitos estereoquímicos, que seria $\phi_2SO > n-Bu_2SO > n-Pr_2SO$, donde Currier e Weber concluíram ser ela devida a uma combinação da ação dos efeitos indutivos e estereoquímicos.

Cabe citar-se aqui, também, o estudo de complexos de nitratos de metais 3d com o sulfóxido di-n-hexílico, efetuado por Kolosnitsyn e col. [34], em 1980. Estes autores estudaram as composições e as propriedades de complexos de nitratos de Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) com o di-n-hexilsulfóxido através de espectros infravermelhos e eletrônicos e medidas de condutância, massa molecular e momentos dipolares. Verificaram que os metais M(III) formam complexos 1:3 enquanto que os metais M(II) formam complexos 1:2 e 1:4 com n-He₂SO dependendo do método de preparação. Os espectros infravermelhos e dados de condutância levaram os autores a propor que em todos os casos o grupo nitrato faz parte da primeira esfera de coordenação do metal, sendo monodentado nos complexos 1:4 de M(II) e bidentado nos demais. As medidas de massa molecular, condutância e momento dipolar foram utilizadas juntamente com as informações obtidas dos espectros infravermelhos para se propor as estruturas.

Nota-se que os sulfóxidos dialquílicos mais estudados foram os de cadeia normal. A influência da ramificação das cadeias alquílicas de dialquilsulfóxidos isômeros no comportamento dos mesmos como ligantes foi muito pouco investigada. Alguns resultados foram obtidos por Teixeira [32], em 1980, para o sistema sulfóxido dibutílico-íons lantanídicos-íons perclorato (sulfóxido = *i*-Bu₂SO e *t*-Bu₂SO). Estes resultados permitiram concluir que o grau de impedimento estérico dos ligantes e as condições de síntese são os fatores determinantes do tipo de complexo isolado.

Pronin e col. [35], em 1977, já haviam estudado as propriedades do di-terc-butilsulfóxido como agente de extração de Au(III), comparativamente às dos sulfóxidos dimetílico, dietílico, di-n-butílico, metiletílico e sulfóxidos cíclicos. Os autores, neste trabalho, observaram que o di-terc-butilsulfóxido proporciona maior eficiência de extração, atribuída à elevada capacidade doadora de elétrons dos grupos terc-butílicos.

Conclui-se, portanto, que além de serem poucos os sulfóxidos alifáticos acíclicos, diferentes do Me₂SO, utilizados, nenhum estudo foi feito a fim de se verificar a influência das cadeias alquílicas C_nH_{2n+1}, normais e ramificadas, na estequiometria e propriedades dos complexos com metais 3d, incluindo o Ni(II).

A Tabela 1 reúne os complexos conhecidos de Ni(II) com dialquil sulfóxidos. A maioria dos complexos estudados é com Me₂SO. Além deste ligante, os estudos se restringiram aos complexos dos sulfóxidos di-n-propílico e di-n-butílico com perclorato de Ni(II) e do sulfóxido di-n-hexílico com nitrato de Ni(II).

Tabela 1 - Complexos de Ni(II) com dialquilsulfóxidos, descritos na literatura

Complexos de Ni(II) com Me ₂ SO	Cor	$\nu_{\text{SO}}(\text{cm}^{-1})$	$\mu_{\text{ef}}(\text{MB})$
Ni(ClO ₄) ₂ .x Me ₂ SO x=6 3,6,8	verde claro	955, 1002	3,36
8 4,9	verde		
NiCl ₂ .x Me ₂ SO 3-6,11	verde azulado	940, 1004	3,65
NiBr ₂ .x Me ₂ SO x=3 8	verde	951	3,67
4 8	azul	956	3,78
6 22	verde	957	
8 4,9	verde		
NiI ₂ .x Me ₂ SO x=4 8,22	vermelho		
6 4,9	verde		
Ni(BF ₄) ₂ .6Me ₂ SO 35			
Ni(BØ ₄) ₂ .6Me ₂ SO 5	verde	1000	
Ni(NCS) ₂ .x Me ₂ SO x=4 8	verde		3,22
2 37			
Ni(NCSe) ₂ .4Me ₂ SO 38			
Ni[N(CN) ₂] ₂ .2Me ₂ SO 19	verde		3,09
Ni[C(CN) ₃] ₂ .x Me ₂ SO x=8 19	verde		
1 19	azul		
Ni(CN) ₂ .Me ₂ SO 39			
Ni(NO ₃) ₂ .x Me ₂ SO x=4 8,22	verde		3,15
6 20	verde	952	
8 4,9	verde	1020	
<hr/> Complexos de Ni(II) com outros sulfóxidos dialquílicos <hr/>			
Ni(ClO ₄) ₂ . 6n-Pr ₂ SO 33	amarelo	968	3,46
Ni(ClO ₄) ₂ . 6n-Bu ₂ SO 33	amarelo	974	3,4
Ni(NO ₃) ₂ .x n-He ₂ SO x=2 34			
4 34			

A Tabela 1 traz, também, os valores do momento magnético efetivo dos complexos e das frequências de estiramento das ligações enxofre-oxigênio observadas nos seus espectros infravermelhos.

A observação das frequências ν_{SO} em energias mais baixas, comparativamente aos sulfóxidos livres, é uma evidência da coordenação dos sulfóxidos ao Ni(II) através do átomo de oxigênio nestes compostos.

Os valores de μ_{ef} que caem na faixa de 3,00 a 3,50 MB são característicos de compostos de Ni(II) octaédricos. Já, os valores mais altos observados para os complexos de cloreto e brometo de Ni(II) com Me_2SO decorrem da existência do ânion tetraédrico $[NiX_4]^{2-}$ nos mesmos |3,8|.

Os complexos com relação molar sulfóxido/Ni(II) superior a 6 perdem moléculas de sulfóxido quando aquecidos. Por exemplo, o $Ni(ClO_4)_2 \cdot 8Me_2SO$ perde duas moléculas de Me_2SO à $50^\circ C$, e mais outras duas à $75-100^\circ C$ |9|. Do complexo $Ni(NO_3)_2 \cdot 8Me_2SO$ aquecido à $50^\circ C$ obteve-se o composto $Ni(NO_3)_2 \cdot 3Me_2SO$ |9|. Este não foi caracterizado e há dúvidas quanto a possível existência do ânion $[Ni(NO_3)_4]^{2-}$ em sua estrutura |40|.

Quanto aos complexos de nitrato de Ni(II) verificou-se que no $Ni(NO_3)_2 \cdot 2n-He_2SO$ e no $Ni(NO_3)_2 \cdot 4n-He_2SO$ o ânion atua como ligante bidentado e monodentado, respectivamente |34|. Para o complexo $Ni(NO_3)_2 \cdot 4Me_2SO$ propôs-se a fórmula $[Ni(Me_2SO)_4 (ONO_2)_2]$ |18|. O $Ni(NO_3)_2 \cdot 6Me_2SO$ foi obtido a partir da perda de duas moléculas de Me_2SO de um complexo de proporção molar 1 Ni:8 Me_2SO , quando este foi submetido à vácuo |20|. Não há propostas de estrutura para o complexo 1:6.

Dois dos complexos de sulfóxidos dialquílicos com Ni(II), acima descritos, apresentam possibilidade de aplicação em processos que se encontram patenteados. O complexo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2n\text{-He}_2\text{SO}$ foi empregado como aditivo na polimerização de metacrilato de metila, obtendo-se assim um polímero verde, transparente, com boa uniformidade de coloração e resistência aos efeitos de luz e calor [41]. O $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6][\text{NiCl}_4]$ foi utilizado como componente de catalisadores para a dimerização de olefinas de baixo peso molecular [42].

I.2. Objetivo do trabalho

Este trabalho tem como objetivo verificar a influência das diferenças estruturais de dialquilsulfóxidos na estequiometria e propriedades dos complexos com Ni(II).

A escolha do íon metálico Ni(II) deve-se, em parte, ao interesse espectroscópico apresentado pelos seus compostos de coordenação, tendo em vista as variadas formas estereoquímicas que podem ocorrer. Além disso, comparativamente aos demais íons metálicos bivalentes da primeira série de transição, o Ni(II) apresenta raio iônico pequeno e estabilização de campo cristalino elevada, considerando complexos com ligantes de campo fraco, caso dos sulfóxidos.

Como ligantes foram utilizados os sulfóxidos di-n-propílico, di-n-butílico, di-isobutílico e di-terc-butílico, bem como o dimetílico. Os sulfóxidos dibutílicos constituem uma série interessante de ligantes, pois apresentam diferentes basicidades e requisitos estereoquímicos, e são isômeros estruturais, prestando-se bem a estudos comparativos.

Para verificar a influência do ânion, utilizaram-se sais de Ni(II) contendo ânion perclorato, que possui

baixa capacidade de coordenação, e ânion nitrato, que é mais coordenante.

Alguns compostos, já descritos na literatura, ($[\text{Ni}(\text{R}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, n-Pr e n-Bu), $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4(\text{NO}_3)_2$), foram repreparados com propósitos comparativos, visando-se também efetuar uma investigação mais detalhada dos mesmos. A caracterização destes complexos, nos trabalhos existentes, foi feita especialmente por espectroscopia vibracional no infravermelho, sendo que para o complexo de perclorato de Ni(II) com Me_2SO há trabalhos de atribuição completa na região de baixa energia [23-26] e, também, estudos de espectroscopia eletrônica [18].

No presente trabalho, a caracterização dos complexos foi feita através de medidas de condutância e susceptibilidade magnética, espectros vibracionais infravermelho e Raman, espectros eletrônicos e determinação de ponto de fusão.

Este trabalho dá continuidade a estudos anteriores, efetuados no Instituto de Química da USP, a partir de 1976, sobre compostos de coordenação de sulfóxidos dialquílicos, a saber:

- a) Complexos de percloratos lantanídicos com o sulfóxido di- n -butílico [31]. Este trabalho versa sobre a síntese e caracterização dos complexos $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{Bu}_2\text{SO}$ ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$, Sm-Lu e Y). A caracterização foi feita através de espectros infravermelhos, medidas de condutância molar e difratogramas de Raios-X;
- b) Espectro vibracional de complexos de Me_2SO com alguns nitratos lantanídicos [43]. Este trabalho consiste no estudo dos espectros infravermelhos e Raman de complexos de

Me_2SO e $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ com nitratos de Ln(III) , onde $\text{Ln} = \text{La, Nd, Er, Yb e Lu}$;

- c) Influência da ramificação da cadeia C_4H_9 na estequiometria e propriedades dos complexos formados entre sulfóxidos dibutílicos e percloratos de terras raras [32]. Este trabalho consiste na síntese de vários complexos de lantanídeos com os sulfóxidos di-isobutílico e di-terc-butílico e suas caracterizações através de espectros infravermelhos e Raman, medidas de condutância e de ponto de fusão;
- d) Complexos de nitrato de Cu(II) com sulfóxidos dipropílicos e dibutílicos [44]. Este trabalho consiste na síntese e caracterização de complexos do tipo $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 2 \text{L}$ onde $\text{L} = \underline{n}\text{-Pr}_2\text{SO}$, $\underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO}$ e $\underline{i}\text{-Bu}_2\text{SO}$. A caracterização dos complexos é feita através de espectros infravermelhos e Raman e difratogramas de Raios-X;
- e) Aplicação da formação de complexos na purificação de sulfóxidos dialquílicos [45]. Este trabalho consiste na purificação de sulfóxidos com base na precipitação seletiva dos mesmos sob a forma de complexos com íons metálicos. Para isto foram utilizados os complexos $\text{Gd(ClO}_4)_3 \cdot 6 \underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO}$ e $\text{Ni(ClO}_4)_2 \cdot 6 \underline{n}\text{-Pr}_2\text{SO}$.

I.3. O íon Níquel(II)

O elemento níquel apresenta número atômico 28 e, portanto, o íon Ni(II) possui 26 elétrons e configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^8$.

Os compostos de coordenação do Ni(II) são de particular interesse espectroscópico devido às variadas formas estereoquímicas que podem ocorrer. Com efeito, existem

complexos de Ni(II) hexacoordenados octaédricos, pentacoordenados de estruturas piramidal com base quadrada e bipiramidal trigonal, assim como tetracoordenados com estruturas tetraédrica e quadrado planar. Existe grande facilidade de interconversão destas estruturas, o que constitui uma peculiaridade da química do Ni(II). Este fenômeno estrutural é um indício de que as diferenças de energia livre entre as várias formas estereoquímicas são, geralmente, pequenas [46].

Um grande número de complexos já é conhecido em cada classe estrutural, com atribuições espectroscópicas [46-49], o que possibilita a identificação da estereoquímica de novos compostos de Ni(II), por comparação com os espectros de absorção das espécies já estudadas.

Serão comentados, a seguir, alguns aspectos principais de cada classe de compostos de Ni(II).

O número de coordenação máximo que o Ni(II) pode atingir é seis e os complexos do íon hexacoordenado são, geralmente, paramagnéticos, com estrutura octaédrica regular ou distorcida [46]. Estes complexos de Ni(II) são os mais comuns, e como exemplo cita-se o $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, cujo espectro eletrônico é mostrado na Figura 1. Cabe lembrar que distorções geométricas e a presença de átomos não idênticos podem provocar desvios da simetria Oh regular, resultando um número maior de transições no espectro eletrônico. Isso ocorre porque o abaixamento de simetria de Oh para C_{2v} ou D_{4h} provoca o desdobramento de níveis de energia degenerados. Em muitos casos, entretanto, os espectros dos complexos pseudo-octaédricos de Ni(II) mantêm a forma simples encontrada nos complexos de simetria Oh, o que pode ser explicado mediante a regra do ambiente médio [46].

Figura 1 - Espectro de absorção do íon octaédrico $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [47].

Complexos de Ni(II) pentacoordenado não são muito frequentes, resultando mais de circunstâncias particulares do que da própria tendência do íon Ni(II) permanecer com número de coordenação cinco. As estruturas octaédricas e tetraédricas geralmente são mais estáveis do que as pentacoordenadas. A condição mais importante para a formação de complexos de Ni(II) pentacoordenado é essencialmente de natureza estereoquímica, devendo o ligante possuir volume e disposição tais que permitam a aproximação de cinco centros coordenantes ao íon metálico. A formação destes complexos é favorecida por ligantes polidentados e também por solventes de baixo poder coordenante [46]. Os complexos de Ni(II) pentacoordenado podem ser diamagnéticos ou paramagnéticos e pode adquirir duas estruturas diferentes: piramidal com base quadrada (simetria C_{4v}) e bipiramidal trigonal (simetria D_{3h}). Em termos de energia de estabilização do campo

cristalino, a diferença de energia entre as duas configurações regulares, calculada a partir do diagrama de desdobramento dos orbitais d (Figura 2) não é muito grande (foi estimada em 3,74 Dq para complexos de spin alto e 4,12 Dq para complexos de spin baixo) [46]. O que determina a formação de uma estrutura ou de outra são principalmente os fatores de requisitos estereoquímicos dos ligantes e de energia do retículo cristalino [46]. A Figura 3 mostra o espectro eletrônico de uma espécie de Ni(II) pentacoordenado, o $[\text{Ni}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$, como exemplo.

Figura 2 - Diagrama de desdobramento dos orbitais d para Ni(II) pentacoordenado em complexos de simetrias C_{4v} e D_{3h} [46].

Figura 3 - Espectro de reflectância da espécie $[\text{Ni}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$ (spin alto, estrutura bipiramidal trigonal) [47].

Os complexos de Ni(II) com número de coordenação quatro podem apresentar estrutura tetraédrica ou quadrado planar. A estrutura tetraédrica geralmente é determinada por fatores de impedimento estérico dos ligantes; ligantes volumosos tais como cloreto favorecem esta estrutura [46]. A Figura 4 mostra, como exemplo o espectro do $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Comparado aos complexos de estrutura octaédrica, os complexos tetraédricos apresentam uma separação energética menor entre os orbitais (Figura 5). O termo tetraédrico é muitas vezes, empregado para estruturas não regulares. Considerando-se uma série de ligantes ABCD, há um valor crítico para o ângulo diedro entre os dois planos A-Ni-B e C-Ni-D, para cada complexo. Quando o ângulo excede este valor, o íon é paramagnético e o complexo pode ser classificado como tetraédrico, mesmo que o ângulo diedro seja menor do que 90° . Se o ângulo for menor do que o valor crítico, o complexo é diamagnético e pode ser considerado planar, mesmo que não se tenha atingido a condição de coplanaridade para os átomos [49]. Os

complexos de geometria tetraédrica distorcida apresentam desdobramento de alguns níveis eletrônicos degenerados, resultando de um número maior de bandas nos espectros eletrônicos.

Figura 4 - Espectro de absorção do íon tetraédrico $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ [46].

Figura 5 - Diagrama de desdobramento dos orbitais d para Ni(II) num campo octaédrico e num campo tetraédrico [48].

O Ni(II) forma um grande número de complexos quadrado planares. A estrutura tetraédrica é favorecida

quando comparada à planar, somente pela energia de emparelhamento de spin e pela minimização da energia de repulsão eletrostática, quando as ligações são de caráter predominantemente iônico [46]. A estrutura quadrado planar é estabilizada por ligantes capazes de formar ligações covalentes fortes (σ ou π) com Ni(II), e frequentemente os comprimentos de ligação Ni(II) - ligante são pequenos para os complexos que possuem esta estrutura [48]. Um exemplo de complexo quadrado planar é o $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Os complexos quadrado planares de Ni(II) podem ser diferenciados dos complexos de estruturas octaédricas e tetraédrica pelo fato de não apresentarem transições eletrônicas na região abaixo de 10.000 cm^{-1} o que é devido ao fato da separação entre o orbital vazio $d_{x^2-y^2}$ e o orbital preenchido de energia mais próxima ser sempre maior do que 10.000 cm^{-1} [48]. Os complexos quadrado planares são sempre diamagnéticos.

Ao se aproximarem 1 ou 2 ligantes do complexo quadrado planar, pode resultar uma estrutura pentacoordenada tetragonal ou uma estrutura hexacoordenada octaédrica. A Figura 6 mostra como as energias orbitais são afetadas por estas perturbações. Na simetria C_{4v} a diferença de energia entre os dois orbitais de energias mais altas é menor do que na simetria D_{4h} , planar, de modo que ambas as espécies pentacoordenadas podem existir, tanto a de spin alto quanto a de spin baixo, dependendo da força do campo ligante [46].

1.4. Algumas propriedades dos sulfóxidos

Neste trabalho foram utilizados os sulfóxidos relacionados na Tabela 2. Duas propriedades importantes dos mesmos serão discutidas: a basicidade e a estabilidade térmica.

Figura 6 - Diagramas de desdobramento dos orbitais d para Ni(II) em complexos de estruturas piramidal de base quadrada, quadrado planar, octaédrica alongada e octaédrica [46].

Tabela 2 - Sulfóxidos utilizados neste trabalho e algumas constantes físicas dos mesmos

Sulfóxido	P.F. ($^{\circ}\text{C}$)	P.E. ($^{\circ}\text{C}$)	d_4^t	μ (D)
Me_2SO	18,4 50	189 50	1,1014 50	3,89 51
$\underline{n}\text{-Pr}_2\text{SO}$	22-23 50	80 (2mmHg) 50	0,9654 50	3,97 51
$\underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO}$	32,6 50	106-107 (2mmHg) 52	0,8317 50	4,04 51
$\underline{i}\text{-Bu}_2\text{SO}$	65-67 53			3,90 54
$\underline{t}\text{-Bu}_2\text{SO}$	61,5-62,0 55			

t = 20°C , exceto para $\underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO}$ (t = 23°C).

Não há, na literatura, medidas de basicidade para todos estes sulfóxidos. Dois trabalhos, entretanto, fornecem informações que permitem concluir qual é a ordem de basicidade dos mesmos. Nestes trabalhos, os métodos empregados para a determinação de basicidade foram:

- a) formação de adutos entre sulfóxidos e o complexo bis(2,4-pentanedionato) oxovanádio(IV), $\text{VO}(\text{acac})_2$ [56];
- b) variação da frequência da vibração de estiramento OH do grupo fenol ($\Delta\nu\text{OH}$), provocada pela formação de ponte de hidrogênio fenol-sulfóxido [57].

Empregando o método (a), Jaffe e Zipp [56] concluíram que há um aumento geral na constante de formação do aduto com sulfóxidos dialquílicos, na seguinte ordem: $\text{Me}_2\text{SO} < \text{Et}_2\text{SO} < \text{n-Pr}_2\text{SO} < \text{n-Bu}_2\text{SO}$, e que estas constantes podem ser correlacionadas linearmente com os logarítimos das constantes de equilíbrio de protonação dos respectivos sulfóxidos (pK_a).

Frolov e col. [57], empregando o método (b), estudaram a basicidade relativa de uma série de sulfóxidos com diferentes substituintes R_1 e R_2 na molécula R_1SOR_2 . Estes autores estabeleceram uma correlação linear entre $\Delta\nu\text{OH}$ e o efeito indutivo (τ) dos substituintes, destacando que o efeito estérico e o efeito de hiperconjugação não contribuem significativamente para $\Delta\nu\text{OH}$. Na Tabela 3 estão relacionados os valores de $\Delta\nu\text{OH}$, obtidos por estes autores, para alguns sulfóxidos, bem como os valores de $\Sigma\tau$ correspondentes.

Analisando esta tabela, verifica-se que para os sulfóxidos vinílicos $\text{RSOCH}=\text{CH}_2$ $\Delta\nu\text{OH}$ aumenta, para R, na ordem $\text{Me} < \text{Et} < \text{n-Pr} < \text{i-Pr} < \text{n-Bu} < \text{i-Bu} < \text{t-Bu}$, e que para os sulfóxidos dialquílicos R_2SO tem-se um aumento de $\Delta\nu\text{OH}$, para R, na ordem $\text{Me} < \text{Et} < \text{n-Pr} < \text{i-Pr} < \text{i-Bu} < \text{t-Bu}$.

Tabela 3 - Valores de $\Delta\nu_{OH}$ e das somas dos efeitos indutivos dos substituintes dos sulfóxidos [57].

Sulfóxido	$\Delta\nu_{OH}$ (cm^{-1})	$\Sigma\tau$
MeSOCH=CH_2	315	0,59
EtSOCH=CH_2	318	0,49
$\underline{n}\text{-Pr SOCH=CH}_2$	321	0,475
$\underline{i}\text{-Pr SOCH=CH}_2$	324	0,40
$\underline{n}\text{-Bu SOCH=CH}_2$	325	0,46
$\underline{i}\text{-Bu SOCH=CH}_2$	326	0,465
$\underline{t}\text{-Bu SOCH=CH}_2$	328	0,29
Me_2SO	350	0
Et_2SO	373	-0,2
$\underline{n}\text{-Pr}_2\text{SO}$	378	-0,23
$\underline{i}\text{-Pr}_2\text{SO}$	382	-0,38
$\underline{i}\text{-Bu}_2\text{SO}$	392	-0,25
$\underline{t}\text{-Bu}_2\text{SO}$	403	-0,60

Estes dados, juntamente com os dados do trabalho (a), levam a concluir que a basicidade dos sulfóxidos estudados no presente trabalho aumenta na ordem:

Apesar de haver pares de elétrons isolados tanto no átomo de enxofre quanto no de oxigênio, o sítio de basicidade da molécula de sulfóxido é o átomo de oxigênio, conforme verificado por Spiekermann e Schrader [58].

Os sulfóxidos com um ou mais átomos de hidrogênio no carbono β , em relação ao átomo de enxofre, decompõem-se facilmente a temperaturas moderadas, dando origem a olefi-

nas e ácidos sulfênicos [55]. Shelton e Davis [55] apresentaram as constantes de primeira ordem para a decomposição de sulfóxidos à 100°C, as quais encontram-se na Tabela 4. Estes dados mostram que grupos volumosos ligados ao átomo de enxofre no sulfóxido favorecem sua decomposição térmica.

Tabela 4 - Constantes de 1ª ordem para a decomposição de sulfóxidos à 100°C (soluções 0,05 M em tolueno) [53]

R_1SOR_2		$10^6 k (s^{-1})$	$k(\text{relativa})^*$
R_1	R_2		
<u>n</u> -Pr	<u>n</u> -Pr	0,06	0,02
<u>i</u> -Pr	<u>i</u> -Pr	6,0	0,70
Me	<u>t</u> -Bu	6,3	1,0
<u>i</u> -Pr	<u>t</u> -Bu	46	4,4
<u>t</u> -Bu	<u>t</u> -Bu	1170	93

*Valores corrigidos em relação ao número de hidrogênios β; para o t-BuSOMe adotou-se arbitrariamente o valor unitário.

No caso do di-terc-butilsulfóxido, verificou-se que ele se decompõe à 75°C, dando isobutileno, água e 2-metilpropil-2,2-metilpropano-2-tiol-sulfinato, de acordo com o seguinte mecanismo [59]:

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Reagentes e solventes

Foram utilizados os sais de Ni(II) e os sulfôxi-
dos mencionados a seguir:

sais de Ni(II)

- nitrato de Ni(II) hexahidratado (MERCK)
- perclorato de Ni(II) hexahidratado, preparado pela reação en-
tre solução aquosa ca.
30% de ácido perclórico
p.a. (RIEDEL-DE-HAËN) com
hidroxo-carbonato de
Ni(II) (CARLO ERBA)
- cloreto de Ni(II) hexahidratado (RIEDEL-DE-HAËN)

sulfóxidos

- dimetilsulfóxido (CARLO ERBA)
- dimetilsulfóxido deuterado (ALDRICH)
- di-n-propilsulfóxido (K & K LABORATORIES)
- di-n-butilsulfóxido (K & K LABORATORIES)
- di-isobutilsulfóxido (K & K LABORATORIES)

Os demais reagentes e os solventes utilizados
nas diversas etapas do trabalho foram:

síntese dos complexos

- ortoformiato de etila (ALDRICH)
- éter etílico (diversas procedências), tratado segundo o pro-
cedimento descrito
por Vogel |60| para a

remoção de peróxidos e o procedimento indicado por Cason e Rapoport |61| para a secagem e destilação. O produto destilado foi conservado em presença de peneira molecular 4 Å (MERCK) ativada.

- etanol (MERCK), seco com peneira molecular 3 Å (MERCK) ativada.
- acetona (ECIBRA), tratada conforme procedimento descrito por Vogel |60|.

síntese do sulfóxido di-terc-butílico

- di-terc-butilsulfeto (ALDRICH)
- peróxido de hidrogênio 120 volumes (CARLO ERBA)
- metanol (QEEL), purificado conforme procedimento descrito por Vogel |60|.
- clorofórmio (CARLO ERBA), purificado conforme procedimento descrito por Vogel |60|.

cromatografia em camada delgada

- tolueno (BERZOG)
- acetato de etila (CARLO ERBA), purificado conforme procedimento descrito por Vogel |60|.
- sílica-gel 60 G (MERCK).

medidas de condutância e espectros eletrônicos

- nitrometano (diversas procedências), seco com cloreto de cálcio anidro; submetido à destilação simples, seguida de destilação em coluna de fracionamento, e conservado em presença de peneira molecular 4 Å (MERCK) ativada.
- dimetilsulfóxido (CARLO ERBA), seco com peneira molecular 4 Å (MERCK) ativada.

II.2. Preparação dos compostos

II.2.1. Síntese do sulfóxido di-terc-butilico

O procedimento adotado para a síntese do di-terc-butilsulfóxido foi baseado no método descrito por Drabowicz e Mikolajczyk [62] e consistiu no seguinte: ao di-terc-butilsulfeto (67 milimoles) em metanol (100 ml) adicionou-se peróxido de hidrogênio (178 milimoles) (proporção molar sulfeto:peróxido de hidrogênio igual a 1:2,7); a solução foi mantida à 0°C por um tempo apropriado (15 horas); adicionou-se, então, água destilada (~ 400 ml) e a solução resultante foi saturada com cloreto de sódio e extraída com clorofórmio (5 porções de 100 ml); o extrato de clorofórmio foi seco sobre sulfato de magnésio anidro e, posteriormente, evaporou-se o clorofórmio em evaporador rotatório. Obteve-se desta maneira um sólido branco; este foi mantido em dessecador até peso constante

e, posteriormente, caracterizado por microanálise, determinação de ponto de fusão e espectro infravermelho. O rendimento da síntese foi igual a 72%.

O acompanhamento da reação foi feito por cromatografia em camada delgada de sílica gel, em intervalos de tempo de 1 hora, com aplicações de 3 µl de amostra.

As placas de cromatografia foram preparadas da seguinte maneira: aplicou-se camadas de 0,25 mm de uma mistura de sílica gel e água destilada (30 g sílica:60 ml água destilada) em placas de vidro; estas foram expostas ao ar para secagem e, posteriormente, ativadas em estufa à 60°C por aproximadamente 30 minutos. Empregou-se como eluente uma mistura de tolueno e acetato de etila (1:1 v/v) [63].

II.2.2. Síntese dos complexos

O procedimento geral utilizado para a síntese dos complexos encontra-se descrito a seguir: o sal hidratado de Ni(II) foi dissolvido em ortoformiato de etila (proporção molar sal do íon metálico : agente desidratante igual a 1:10 ou mais) e adicionou-se sulfóxido em proporção adequada; os sulfóxidos sólidos foram dissolvidos em ortoformiato de etila contendo pequena quantidade de etanol anidro, antes de serem adicionados à solução do íon metálico. Nos casos em que não ocorreu formação de sólido à temperatura ambiente, após a adição do ligante, procedeu-se à adição de éter etílico anidro, ou à evaporação da solução seguida de adição de éter etílico anidro, até que ocorresse separação de fase oleosa; o sistema foi, então, mantido em congelador, (temperatura aproximada igual a -5°C), durante 1 a 3 dias. O sólido ob

tido foi separado por decantação da solução mãe, lavado com éter etílico anidro e mantido em dessecador contendo sílica gel e parafina até atingir peso constante. Em alguns casos foi necessário efetuar recristalização do composto por dissolução do mesmo em etanol, na presença ou não de excesso de sulfóxido, e adição de éter etílico à solução etanólica.

O complexo de perclorato de Ni(II) com Me_2SO foi sintetizado conforme o método acima descrito (A) e, também, utilizando-se o procedimento descrito na referência [29] (B). Este consiste na dissolução do sal de Ni(II) hidratado em etanol 95%, adição de igual volume de éter etílico e posterior adição de Me_2SO .

O complexo de cloreto de Ni(II) com Me_2SO foi sintetizado segundo o método acima descrito, sendo que o sal do íon metálico foi dissolvido em etanol, antes da adição de ortoformiato de etila.

Na Tabela 5 encontram-se as condições empregadas na síntese de cada complexo, os rendimentos das preparações e as proporções molares metal:ligante dos compostos obtidos.

Os compostos obtidos são higroscópicos e, com exceção do complexo de NiCl_2 com Me_2SO (azul), todos são verdes.

II.3. Caracterização dos compostos

Devido à alta higroscopicidade dos compostos, cuidados especiais tais como utilização de solventes anidros e manipulação em câmara seca foram necessários durante a caracterização dos complexos.

Tabela 5 - Condições de síntese dos complexos e rendimentos das preparações

L	NiA ₂ · x L	Condições	Proporção molar metal:sulfóxido		Rendimento (%)
			adicionada	obtida	
Me ₂ SO	ClO ₄ (A)	temperatura ambiente	1:6,9	1:6	99
	(B)	temperatura ambiente	1:7,0	1:6	58
Me ₂ SO-d ₆	NO ₃	-5°C, após adição de éter etílico	1:6,0	1:6	79
		-5°C, após adição de éter etílico	1:5,0	1:4	92
	Cl	-5°C, após adição de éter etílico	1:4,1	1:3	75
		-5°C, após adição de éter etílico	1:6,9	1:3	91
	NO ₃	-5°C, após adição de éter etílico	1:5,4	1:3*	98
	ClO ₄	temperatura ambiente	1:6,3	1:6*	30] 85
n-Bu ₂ SO	NO ₃	-5°C, separado da solução mãe			55
		-5°C, após evaporação da solução e adições de éter etílico	1:3,7	1:2	90
	ClO ₄	-5°C, após adição de éter etílico	1:7,4	1:6**	72
	NO ₃	-5°C, após evaporação da solução e adição de éter etílico	1:4,2	1:3	77
i-Bu ₂ SO	ClO ₄	-5°C, após adição de éter etílico	1:6,3	1:6**	78
		-5°C, após evaporação da solução e adição de éter etílico	1:4,0	1:2	83
	NO ₃	-5°C, após evaporação da solução e adição de éter etílico	1:10,0	1:3	76
		-5°C, após adição de éter etílico	1:6,0	1:2	72

* Recristalizados na presença de excesso de ligante. Os produtos obtidos inicialmente apresentam proporção molar metal:ligante fracionária (-1:5,5).

** Recristalizados sem adição de ligante. O complexo de Ni(NO₃)₂ com Me₂SO-d₆ apresentou inicialmente proporção molar 1 Ni:4,7 sulfóxidos; após recristalização, obteve-se um composto de proporção molar 1 Ni:4,0 sulfóxidos contendo H₂O, o qual foi recristalizado na presença de ortoformato de etila, dando origem ao complexo 1:3. O complexo de Ni(NO₃)₂ com n-Pr₂SO apresentou inicialmente proporção molar 1 Ni:2,2 sulfóxidos e foi recristalizado sem adição de sulfóxido.

II.3.1. Análise dos complexos

Determinação de Ni(II). A porcentagem de metal contida nos complexos foi determinada segundo o método descrito por Flaschka [64]: 10-20 mg do composto foram dissolvidos em água, adicionou-se tampão acetato (pH 5,0) e excesso de EDTA 0,01 M e titulou-se, a seguir, o EDTA com solução de Cu(II) 0,01 M, utilizando-se como indicador PAN 0,05% em etanol. A solução de Cu(II) foi padronizada com EDTA segundo o método descrito, também, por Flaschka [64].

Determinação de C, H e N. As porcentagens de C, H e N foram determinadas pelo laboratório de microanálise do Instituto de Química da USP.

II.3.2. Intervalos de fusão

Devido à higroscopicidade dos complexos, empregaram-se amostras dos sólidos, em capilares selados, para a determinação dos intervalos de fusão. Os capilares foram presos junto ao bulbo de um termômetro, o qual foi mergulhado em óleo de silicone contido em um frasco Kjeldahl [60]. Efetuou-se o aquecimento com um bico de Bunsen, no intervalo de 20°C a ~ 250°C, com uma velocidade de ~ 2°C/minuto.

II.3.3. Medidas de condutância

Soluções de concentração aproximadamente 1 molar dos complexos em nitrometano foram empregadas para as medidas de condutância. Estas foram efetuadas à temperatura de (25,0 ± 0,5°C), numa aparelhagem constituída por um conjunto de resistências, um galvanômetro (Leeds & Northrup) e uma cela de condutividade de constante igual a (1,08 ± 0,01)cm⁻¹.

No caso dos complexos de Me_2SO , mediu-se também a condutância das soluções dos mesmos em nitrometano contendo quantidades variáveis de Me_2SO .

II.3.4. Espectros vibracionais infravermelhos

Os espectros vibracionais infravermelhos dos compostos foram registrados num espectrofotômetro PERKIN-ELMER, modelo IR 180. Empregaram-se suspensões dos compostos sólidos em Fluorolube LG 60, colocadas entre janelas de KBr, ou de NaCl, para a varredura na região de 4000 a 1200 cm^{-1} e suspensões dos compostos em Nujol, colocadas entre janelas de KBr, para a região de 4000 a 400 cm^{-1} . Foram também obtidos espectros na região de 700 a 180 cm^{-1} , empregando-se suspensões em Nujol, colocadas entre janelas de polietileno. Devido à higroscopicidade dos complexos, as suspensões foram preparadas em câmara seca (teor de umidade = 20-25%).

Para os sulfóxidos líquidos, empregou-se a técnica de filme entre as janelas apropriadas para a região. O espectro do sulfóxido di-isobutílico, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , foi obtido usando-se pastilha da substância em KBr.

II.3.5. Espectros Raman

Os espectros Raman dos complexos foram registrados num espectrômetro Raman Laser da JARREL-ASH, modelo 25.300, empregando-se como fonte de radiação um Laser de íon criptônio ($\lambda = 568,2\text{ nm}$). As amostras foram colocadas em capilares selados.

II.3.6. Medidas de susceptibilidade magnética

As susceptibilidades magnéticas dos complexos foram determinadas pelo método de Gouy [65,66]. Empregando-se o procedimento descrito na referência 67, foram utilizados uma balança analítica METTLER H 34 de precisão $\pm 0,1$ mg, um ímã permanente de 0,4 T e um tubo de vidro pyrex de altura útil ~ 53 mm e diâmetro interno ~ 4 mm. O composto $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ foi utilizado como padrão.

A trituração das amostras e seu empacotamento foram efetuados em câmara seca (teor de umidade = 20-25%) e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

II.3.7. Espectros eletrônicos

Os espectros eletrônicos foram registrados na região do visível e do infravermelho próximo (350 a 2000 nm), num espectrofotômetro CARY, modelo 17. Foram obtidos os espectros dos complexos no estado sólido, em suspensão em Nujol ou Fluorolube; as amostras foram preparadas em câmara seca e colocadas em celas de quartzo, de janelas soltas, de caminho óptico 0,5 ou 0,2 mm. Obtiveram-se também, espectros de alguns complexos em soluções em dimetilsulfóxido e nitrometano, colocadas em cela de quartzo de caminho óptico 10 mm.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. Comentários sobre as sínteses

III.1.1. Síntese do sulfóxido di-terc-butílico

Existem vários métodos para a preparação de sulfóxidos a partir de sulfetos. Poucos deles, entretanto, garantem a oxidação do sulfeto de uma maneira seletiva, pois geralmente ocorre a formação simultânea de sulfona [68].

Optou-se, neste trabalho, pelo método descrito por Drabowicz & Mikoajczyk [62], que consiste no emprego de água oxigenada como agente oxidante e metanol como solvente. A produção de sulfona pode ser, assim, reduzida controlando-se fatores como a proporção molar sulfeto : H_2O_2 e o tempo de reação.

Empregando-se aproximadamente a mesma proporção molar sulfeto : H_2O_2 (2:5) que os autores utilizaram para a preparação do *n*-Bu₂SO, efetuou-se a síntese do *t*-Bu₂SO, à temperatura de 0°C. Observou-se que o tempo de reação é, ainda, fator importante, pois a formação de sulfona inicia-se antes mesmo de se completar a oxidação do sulfeto à sulfóxido, resultando uma mistura dos três componentes no produto final.

Os valores de R_f dos compostos decrescem na ordem sulfetos > sulfonas > sulfóxidos, no eluente tolueno : acetato de etila [63], o que torna fácil a identificação dos componentes da mistura de reação, por cromatografia em camada delgada de sílica gel. Verificou-se, assim, que o tempo necessário para a oxidação do di-terc-butilsulfeto ao sulfóxi

do correspondente, sem que haja formação excessiva de sulfona, é de aproximadamente 15 horas, nas condições empregadas.

A relação das intensidades das bandas em 1270 e 1098 cm^{-1} , características de sulfona, e da banda em 1040 cm^{-1} , característica de sulfóxido, que aparecem no espectro infravermelho do produto da síntese (parte III.4), permite estimar em cerca de 2 a 3% a quantidade de sulfona presente [68].

Os resultados de microanálise são próximos dos valores calculados para o $\text{t-Bu}_2\text{SO}$ (teórico : %C = 59,20 e %H = 11,19; encontrado : %C = 58,1 e %H = 11,0).

O intervalo de fusão obtido para o composto (52 - 57°C), entretanto, é um pouco mais baixo do que os valores encontrados na literatura (61,5 - 62,0°C [55]; 63 - 64°C [69] e 63,5 - 65°C [70], o que pode ser devido à impureza de sulfona. Observou-se, também, que acima de 120°C há decomposição do $\text{t-Bu}_2\text{SO}$ (evidenciada pela mudança de coloração do composto, para amarelo, e pela liberação de produtos gasosos), o que já era esperado, pois este sulfóxido decompõe-se facilmente em temperaturas relativamente baixas [55, 59].

III.1.2. Síntese dos complexos

Com o objetivo de se escolher o melhor método para a síntese dos complexos de Ni(II) com sulfóxidos dialquílicos, foram testados três procedimentos: (a) adição direta do ligante ao sal hidratado de Ni(II), seguida de evaporação no vácuo; (b) dissolução do sal hidratado em etanol com posterior adição de ortoformiato de etila e, a seguir, do

ligante, e (c) dissolução direta do sal hidratado no agente desidratante e adição do ligante. Destes três, concluiu-se ser preferível o último, pois os métodos (a) e (b) podem dar produtos de composição molar metal:sulfóxido fracionária, como será visto adiante. Além disto, tanto o perclorato quanto o nitrato de Ni(II), hidratados, dissolvem-se facilmente em ortoformiato de etila, não havendo necessidade de dissolução prévia em etanol. A presença deste na fase líquida aumenta a solubilidade do composto de coordenação formado, diminuindo o rendimento da síntese (no caso dos sulfóxidos sólidos, tomou-se o cuidado de utilizar quantidades mínimas de etanol para a dissolução dos mesmos).

O uso de agente desidratante é indispensável pois partiu-se do sal hidratado do metal de transição e a síntese dos complexos é dificultada na presença de água uma vez que esta, sendo um ligante mais forte do que o sulfóxido, compete com o mesmo na primeira esfera de coordenação do íon metálico.

Empregando-se o método (c), obtiveram-se compostos com as seguintes composições:

A Tabela 6 traz os resultados de análise destes compostos. As composições dos complexos foram propostas com base nas análises de Ni(II) e confirmadas pelos resultados de microanálise.

Tabela 6 - Resultados de análise dos complexos

Complexo	% Ni		% C		% H		% N	
	teórico	observado	teórico	observado	teórico	observado	teórico	observado
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ (A)	8,08	8,08	19,84	20,3	5,00	5,2		
(B)	8,08	8,08		20,2		5,2		
(B)*	8,29	8,29		19,4		5,4		
$[\text{Ni}(\text{n-Pr}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	5,52	5,55	40,68	41,2	8,00	8,0		
$[\text{Ni}(\text{n-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	4,77	4,90	46,85	46,2	8,85	9,3		
$[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	4,77	4,73	46,85	46,7	8,85	9,3		
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$	9,01	9,10	22,12	20,7	5,57	6,0	4,30	4,0
$\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4(\text{NO}_3)_2$	11,85	11,60	19,40	18,6	4,88	5,0	5,66	5,4
$\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2$	14,08	14,07	17,28	16,5	4,35	5,0	6,70	5,8
$\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO-d}_6)_3(\text{NO}_3)_2$	13,49	13,65	16,56	16,3			6,44	5,3
$\text{Ni}(\text{n-Pr}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2$	13,01	13,00	31,95	32,4	6,26	6,5	6,20	5,4
$\text{Ni}(\text{n-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2$	8,77	8,75	43,08	42,8	8,13	8,2	4,18	4,0
$\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2$	11,58	11,45	37,90	38,3	7,16	7,6	5,53	5,9
$\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2$	8,77	9,00	43,08	43,7	8,13	8,6	4,18	3,9
$\text{Ni}(\text{t-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2$	11,58	11,72	37,90	37,4	7,16	7,2	5,53	5,5
$\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3 \text{Cl}_2$	16,13	16,00	19,80	18,6	4,98	5,5		

* composto recristalizado na presença de HClO_4 .

Será feito a seguir um comentário sobre as dificuldades encontradas em cada caso.

Complexos de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ com Me_2SO

Os objetivos iniciais deste trabalho quanto ao Me_2SO e o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ eram os seguintes: (1) re-preparar o composto $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ Me}_2\text{SO}$, descrito por Cotton e Francis [8], para estudos comparativos com os complexos de $\text{Ni}(\text{II})$ e sulfóxidos dipropílicos e dibutílicos, e (2) estabelecer as melhores condições experimentais de síntese, verificando a influência destas sobre o tipo de complexo obtido, pois há referências na literatura sobre a existência dos compostos $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8 \text{ Me}_2\text{SO}$ [14] e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ Me}_2\text{SO}$ [20].

Partindo-se de uma proporção molar $\text{Ni}:\text{Me}_2\text{SO}$ igual a 1:7 e empregando-se os métodos (a) (que é o descrito por Cotton e Francis [8]) e (b), obtiveram-se, respectivamente, compostos de proporções metal:ligante iguais a 1:7 e 1:6,4. Estes foram mantidos em dessecador contendo pentóxido de fósforo e não atingiram peso constante. A perda contínua de massa poderia ser devida à perda de moléculas neutras de Me_2SO incorporadas fracamente aos compostos; optou-se, então, por modificar as condições de preparação de modo a evitar-se o excesso de sulfóxido. Empregando-se o método (a) e uma proporção molar metal:ligante igual a 1:4, obteve-se um produto de composição 1 Ni :3,5 Me_2SO . Neste caso, como se fez vácuo, é possível que a quantidade de sulfóxido que restou não tenha sido suficiente para a obtenção do composto $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ Me}_2\text{SO}$, descrito na literatura [8].

Variando-se então a proporção metal:ligante de partida e empregando-se o método (c), obtiveram-se complexos

de proporções $\text{Ni}:\text{Me}_2\text{SO}$ iguais a 1:3, 1:4 e 1:6 (Tabela 6).

Estes resultados dão evidência de grande facilidade de formação de compostos com proporção molar metal:ligante variável nestes sistemas, dependendo da proporção metal:ligante de partida.

A síntese do complexo de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ com $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$ também apresentou problemas, pois partindo-se de uma proporção molar metal:ligante igual a 1:5,4, obteve-se um composto de composição 1 Ni:4,7 ligantes, o qual teve que ser recristalizado três vezes para a obtenção do complexo 1:3.

Complexos de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ com R_2SO (R = n-Pr, n-Bu, i-Bu e t-Bu)

A síntese dos complexos dos sulfóxidos com cadeias maiores do que o Me_2SO também resultou, em alguns casos, em compostos de composição fracionária. Obteve-se assim compostos de proporção molar 1 Ni:2,2 n-Bu₂SO (sintetizado pelo método (b)) e 1 Ni:2,2 n-Pr₂SO (sintetizado pelo método (c)); este foi recristalizado originando o complexo 1:2 (Tabela 6)).

De uma maneira geral, encontraram-se maiores dificuldades na obtenção destes complexos do que dos complexos de Me_2SO devido à necessidade de concentrar as soluções por evaporação dos solventes até haver formação de óleo e de adicionar solvente pouco polar para a cristalização.

A síntese do complexo de n-Pr₂SO foi a mais trabalhosa devido ao grande intervalo de tempo necessário para haver formação de sólido (~ 1 mês). Além disto, notou-se neste caso uma grande facilidade de formação de material

oleoso e de sólido heterogêneo. As porções do sólido com aspecto mais homogêneo foram separadas por processo mecânico, constituindo o produto final.

A fim de obterem-se maiores informações a respeito da influência da proporção molar metal:ligante de partida na série dos complexos de nitrato de Ni(II) com os sulfóxidos di-n-propílico, di-n-butílico e di-isobutílico, repetiram-se as sínteses pelo método (c), empregando-se um excesso molar de sulfóxido, de 10 vezes em relação ao íon metálico. Nestas condições, somente para o i-Bu₂SO obteve-se um composto de composição molar definida (Tabela 6). No caso do n-Bu₂SO obteve-se um composto de proporção molar 1 Ni:3,8 ligantes e no caso do n-Pr₂SO não foi possível isolar o sólido, devido à formação conjunta de um material oleoso.

Complexos de Ni(ClO₄)₂ com Me₂SO

Os objetivos do presente trabalho ao re Preparar o complexo [Ni(Me₂SO)₆](ClO₄)₂, já descrito na literatura [3,6,8] foram: a) fazer um estudo comparativo com os demais complexos; b) verificar a validade da hipótese levantada pelo trabalho de Fredrick e Johnson [29], que propuseram a incorporação de ácido perclórico no complexo a fim de explicar resultados de análise discordantes dos esperados.

Testaram-se então, para este complexo três métodos de síntese: (a) adição de Me₂SO ao perclorato de Ni(II) hidratado e recristalização do produto obtido em acetona e éter etílico; (b) dissolução do sal em ortoformiato de etila e adição do ligante; e (c) dissolução do sal em etanol, adição de éter etílico e, depois, do Me₂SO. Destes, apenas (b)

e (c) deram origem a compostos bem definidos, de aspecto cristalino e composição molar 1 Ni:6 Me₂SO. O primeiro método resultou num produto de composição molar fracionária (1 Ni: 5,7 Me₂SO).

Os complexos sintetizados pelos métodos (b) e (c) apresentam 8,1% de Ni(II), em boa concordância com o valor calculado para o complexo 1:6 (8,08%). Isso exclui a possibilidade de incorporação de quantidades adicionais de Me₂SO e de ácido perclórico nos mesmos, a qual foi proposta por Fredrick e Johnson [29] que, empregando o método (c), obtiveram um composto com relação molar Me₂SO/Ni igual a 6,36 e %Ni igual a 7,8. Além disso, as soluções aquosas dos complexos sintetizados no presente trabalho são neutras, o que indica que a dissolução dos mesmos em água não resulta em liberação de H⁺.

Fredrick e Johnson [29] não sugerem de que maneira o ácido perclórico poderia estar incorporado no composto. Uma possibilidade seria a formação de espécies do tipo [H(tbpo)₂]⁺ClO₄⁻, observada no caso do tribenzilfosfinóxido [71]. Não há na literatura referências a respeito de uma espécie correspondente contendo Me₂SO e ClO₄⁻, porém, já foi obtido o composto [H(Me₂SO)₂][AuCl₄] [72]. Esta espécie apresenta bandas de absorção em 1240, 1150 e 750 cm⁻¹, atribuídas à frequência da ligação de hidrogênio, as quais não aparecem nos espectros infravermelhos dos complexos estudados no presente trabalho.

O complexo obtido pelo método (c) foi recristalizado na presença de HClO₄ (o sólido foi dissolvido em etanol e acetona e a solução resultante adicionou-se Me₂SO e

HClO_4 (proporção molar 1 Ni(II) :1,4 Me_2SO :1,7 HClO_4) e, depois, éter etílico), dando origem a um composto contendo 8,3% de Ni(II) . O espectro infravermelho deste não indica a presença de moléculas de Me_2SO protonadas. A solução aquosa do complexo recristalizado é ligeiramente ácida. Uma solução 0,021 M apresentou diminuição de pH de cerca de 1,9 unidades em relação à água destilada, o que corresponde a uma proporção molar aproximada de 1 H^+ :100 Ni .

Em paralelo fez-se um teste para verificar se há possibilidade de formação de um aduto $\text{Me}_2\text{SO-HClO}_4$. O sulfóxido foi dissolvido em etanol, à solução resultante adicionou-se HClO_4 (proporção molar 1 Me_2SO :1 HClO_4) e, em seguida, éter de petróleo. Houve separação de óleo à -5°C , porém não ocorreu formação de sólido.

Estes resultados, em conjunto, levam à conclusão de que a incorporação de ácido perclórico ao $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ não ocorre tão facilmente. Os resultados de análise discrepantes observados por Fredrick e Johnson [29] podem ser decorrentes da incerteza experimental dos métodos empregados: Ni(II) foi determinado por absorção atômica (encontrado 7,8%; calculado 8,1%), e Me_2SO e ClO_4 por determinação espectrofotométrica (encontrado 65,2%; calculado 64,5% para Me_2SO e encontrado 27,9%; calculado 27,4% para ClO_4). Os próprios autores comentam a dificuldade de se obter dados analíticos reprodutíveis para o Me_2SO . Observa-se também que a soma dos dados experimentais dos autores é maior que 100%.

Complexos de $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ com R_2SO ($\text{R} = \text{n-Pr}$, n-Bu e i-Bu)

A síntese do complexo de $\text{n-Pr}_2\text{SO}$ é a mais simples, pois o sólido forma-se facilmente à temperatura ambiente

te. O rendimento não foi alto devido à presença de uma fração apreciável dos reagentes ainda dissolvidos na solução mãe. Verificou-se, entretanto, que pela adição de éter etílico e resfriamento posterior desta solução, separa-se um sólido de composição molar idêntica à do complexo obtido inicialmente (1:6).

Os complexos de n-Bu₂SO e i-Bu₂SO já apresentaram composição molar fracionária (~ 1 Ni:5,5 sulfóxidos), tendo que ser recristalizados na presença de excesso de sulfóxido para dar os complexos 1:6.

No caso de t-Bu₂SO, obteve-se um composto com %Ni alta (11,0%) e %C baixa (20,7%), em relação ao esperado para o complexo 1:6. Este composto decompôs-se facilmente no dessecador, o que foi evidenciado pelo seu escurecimento.

Tentativas para se obterem complexos de nitrato e perclorato de Ni(II) com os sulfóxidos di-isopropílico e di-sec-butílico foram efetuadas. As sínteses não foram, entretanto, bem sucedidas. No caso do Ni(NO₃)₂ com i-Pr₂SO formaram-se alguns cristais, mas estes ficaram misturados com óleo, o que impossibilitou o seu isolamento. Nos demais casos, obtiveram-se óleos que não cristalizaram, mesmo a -5°C, após seguidas evaporações das soluções e adições de éter etílico.

III.2. Intervalos de fusão

Os intervalos de mudança de fase (sólido líquido), observados para os complexos em estudo, encontram-se na

Tabela 7, juntamente com outras informações obtidas durante as variações de temperatura às quais os compostos foram submetidos.

Observou-se que, com exceção dos complexos $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{NO}_3]\text{NO}_3$, que não fundem até o limite superior das temperaturas estudadas ($\sim 250^\circ\text{C}$), todos os demais mudam de fase, em intervalos variáveis de temperatura.

Os intervalos de temperatura observados fornecem informações a respeito dos processos que podem estar ocorrendo. Os processos de mudança de estado sólido-líquido de substâncias puras são isotérmicos. A temperatura de início de aparecimento de fase líquida (degelo) e a do desaparecimento completo da fase sólida (fusão) se afastam uma da outra quando houver impurezas na substância ou quando não se tratar de uma mudança de estado propriamente dita, ou seja, quando o aquecimento provocar a decomposição da substância fornecendo produtos líquidos.

Os complexos em estudo apresentam intervalos grandes de temperatura entre degelo e fusão, que podem ser devidos à existência de misturas de isômeros e/ou à perda progressiva de moléculas de sulfóxido durante o aquecimento. Além disso, existem evidências que comprovam a alteração dos compostos pelo aquecimento: os líquidos obtidos não voltam a se solidificar completamente, ao abaixar-se a temperatura, obtendo-se misturas de líquido viscoso e sólido.

A ocorrência de saída de ligante já foi relatada para o composto $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8 \text{Me}_2\text{SO}$, que perde quatro moléculas de Me_2SO quando aquecido a vácuo, duas a 50°C e outras duas a 75°C | 9 |, e para o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8 \text{Me}_2\text{SO}$, que perde cinco molé-

Tabela 7 - Intervalos de fusão e mudança de cor dos complexos

Complexo	Intervalo de mudança de fase (°C)	Temperatura aproximada em que se inicia a mudança de cor (°C)
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	não funde até 245°C	150-160
$[\text{Ni}(\underline{n}\text{-Pr}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	142-147	110
$[\text{Ni}(\underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	85-93	100-110
$[\text{Ni}(\underline{i}\text{-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	110-125	110
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$	40-64	115
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{NO}_3]\text{NO}_3$	não funde até 245°C	120
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$	88-93	100-110
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO-d}_6)_3(\text{NO}_3)_2]$	87-93	100-110
$[\text{Ni}(\underline{n}\text{-Pr}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$	58-74	110
$[\text{Ni}(\underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$	44-70	100-110
$[\text{Ni}(\underline{i}\text{-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$	93-99	100-110
$[\text{Ni}(\underline{i}\text{-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$	30-87	100-110
$[\text{Ni}(\underline{t}\text{-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$	148-155 (decompõe)	

culas de Me_2SO quando a temperatura é elevada à 50°C , sob vácuo | 9 |.

Os valores das temperaturas de mudança de fase dependem, por outro lado, da magnitude das forças interpartículas no estado sólido (energia reticular, pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals). Assim, os dois complexos de Me_2SO que não fundem até $\sim 250^\circ\text{C}$ devem apresentar maior caráter iônico do que os demais; além disso, não sofrem decomposição térmica na faixa das temperaturas investigadas. As fórmulas propostas para ambos (Tabela 7) são condizentes com estas conclusões, bem como com as informações obtidas dos espectros infravermelhos (parte III.4).

Algumas tendências gerais são observadas para a série de complexos estudados (Tabela 7):

Os complexos de nitrato que possuem menor relação molar sulfóxido/metálico fundem em temperaturas maiores e apresentam intervalos de fusão menores do que aqueles que possuem maior relação sulfóxido/metálico, para o mesmo sulfóxido. Estes últimos não apresentam uma fusão propriamente definida; os grandes intervalos de mudança de fase levam a sugerir ocorrência de perdas de ligante durante o aquecimento.

A ordem dos valores de temperatura de início de mudança de fase dentro das séries de complexos de nitrato de mesma proporção molar metal:sulfóxido é a seguinte: $\text{Me}_2\text{SO} > n\text{-Bu}_2\text{SO} \geq i\text{-Bu}_2\text{SO}$, para os complexos 1:3, e $i\text{-Bu}_2\text{SO} > n\text{-Pr}_2\text{SO}$, para os complexos 1:2. O $[\text{Ni}(t\text{-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$ não funde até $\sim 148^\circ\text{C}$, temperatura na qual inicia-se a decomposição da substância (evidenciada pelo escurecimento da amostra, acompanhado da liberação de produtos gasosos).

Estas informações, aliadas aos intervalos de fusão observados, permitem concluir que os complexos 1:3 que possuem sulfóxidos mais volumosos apresentam maior facilidade de perda de ligante do que aqueles que possuem os sulfóxidos menos volumosos. Os complexos 1:2 apresentam comportamentos bem diferenciados: o de i-Bu₂SO possui um intervalo de fusão relativamente estreito, enquanto o de n-Pr₂SO apresenta um intervalo bem maior, que pode ser devido à existência de uma mistura (na síntese deste composto, observou-se a formação de um sólido de aspecto heterogêneo). Já para o complexo de t-Bu₂SO observou-se decomposição, fato este previsível, pois o próprio sulfóxido decompõe-se facilmente em temperaturas relativamente baixas [55,59]. Este último complexo, porém, é o que apresenta maiores forças interpartículas, na série de complexos 1:2, de acordo com as temperaturas de início de alterações dos sólidos.

Os complexos de perclorato fundem em temperaturas mais elevadas do que os de nitrato, o que se deve ao seu maior caráter iônico. Quanto aos sulfóxidos, observa-se a seguinte tendência para as temperaturas de início de fusão dos percloratos: Me₂SO >> n-Pr₂SO > i-Bu₂SO > n-Bu₂SO.

Esta ordem é consequência da variação do tamanho dos cátions $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{SO})_6]^{2+}$, pois temperaturas de fusão maiores são esperadas para os complexos que possuem os menores cátions, para o mesmo ânion.

Todos os complexos mudam de cor, de verde para amarelo, durante o processo de aquecimento, porém em diferentes condições, podendo ocorrer antes da fusão, durante a fusão ou após a fusão (Tabela 7). A mudança de cor

é reversível em todos os casos.

Uma possível explicação para o termocromismo seria a ocorrência de transformação estrutural, pois o Ni(II) é capaz de formar complexos que, em muitos casos, são facilmente convertíveis entre si, com mudanças de temperatura. Cita-se como exemplo da literatura o caso do composto $[\text{Ni}(\text{abi})_4]\text{X}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ (abi = 2-aminobenzilimidazol, X = Cl, Br, NO_3) [73]; este muda de cor, de amarelo para verde, devido à seguinte transformação estrutural:

O termocromismo observado para os complexos em estudo poderia então, ser interpretado como consequência da perda de ligantes, passando o Ni(II) a ter número de coordenação menor do que seis nos mesmos.

Por outro lado, fatores tais como o deslocamento, o desdobramento e o alargamento das bandas de absorção, devidos a alterações nas distâncias Ni-O, alterações de simetria (sem perda de ligante) e aumento da contribuição vibracional, também podem levar ao termocromismo. É interessante observar que as condições em que ocorre a mudança de cor diferem para os complexos estudados no presente trabalho, o que pode estar relacionado à intensidade das forças de ligação Ni-sulfóxido.

Cabe lembrar, entretanto, que é difícil apontar as causas do fenômeno observado, baseando-se apenas em informações qualitativas. Conclusões mais fundamentadas poderiam ser obtidas de estudos de análise térmica e de estudos espectroscópicos com variação de temperatura.

III.3. Medidas de condutância

O comportamento dos complexos de Ni(II) com sulfóxidos, em soluções milimolares em nitrometano, foi examinado com o objetivo de se obter informações a respeito das espécies existentes em solução e determinar se o ânion encontra-se coordenado ou não ao íon metálico.

A escolha do nitrometano deve-se à baixa viscosidade, constante dielétrica elevada ($\epsilon = 35,9$ à 25°C) e sua baixa capacidade doadora frente a íons metálicos [74].

A Tabela 8 traz os resultados obtidos. Com base nos critérios de Geary [74], verifica-se que os complexos de perclorato comportam-se como eletrólitos 2:1, enquanto que os de nitrato comportam-se como não condutores, neste solvente.

O comportamento dos complexos de perclorato indica a presença de dois percloratos iônicos para cada Ni(II) em solução. Isto já era esperado, pois os dados de análise elementar e de Ni(II) haviam indicado a existência de seis moléculas de sulfóxido para cada Ni(II) nos complexos, levando à conclusão de que os grupos perclorato não estão coordenados ao íon metálico. Nota-se, ainda, que o tamanho do cátion é o fator preponderante sobre os valores de condutância destes complexos, pois o menor e o maior valor de Λ_m foram observados, respectivamente, para o $n\text{-Bu}_2\text{SO}$ e para Me_2SO .

O comportamento dos complexos de nitrato, ao contrário, foi surpreendente, pois observou-se que os grupos nitratos encontram-se associados ao íon metálico em todos eles; esperava-se que os complexos de Me_2SO 1:6 e 1:4 comportassem-se como condutores. É preciso levar em consideração, entretanto,

Tabela 8 - Condutâncias molares dos compostos $\tilde{a}$ ($25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$)

Complexo	conc. $\times 10^3 \text{M}$	Λ_m ($\text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$)	Solvente
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	0,96	171	H_3CNO_2
$[\text{Ni}(\underline{n}\text{-Pr}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	1,26	164	H_3CNO_2
$[\text{Ni}(\underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	1,15	147	H_3CNO_2
$[\text{Ni}(\underline{i}\text{-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	0,99	169	H_3CNO_2
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$	1,16	13,9	H_3CNO_2
	1,00	118	$\text{H}_3\text{CNO}_2:\text{Me}_2\text{SO}$ (95:5 v/v)
	1,12	150	$\text{H}_3\text{CNO}_2:\text{Me}_2\text{SO}$ (90:10 v/v)
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4 \text{NO}_3] \text{NO}_3$	1,15	11,8	H_3CNO_2
	1,09	146	$\text{H}_3\text{CNO}_2:\text{Me}_2\text{SO}$ (95:5 v/v)
	1,54	161	$\text{H}_3\text{CNO}_2:\text{Me}_2\text{SO}$ (90:10 v/v)
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$	1,73	11,0	H_3CNO_2
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO-d}_6)_3(\text{NO}_3)_2]$	1,33	8,9	H_3CNO_2
$[\text{Ni}(\underline{n}\text{-Pr}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$	1,23	11,2	H_3CNO_2
$[\text{Ni}(\underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$	0,86	14,0	H_3CNO_2
$[\text{Ni}(\underline{i}\text{-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$	1,46	4,8	H_3CNO_2
$[\text{Ni}(\underline{i}\text{-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$	1,26	7,1	H_3CNO_2
$[\text{Ni}(\underline{t}\text{-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$	1,39	2,9	H_3CNO_2

Tipos de eletrólitos e faixas de valores de condutância molar de soluções milimolares dos mesmos em nitrometano, segundo Geary^[74]: 1:1 ($75\text{-}95 \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$); 1:2 ($150\text{-}180 \text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$). Condutividade específica do nitrometano: Duas frações foram utilizadas, sendo que uma delas apresentou condutividade específica $2,6 \times 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$ e a outra $5,2 \times 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$.

que ao se dissolverem os sólidos em nitrometano pode haver alteração de suas espécies, através de reações do tipo:

É esperado que o equilíbrio acima se desloque para a esquerda pela adição de excesso de ligante L. Verificou-se, com efeito, que os complexos de Me_2SO apresentam valores de condutância maiores em soluções de nitrometano contendo Me_2SO (Tabela 8).

Cita-se que na literatura [75,76] há casos em que foi constatada a substituição de ligantes monodentados neutros por íons nitrato, em solução, através de reações semelhantes à indicada acima:

em que $n = 6$, $\text{L} = \text{tiouréia}$ [75]

$n = 4$, $\text{L} = 1\text{-vinil-2-metilimidazol}$ [76].

Conclui-se, portanto, que no caso dos complexos de nitrato as medidas de condutância devem ser examinadas com cuidado, devido à possibilidade de alteração das espécies do sólido quando este se dissolve.

III.4. Espectro vibracional

III.4.1. Considerações sobre a ligação enxofre-oxigênio

A natureza da ligação SO tem sido muito discutida na literatura [77-83] e revisões sobre este assunto podem

ser encontradas em teses, que envolvem sulfóxidos, concluídas neste Instituto | 32,84-86 |.

Atualmente, o modelo aceito para a ligação enxofre-oxigênio, baseado na teoria dos orbitais moleculares, consiste em uma ligação $\sigma_{S \rightarrow O}$ (envolvendo orbitais de caráter híbrido p e s dos átomos de enxofre e oxigênio), fortalecida por uma ligação π entre os orbitais 2p preenchidos do átomo de oxigênio e os orbitais 3d vazios do átomo de enxofre, de simetria apropriada. A densidade eletrônica é maior ao redor do átomo de oxigênio, o qual apresenta carga parcial negativa. A carga positiva correspondente é distribuída entre o átomo de enxofre e, em menor extensão, entre os átomos de carbono, ligados ao enxofre | 87 |.

O caráter ambidentado dos sulfóxidos, ou seja, sua capacidade de coordenar-se pelo átomo de oxigênio ou de enxofre, foi reconhecido desde o primeiro estudo sistemático dos seus compostos de coordenação | 7 |.

A coordenação dos sulfóxidos via O (base dura) ou via S (base mole) dependerá, em princípio, do íon metálico apresentar características de ácido duro e mole; respectivamente | 88 |. Fatores tais como impedimentos estéricos | 89 | e o fato de que as propriedades doadoras eceptoras de moléculas e íons não são características constantes dos mesmos podem, entretanto, alterar esta tendência e devem ser considerados.

Os sulfóxidos apresentam uma forte absorção na região de 1070 a 1030 cm^{-1} , atribuída à frequência de estiramento da ligação SO. Esta é de importância fundamental na caracterização de seus compostos de coordenação, pois permi-

te identificar-se a coordenação ao íon metálico ocorre através do átomo de oxigênio ou de enxofre.

O estudo que serviu de base para a interpretação de espectros infravermelhos de complexos de sulfóxidos foi efetuado por Cotton e col. [7]. Estes autores, considerando a ligação SO como resultado da ressonância entre as estruturas I e II (abaixo), sugeriram que, se a coordenação ocorre via O, a contribuição da estrutura II para híbrido de ressonância diminui, resultando um decréscimo na $\nu(\text{SO})$; mas se a coordenação ocorrer via S, diminuirá a contribuição da estrutura I, podendo haver um aumento da frequência $\nu(\text{SO})$.

Este critério, apesar de bastante útil, não é absolutamente rigoroso. Assim, por exemplo, no caso do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{Me}_2\text{SO})](\text{PF}_6)_2$, observou-se um deslocamento da $\nu(\text{SO})$ para frequência mais baixa (1045 cm^{-1}) [90] em relação ao Me_2SO livre (1058 cm^{-1}), apesar deste coordenar-se ao Ru(II) através do átomo de enxofre [91]. Este é um caso especial, pois ocorre retro-doação. A interação rutênio-enxofre faz diminuir a ordem da ligação SO, efeito este que se opõe àquele produzido pela formação da ligação σ metal-enxofre.

Cabe ressaltar ainda que a atribuição das frequências $\nu(\text{SO})$ nem sempre é inequívoca, podendo surgir difi-

culdades devidas a características das próprias bandas, tais como acoplamento vibracional e desdobramentos, bem como a ocorrência de outras vibrações na mesma região do espectro [17].

III.4.2. Vibrações do grupo nitrato

O nitrato pode apresentar-se como íon livre ou coordenado ao metal em compostos de coordenação. Como ligante, o grupo é muito versátil, apresentando diversas possibilidades de coordenação (Figura 7). Dentre estas, quatro foram identificadas por estudos estruturais: bidentado simétrico, bidentado assimétrico, monodentado e como ligante de ponte [92].

O nitrato iônico (simetria D_{3h}) apresenta quatro frequências fundamentais, atribuídas aos modos vibracionais indicados na Tabela 9. Quando coordenado, o nitrato apresenta simetria mais baixa (C_{2v} ou C_s). Como resultado deste abaixamento de simetria, as bandas correspondentes às duas vibrações degeneradas (ν_3 e ν_4) se desdobram, passando o grupo a ter seis modos normais de vibração, todos eles ativos no infravermelho e no Raman (Tabela 9).

Informações a respeito do número e posição das bandas que aparecem no espectro infravermelho permitem, portanto, identificar se o nitrato é iônico ou encontra-se coordenado ao metal. Por outro lado, a identificação do tipo de coordenação do grupo não é tão imediata. Num trabalho de revisão sobre nitratos coordenados, Addison e col. [92] discutem as potencialidades e limitações de diversos critérios para a identificação do modo de coordenação do NO_3 , os quais requerem uma análise detalhada dos espectros infravermelho e Ra-

Tipo de coordenação do grupo	Representação e grupo de ponto dos grupos NO ₃ coordenados	
Bidentado	<p>C_{2v} simétrico</p>	<p>C_s assimétrico</p>
Monodentado	<p>C_{2v}</p>	<p>C_s</p>
Ligante de ponte	<p>C_{2v}</p>	<p>C_s</p>
Tridentado	<p>C_{2v}</p>	

Figura 7 - Possíveis tipos de coordenação do grupo nitrato |92|.

man. Os autores [92] citam, em particular, os seguintes critérios:

- a) o nitrato bidentado apresentaria duas bandas devidas ao estiramento da ligação metal-oxigênio, enquanto o monodentado apenas uma. Este critério é limitado pois despreza acoplamentos vibracionais, os quais são, geralmente, grandes na região de baixa frequência;
- b) a separação das duas vibrações de estiramento da ligação N-O de frequências mais altas (ν_1 e ν_4) é característica do modo de coordenação. Em geral, esta separação é maior em compostos que contêm nitrato bidentado do que em compostos que possuem nitrato monodentado. A natureza do íon metálico e de outros ligantes, entretanto, influenciam as posições destas duas bandas, sendo necessário cuidado especial ao se empregar este critério;
- c) os modos vibracionais A_1 e B_2 , provenientes do desdobramento de ν_3 do nitrato iônico podem ser distinguidos no Raman, uma vez que o primeiro é polarizado e o segundo não. Estes modos aparecem numa sequência diferente de energias para nitrato monodentado e bidentado;
- d) a sequência das intensidades relativas das três linhas Raman de energias mais altas, atribuídas às vibrações fundamentais do grupo nitrato (ν_{NO}) é útil para distinguir nitrato monodentado de bidentado. Para complexos que possuem nitrato simetricamente bidentado a banda próxima a 1300 cm^{-1} é a menos intensa, enquanto que nas espécies monodentadas esta banda é geralmente intensa e nunca a mais fraca das três.

Estes critérios são aplicáveis a modelos que envolvem apenas um grupo nitrato coordenado ao metal e, por-

Tabela 9 - Modos normais de vibração do grupo nitrato [93,94] iônico e coordenado (monodentado e bidentado simétrico)

Nitrato iônico	Nitrato monodentado	Nitrato bidentado simétrico
D_{3h}	C_{2v}	C_{2v}
$\Gamma_{\text{vibr}} = A'_1 + 2E' + A''_2$	$\sqrt{\text{vibr}} = 3A_1 + 1B_1 + 2B_2$	
ν_1 $\nu_s(\text{NO})$ $A'_1(\text{R})$ 1050 cm^{-1}	ν_2 $\nu(\text{NO}')$ $A_1(\text{R,I})$ $970-1034 \text{ cm}^{-1}$	ν_2 $\nu_s(\text{NO})$ $A_1(\text{R,I})$ $1037-1040 \text{ cm}^{-1}$
ν_2 $\delta(\text{fora do plano})$ $A''_2(\text{I})$ 830 cm^{-1}	ν_6 $\delta(\text{fora do plano})(\text{O}'\text{NO}_2)$ $B_1(\text{R,I})$ $781-800 \text{ cm}^{-1}$	ν_6 $\delta(\text{fora do plano})(\text{O}'\text{NO}_2)$ $B_1(\text{R,I})$ $822-828 \text{ cm}^{-1}$
ν_3 $\nu(\text{NO})$ $E'(\text{R,I})$ 1390 cm^{-1}	ν_1 $\nu_s(\text{NO})$ $A_1(\text{R,I})$ $1253-1290 \text{ cm}^{-1}$ ν_4 $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$ $B_2(\text{R,I})$ $1481-1531 \text{ cm}^{-1}$	ν_1 $\nu(\text{NO}')$ $A_1(\text{R,I})$ $1511-1508 \text{ cm}^{-1}$ ν_4 $\nu_{\text{as}}(\text{NO})$ $B_2(\text{R,I})$ $1307-1312 \text{ cm}^{-1}$
ν_4 $\delta(\text{plano})$ $E'(\text{R,I})$ 720 cm^{-1}	ν_3 $\delta_s(\text{plano})(\text{O}'\text{NO})$ $A_1(\text{R,I})$ -739 cm^{-1} ν_5 $\delta_{\text{as}}(\text{plano})(\text{O}'\text{NO})$ $B_2(\text{R,I})$ -713 cm^{-1}	ν_3 $\delta_s(\text{plano})(\text{O}'\text{NO})$ $A_1(\text{R,I})$ $-725-750 \text{ cm}^{-1} *$ ν_5 $\delta_{\text{as}}(\text{plano})(\text{O}'\text{NO})$ $B_2(\text{R,I})$ $700-725 \text{ cm}^{-1} *$

ν = estiramento; δ = deformação; R = ativas no Raman, I = ativas no infravermelho; * valores obtidos das referências 43, 95 e 96.

tanto, despreza-se neles qualquer tipo de acoplamento que possa existir entre grupos nitratos e entre nitrato e outros ligantes. Os estudos feitos restringem-se também à distinguir nitrato monodentado de bidentado simétrico.

Além dos critérios acima mencionados, existem outros para identificar o modo de coordenação do NO_3 . Estes baseiam-se nas posições e intensidades das bandas de combinação que aparecem na região de 2500 a 1700 cm^{-1} do infravermelho e foram discutidos por Curtis e Curtis [97] e, também, por Lever e col. [98].

Curtis e Curtis [97], estudando complexos de nitrato de Ni(II) com aminas polidentadas, concluíram que o nitrato iônico origina uma única banda de combinação, relativamente forte, enquanto que nitrato coordenado dá origem a duas bandas. A separação entre as duas frequências é maior para coordenação bidentada do que para monodentada e as intensidades geralmente diminuem na ordem iônico > monodentado > bidentado.

A banda única próxima a 1750 cm^{-1} , apresentada pelo nitrato iônico, pode ser atribuída a uma combinação do estiramento simétrico ν_1 (A'_1 em D_{3h}) e do modo de deformação no plano, ν_4 (E' em D_{3h}). Quando o nitrato coordena-se ao metal (mono e bidentadamente), a simetria é abaixada e consequentemente o modo ν_4 , duplamente degenerado, desdobra-se em dois componentes, ν_3 e ν_5 (A_1 e B_2 em C_{2v}), e a combinação destes com o estiramento ν_2 (A_1 em C_{2v}) origina duas bandas de combinação ($\nu_2 + \nu_3$) e ($\nu_2 + \nu_5$) [97].

Lever e col. [98] comentam que a separação das bandas depende do grau de interação metal-nitrato, para um

dado metal, num dado estado de oxidação. A coordenação bidentada geralmente envolve maior distorção da simetria D_{3h} do que a monodentada e, portanto, complexos contendo nitrato bidentado apresentam maior separação entre $(\nu_2 + \nu_3)$ e $(\nu_2 + \nu_5)$. Compilando diversos resultados para complexos de metais de transição, estes autores verificaram que para nitrato bidentado a separação das bandas situa-se na faixa de 38 a 56 cm^{-1} , enquanto que em complexos que contêm nitrato monodentado a separação é de 16-26 cm^{-1} .

Estas bandas de combinação, que aparecem perto de 1750 cm^{-1} , são relativamente fáceis de serem identificadas. Ao contrário, as bandas que aparecem na região de 2500 a 2000 cm^{-1} são fracas e algumas vezes largas, difíceis de serem localizadas [97]. A banda única perto de 2400 cm^{-1} , característica de nitrato iônico $(\nu_1 + \nu_3)$ deve aparecer como dublete em compostos contendo nitrato coordenado, enquanto que a banda perto de 2050 cm^{-1} ($2\nu_1$) não deve se desdobrar [97].

De acordo com estas informações, espera-se, portanto, que a multiplicidade e a separação das bandas de combinação que aparecem na região de 1700 a 1800 cm^{-1} possa ser utilizada como diagnóstico estrutural do grupo nitrato, juntamente com dados de estudos Raman e outras informações da região de vibrações fundamentais do infravermelho.

III.4.3. Vibrações do grupo perclorato

O íon perclorato, com simetria T_d , apresenta quatro vibrações fundamentais: estiramento simétrico da ligação Cl-O (espécie A_1 , $\nu_1 = 928 \text{ cm}^{-1}$); deformação simétrica

Cl-O (espécie E, $\nu_2 = 459 \text{ cm}^{-1}$); estiramento assimétrico Cl-O (espécie T_2 , $\nu_3 = 1119 \text{ cm}^{-1}$) e deformação assimétrica O-Cl-O (espécie T_2 , $\nu_4 = 625 \text{ cm}^{-1}$). Todas são ativas no Raman, enquanto apenas ν_3 e ν_4 o são no infravermelho.

Quando o grupo coordena-se a um metal, a simetria abaixa de T_d para C_{3v} (coordenação através de um átomo de oxigênio) ou C_{2v} (coordenação através de dois átomos de oxigênio). As bandas correspondentes aos modos normais degenerados se desdobram a bandas que eram inativas no espectro infravermelho do perclorato iônico tornam-se ativas no segundo caso [99].

Em geral, o perclorato é iônico, mantendo sua simetria T_d em compostos de coordenação, apesar de haver casos em que o grupo encontra-se coordenado ao íon metálico [100].

III.4.4. Espectros vibracionais infravermelho e Raman dos complexos

A interpretação conjunta dos espectros infravermelhos dos complexos sólidos facilita a atribuição das frequências vibracionais características de cada um deles. Como o objetivo deste trabalho não é efetuar uma análise vibracional completa, a atribuição tentativa de algumas bandas dos ligantes, a identificação das bandas dos ânions (coordenados ou não ao íon metálico) e das frequências de estiramento metal-ligante, por estudo comparativo dos espectros, é suficiente para seus propósitos.

a. Complexos de Me₂SO

A discussão dos espectros dos complexos de Me₂SO é facilitada se os compostos forem agrupados em dois conjuntos.

Um dos conjuntos é constituído pelos complexos $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3\text{Cl}_2$. Considerando-se que nos dois primeiros os ânions não se encontram na esfera interna de coordenação do metal e que o último possui o ânion tetraédrico $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (conforme sugerido por Cotton & Francis [3]), espera-se que os três compostos possuam a mesma espécie catiônica, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6]^{2+}$, e que, portanto, apresentem espectros muito semelhantes, tornando-se fácil a distinção entre as bandas do sulfóxido coordenado e as bandas dos ânions.

O outro conjunto engloba os compostos $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO-d}_6)_3(\text{NO}_3)_2]$ e $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{NO}_3]\text{NO}_3$. O estudo comparativo de seus espectros permite a identificação das bandas de Me₂SO coordenado, que sofrem deslocamento isotópico para o Me₂SO-d₆ coordenado, facilitando a atribuição das frequências vibracionais do grupo nitrato, as quais não mudam com a deuteração do sulfóxido.

As Figuras 8 e 9 trazem os espectros infravermelhos dos dois conjuntos de compostos citados acima, na região de 2800 a 400 cm⁻¹. As atribuições tentativas das bandas que aparecem nos espectros destes complexos encontram-se nas Tabelas 10 e 11. Estas atribuições foram efetuadas por comparação dos espectros dos complexos em estudo com os espectros do Me₂SO e do Me₂SO-d₆ livres [101] e com os espectros de alguns complexos de Me₂SO [22-26,43] e Me₂SO-d₆ [7,43]. Os aspectos mais importantes deste estudo serão discutidos a seguir.

Figura 8 - Espectros infravermelhos do Me_2SO líquido (B) e dos complexos $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6] \text{X}$ ($\text{X} = (\text{ClO}_4)_2$ (A); $[\text{NiCl}_4]$ (C) e $(\text{NO}_3)_2$ (D)) sólidos em suspensão em Nujol.

Obs: O espectro (A) foi registrado num espectrofotômetro Beckman mod. 33.

Figura 9 - Espectros infravermelhos do Me₂SO-d₆ líquido (A) e dos complexos [Ni(Me₂SO-d₆)₃(NO₃)₂] (B), [Ni(Me₂SO)₃(NO₃)₂] (C) e [Ni(Me₂SO)₄NO₃]NO₃ (D), sólidos em suspensão em Nujol.

a₁. Vibrações do Me₂SO e do Me₂SO-d₆ coordenados

A molécula de Me₂SO isolada pertence ao grupo de ponto C_s. Ela é piramidal e possui um único plano de simetria contendo os átomos de enxofre e oxigênio (Figura 10). Aos dez átomos da molécula correspondem 24 vibrações fundamentais (13A' e 11A''), todas elas ativas no Raman e no infravermelho [102]. Os espectros Raman e infravermelho da molécula deuterada são análogos aos de Me₂SO quanto ao número e intensidade das bandas; observa-se, porém, deslocamento isotópico de todas as frequências, exceto da $\nu(\text{SO})$ [101]. A interpretação dos espectros de Me₂SO e do Me₂SO-d₆, baseada em análise vibracional, encontra-se descrita na literatura [101-105].

Figura 10 - Estrutura molecular de Me₂SO [80].

Considerando-se que não há alteração acentuada em algumas frequências dos sulfóxidos, após a complexação, e que a maior parte das vibrações do ligante pode ser tratada de acordo com a simetria local de sua molécula, a atribuição das vibrações fundamentais do Me₂SO e do Me₂SO-d₆ coordenados pode ser feita por comparação direta com os espectros dos sulfôxi

dos livres [101] e dos sulfóxidos coordenados em complexos análogos aos estudados [22-26,43].

Os espectros dos complexos de perclorato, cloreto e nitrato de Ni(II) com Me_2SO (Figura 8 e 9) são muito parecidos com respeito aos modos vibracionais do Me_2SO coordenado. Algumas atribuições efetuadas (Tabelas 10 e 11) merecem, entretanto, comentários especiais.

As bandas que aparecem na região de 2500 a 1800 cm^{-1} em alguns compostos podem ser atribuídas à overtone e bandas de combinação, algumas do grupo nitrato. Elas não aparecem para todos os complexos porque, em geral, são de intensidade muito baixa.

A atribuição inequívoca das frequências de deformação dos grupos CH_3 e CD_3 dos sulfóxidos é difícil de ser efetuada devido à superposição de frequências de vibração do nitrato coordenado (em alguns complexos de Me_2SO) e da frequência de estiramento da ligação SO (no complexo de $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$). A possibilidade de degenerescências acidentais de um dos modos $\delta_a(\text{CH}_3)$ com o modo ν_1 do nitrato coordenado, e de um dos modos $\delta_s(\text{CH}_3)$ com o modo ν_4 do nitrato coordenado não pode ser excluída para os complexos de Me_2SO . Deve-se lembrar, ainda, que uma degenerescência de um dos modos $\delta_s(\text{CD}_3)$ com o modo $\nu(\text{SO})$ para os complexos de $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ também é possível [43]. Já para os complexos de perclorato, cloreto e nitrato (1:6) com Me_2SO a atribuição das frequências δ_a e $\delta_s(\text{CH}_3)$ (Tabela 10) é facilitada, devido a ausência de outras bandas de ligante nesta região.

Para a atribuição da frequência $\nu(\text{SO})$ encontraram-se algumas dificuldades. Com efeito, a vibração de estiramento da ligação SO não é uma vibração pura e, segundo a análise efetuada por Cotton [105] para o Me_2SO livre, qua

Tabela 10 - Frequências (cm^{-1}) e atribuições das bandas observadas nos espectros de absorção no infravermelho dos complexos $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6] \cdot \text{X}$ $\text{X} = [\text{NiCl}_4], \text{ClO}_4)_2$ e $(\text{NO}_3)_2$ sólidos em suspensões em Nujol e Fluorolube*

Me_2SO líquido	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6] [\text{NiCl}_4]$	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6] (\text{ClO}_4)_2$	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6] (\text{NO}_3)_2$	Atribuições tentativas
2990 m-s		*3005 m	*3002 m	$\nu_a(\text{CH})$
			*2960 sh	
2910 m		*2920 w	*2913 m	$\nu_s(\text{CH})$
			*2380 w	] banda de combinação e overtones
			*2315 w	
			1738	$\nu_1 + \nu_4 (\text{NO}_3 \text{ iônico})$
			*1480 sh,w	
1435 m-s		*1435 m	*1433 m-s	] δ_a e $\delta_s(\text{CH}_3)$
	1415 w	*1415 s	*1423 m-s	
1408 m	1405 w	*1405 m	*1405 m	
		*1308 sh		
			-1340 vs,br	$\nu_3(\text{NO}_3 \text{ iônico})$
1310 m-w	1315 m-w	1315 m		
			1307 s	] $\delta_s(\text{CH}_3)$
1290 sh	1290 w	1295 w	1290 sh	
			1202 w	
			1122 vw	
		-1090 s,br		$\nu_a(\text{Cl-O})$
			1040 sh	$\nu_1(\text{NO}_3 \text{ iônico})$
			1030 sh	] $\nu(\text{SO})$ + $\rho(\text{CH}_3)$
1058(νSO)	1012 sh	1020 sh	1005 sh	
	1000 s		1000 vs	
		990		
955 m-s($\rho(\text{CH}_3)$)	955 s		955 vs	
930 sh	940 sh	940 s	945 sh	
			920 sh	
895 vw	892 w	900 sh	905 sh	
			833 m	$\nu_2(\text{NO}_3 \text{ iônico})$
			735 sh	] $\nu_4(\text{NO}_3 \text{ iônico}) +$ $\nu_a(\text{CSC})$
698 m	715 m	715 m	715 m	
668 m	680 vw	675 w	680 w	$\nu_s(\text{CSC})$
		670 sh	670 sh	
		620 m		$\delta(\text{Cl-O})$
	435 m-s	440 m	448 m-s	$\nu(\text{M-O sulfóxido})$
382 s	355 m	348 m	355 m-s	$\delta(\text{CSO})$
332 s		318 m	316 m	$\gamma(\text{CSO})$
	292 m-s			$\nu(\text{M-Cl})$
	275 m-s			
	240 m-s	245 m-s	255 w	$\delta(\text{MOS}), \delta(\text{OMO})$
			233 m	vibrações da camada
	180 vw	175 w		

vs = muito forte; s = forte; m = média; w = fraca; vw = muito fraca; br = larga; sh = ombro.

Tabela 11 - Frequências (cm^{-1}) e atribuições das bandas observadas nos espectros de absorção no infravermelho dos complexos de Me_2SO 1:3 e 1:4 e de $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$, 1:3, sólidos em suspensões em Nujol e Fluorolube*

$\text{Me}_2\text{SO}-d_6$ líquido	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO}-d_6)_3(\text{NO}_3)]$	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{NO}_3]\text{NO}_3$	Atribuições tentativas
		*3008 m	*3010 sh	$\nu_a(\text{CH})$
			*2990 m	
		*2920 w	*2915 w	$\nu_s(\text{CH})$
	2490 sh			Bandas de combinação e overtones
	2470 w			
	2315 w			
2245 m	2258 m-s			$\nu_a(\text{CD})$
2120 m-w	*2130 m			$\nu_s(\text{CD})$
	1775 vw	1778 w	1770 sh	$\nu_2 + \nu_3$ e $\nu_2 + \nu_5$ (NO_3 coordenado)
	1745 vw	1748 vw	1755 sh	
			1738 vw	
	1722 w	1723 w	1720 vw	$\nu_1 + \nu_4$ (NO_3 iônico)
	*1468 m-s	*-1468 s,br	*1470 sh	$\nu_1(\text{NO}_3 \text{ bi})$
		*1455 sh		$\delta_a(\text{CH}_3)$
		*1445 vs	*1445 m-s	
	*1435 s			$\nu_4(\text{NO}_3 \text{ mono})$
		*1435 sh	*1420 m-s	δ_a e $\delta_s(\text{CH}_3)$ + $\nu_4(\text{NO}_3 \text{ mono})$
		*-1410 s,br	*1405 sh	
			1338 sh	$\nu_3(\text{NO}_3 \text{ iônico})$
	1315 vs			$\nu_1(\text{NO}_3 \text{ mono})$
	1295 sh			$\nu_4(\text{NO}_3 \text{ bi})$
		1320 sh	1325 sh	$\delta_s(\text{CH}_3) +$ $\nu_1(\text{NO}_3 \text{ mono}) +$ $\nu_4(\text{NO}_3 \text{ bi})$
		1305 vs	1305 vs	
		1285 sh	1288 sh	
		1025 m	1025 m	$\rho(\text{CH}_3) +$ $\nu_2(\text{NO}_3 \text{ coord.})$
	1040 sh			
1025 vs	1020 m-s			$\nu_2(\text{NO}_3 \text{ coord.})$ +
1002 s				
				δ_a e $\delta_s(\text{CD}_3)$
1052 vs	965 vs			$\nu(\text{SO})$
		995 vs	998 vs	$\nu(\text{SO})$ +
		955 s	955 s	
		940 sh	945 sh	
			918 sh	
		905 sh	905 sh	$\rho(\text{CH}_3)$

- Continua -

Tabela 11 - Continuação

$\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ líquido	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO-d}_6)_3(\text{NO}_3)]$	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{NO}_3]\text{NO}_3$	Atribuições tentativas
820 m-s	825 m		830 w	$\nu_2(\text{NO}_3 \text{ iônico})$
	815 sh	815 sh	815 sh	$\rho(\text{CD}_3)$
	808 m	810 m	810 m-w	$\nu_6(\text{NO}_3 \text{ coord.})$
	708 vw			
755 m-s	765 m			$\rho(\text{CD}_3)$
	750 w			
		750 m-w	750 w	$\nu_3(\text{NO}_3 \text{ coord.})$
		730 sh	735 sh	$\nu_5(\text{NO}_3 \text{ coord.})$
	725 vw,br			
		715 m	715 m	$\nu_a(\text{CSC}) + \nu_5(\text{NO}_3 \text{ coord.})$
		680 w	680 w	$\nu_s(\text{CSC})$
618 m-w	640 w	665 sh	660 sh	$\nu_a(\text{CSC})$
610 sh	625 vw			$\nu_s(\text{CSC})$
	428 m-s	453 m-s	450 m-s,br	$\nu(\text{M-O}_{\text{sulfóxido}})$
335 s	320 m	342 m	343 m-s	$\delta(\text{CSO})$
306 s		313 m	315 m	$\gamma(\text{CSO})$
	295 m	294 m-w	292 m-w	
	285 sh		287 m-w	$\nu(\text{M-O}_{\text{nitrato}})$
	272 m-w	278 sh	272 w	
	230 m	242 w	260 w	$\delta(\text{MOS}), (\text{OMO}),$
	215 sh	223 sh	235 m	vibrações da camada

s = forte; vs = muito forte; m = média; w = fraca; vw = muito fraca; sh = ombro; br = larga.

se metade da sua energia potencial é associada ao rocking do grupo metila. No espectro infravermelho do Me_2SO aparecem duas bandas próximas e intensas; a de frequência mais alta apresenta maior contribuição do estiramento $\nu(\text{SO})$, enquanto que a de frequência mais baixa apresenta maior contribuição do $\rho(\text{CH}_3)$ [101,105]. A atribuição destas frequências nos espectros dos seus complexos tem levado, entretanto, a controvérsias, fato que pode ser constatado na Tabela 12, a qual reúne dados da literatura.

Os complexos de nitrato e cloreto de Ni(II) com Me_2SO apresentam duas bandas fortes na região de 940 a 1000 cm^{-1} (Figuras 8 e 9), as quais podem ser atribuídas, de acordo com o que foi discutido acima, a modos normais que apresentam contribuição da vibração de estiramento $\nu(\text{SO})$ e também da vibração $\rho(\text{CH}_3)$. Ambas aparecem deslocadas para frequências mais baixas, quando comparadas à frequência $\nu(\text{SO})$ do Me_2SO livre (1058 cm^{-1}).

No complexo de perclorato, o aparecimento de uma banda larga, atribuída ao ânion (Tabela 10), perto de 1090 cm^{-1} , dificulta a identificação de bandas de sulfóxido nesta região; as bandas fortes, observadas em 990 cm^{-1} e em 940 cm^{-1} (Figura 8) podem, entretanto, ser atribuídas aos modos normais que apresentam contribuição de $\nu(\text{SO})$ e de $\rho(\text{CH}_3)$.

Para o complexo de $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ a frequência $\rho(\text{CD}_3)$ sofre deslocamento isotópico, em relação à $\rho(\text{CH}_3)$ do Me_2SO não deuterado, aparecendo em 825 cm^{-1} , o que permite a atribuição da sua $\nu(\text{SO})$ em 965 cm^{-1} (Tabela 11). Esta atribuição é concordante com a efetuada por Cotton e col. [7] para o complexo $[\text{Co}(\text{Me}_2\text{SO-d}_6)_6](\text{ClO}_4)_2$, ao qual atribuiu-se $\nu(\text{SO})$ em 970 cm^{-1} e $\rho(\text{CD}_3)$ em 819 cm^{-1} .

Tabela 12 - Dados da literatura para complexos de Me_2SO (frequências no infravermelho em cm^{-1})

$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$	$\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3\text{Cl}_2$	$\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4(\text{NO}_3)_2$	Atribuições
955 7				
1002 6		940 7		$\nu(\text{SO})$
1000 33	952	1004 6		
	1020 20			
950				
1000 25				
997				$\rho(\text{CH}_3)$
951 26				$\nu(\text{SO})$
931				$\rho(\text{CH}_3)$
950 33				
716 6				
715 33	719 20	716 6		$\nu(\text{CSC})$
717 e 684 26				
444 23				$\nu(\text{M-O sulfóxido})$
444 25				
443 26				
350 23				$\delta(\text{CSO})$
354 26				
321 23				$\gamma(\text{CSO})$
334 26				$\delta(\text{OMO}) + \delta(\text{MOS})$
241 e 183 26				$\nu(\text{ClO}_4)$
622 26	831 20			banda de NO_3
			291 22	$\nu(\text{M-O nitrato})$

Para todos os complexos acima discutidos observa-se, portanto, o deslocamento das bandas que apresentam contribuição do modo $\nu(\text{SO})$ para frequências mais baixas, comparativamente aos sulfóxidos livres, o que é indicativo de coordenação do sulfóxido ao íon metálico através do átomo de oxigênio [7]. Este tipo de coordenação já era esperado uma vez que o Ni(II) apresenta características de íon duro [88].

As frequências de estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-S aparecem em energias mais altas nos espectros dos complexos do que nos espectros dos sulfóxidos livres (Tabelas 10 e 11), o que é comum para complexos de sulfóxido coordenado pelo oxigênio. Estas bandas são fracas e é possível que uma delas esteja superposta ao $\rho(\text{CH}_2)$ do Nu-jol . O deslocamento isotópico que elas sofrem quando se passa do Me_2SO para o $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$, facilita, contudo, suas atribuições. Estas estão de acordo com as atribuições da literatura (Tabela 12).

A atribuição inequívoca das frequências de deformação dos esqueletos, modos $\delta(\text{CSO})$, $\gamma(\text{CSO})$ e $\delta(\text{CSC})$ é mais difícil pois elas aparecem na região de baixa energia onde há grande possibilidade de ocorrência de acoplamentos vibracionais.

a₂. Vibrações dos ânions

As bandas dos ânions podem ser identificadas, comparando-se os 2 conjuntos de espectros (Figuras 8 e 9).

Considerando-se que o complexo $\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3\text{Cl}_2$ não apresenta bandas do ânion na região de 2800 a 400 cm^{-1} , pois o cloreto é monoatômico e a espécie $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ só absorve em frequências mais baixas [94], todas as bandas que aparecem em seu espectro nesta região podem ser atribuídas ao Me_2SO coor-

denado. Comparando-se, então, seu espectro aos espectros dos complexos de nitrato e perclorato (Figura 8) é possível concluir que:

- 1) as bandas que aparecem em ~ 1090 e em 620 cm^{-1} no espectro do $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ podem ser atribuídas, respectivamente, às frequências de estiramento assimétrico e de formação assimétrica da ligação Cl-O do perclorato iônico (Tabela 10). Isso evidencia a não coordenação do ânion ao Ni(II) no complexo;
- 2) o complexo $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$ apresenta nitrato iônico, conforme indicam a banda única em 1738 cm^{-1} ($\nu_1 + \nu_4$) e a banda que aparece em 830 cm^{-1} (ν_2), características de nitrato não coordenado (Tabela 10);
- 3) a banda forte que aparece em $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ no espectro do $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$ pode ser atribuída à frequência ν_3 de nitrato iônico.

Comparando-se, em seguida, os espectros dos complexos de Me_2SO e $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ 1:3 e de Me_2SO 1:4 (Figura 9) com o espectro do $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$ (Figura 8), conclui-se que os dois primeiros possuem apenas nitrato coordenado (bandas observadas nas regiões de 1800 a 1700 cm^{-1} e de 815 a 808 cm^{-1} são características de NO_3 coordenado) e que o terceiro possui nitrato coordenado (bandas em 1770 , 1755 e 1720 cm^{-1} e em 815 e 810 cm^{-1}) e também nitrato iônico (bandas em 1738 e 830 cm^{-1}). A identificação das outras bandas dos grupos nitratos é mais difícil devido ao aparecimento de bandas dos sulfóxidos na mesma região.

A atribuição na região de 1500 a 1200 cm^{-1} é dificultada pelo aparecimento das frequências δ_s e δ_a (CH_3), para os complexos de Me_2SO . O espectro do $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ livre já não apresenta bandas nesta região, o que facilita a identificação

das bandas de nitrato de seu complexo. Assim, as bandas que aparecem no espectro do $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO}-d_6)_3(\text{NO}_3)_2]$ em 1468 e 1435 cm^{-1} podem ser atribuídas, respectivamente, à ν_1 de NO_3 bi e ν_4 de mono e as bandas 1315 e 1295 cm^{-1} à ν_1 de NO_3 monodentado e ν_4 de NO_3 bidentado, respectivamente (Tabela 11). A diferença entre as duas frequências observadas é de 120 cm^{-1} para o bidentado. Estes valores estão em boa concordância com os relatados para os complexos $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2]$ e $[\text{Ni}(\text{en})_2\text{NO}_3]\text{ClO}_4$, a saber, 115 e 186 cm^{-1} [94].

As regiões de 950 a 1050 cm^{-1} apresentam grande número de bandas do Me_2SO e do $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$ coordenados, o que dificulta a atribuição das frequências ν_2 , ν_3 e ν_5 de nitrato coordenado. A visualização de bandas de NO_3 na região de 830 a 810 cm^{-1} é, também, dificultada para o complexo de $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$ devido ao aparecimento da frequência $\rho(\text{CD}_3)$ em 825 cm^{-1} .

Cabe mencionar que em amostras sólidas alguns modos vibracionais do nitrato podem, ainda, apresentar caráter multiplete devido a interações entre os grupos nitrato e efeitos de estado sólido [43].

Analisando-se os espectros Raman dos complexos de nitrato (Figura 11), conclui-se que:

- 1) a banda que aparece em 1045 cm^{-1} para o $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$ pode ser atribuída a ν_1 de NO_3 iônico; cabe lembrar, contudo, que o Me_2SO livre apresenta banda no Raman em 1042 cm^{-1} , atribuída ao $\rho(\text{CH}_3)$, havendo possibilidade de superposição desta com ν_1 ;
- 2) as bandas que aparecem na região de 1030 a 1039 cm^{-1} para os complexos de Me_2SO 1:3 e 1:4 podem ser atribuídas a ν_2 de NO_3 coordenado. A atribuição desta para o complexo de $\text{Me}_2\text{SO}-d_6$ é mais difícil. Este composto apresenta bandas em 1032 e 1014 cm^{-1} as quais podem ser devidas à

Figura 11 - Espectros Raman dos complexos $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$ (A); $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO}-d_6)_3(\text{NO}_3)_2]$ (B), $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$ (C) e $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (D).

superposição das bandas ν_2 de NO_3 coordenado e δ_a e δ_s (CD_3) do $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ coordenado (para o ligante livre elas aparecem em 1034 e 1010 cm^{-1} [101]);

- 3) as bandas que aparecem em 753, 755 e 757 + 734 cm^{-1} , respectivamente nos complexos de Me_2SO 1:3, de Me_2SO 1:4 e de $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$, podem ser atribuídas inequivocamente, às frequências ν_3 de NO_3 mono e/ou bidentado. Nos complexos de Me_2SO não deuterado pode haver superposição das bandas ν_5 de NO_3 coordenado e ν_a (CSC). O problema que havia nos espectros infravermelhos, de superposição com absorção do Nujol, é, entretanto, eliminado no Raman, o que facilita a atribuição das bandas ν_3 e ν_5 de NO_3 coordenado, e também das bandas ν_a e ν_s (CSC).

As atribuições dos espectros Raman encontram-se na Tabela 13.

Não foi possível observar, nos espectros, as duas bandas de maior frequência de estiramento do grupo nitrato, as quais seriam úteis para identificar o seu tipo de coordenação [92]. O complexo de $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ é o mais adequado para este tipo de análise por não apresentar bandas do ligante orgânico na região de 1600 a 1200 cm^{-1} ; porém as bandas de nitrato são de baixa intensidade, não sendo possível visualizá-las no seu espectro Raman. Repetindo-se o registro deste espectro em condições de maior intensidade de sinal foi possível observar bandas fracas em 1470 cm^{-1} (ν_1 de NO_3 bidentado) em 1450 cm^{-1} (ν_4 de NO_3 monodentado) e em 1310 cm^{-1} (ν_1 de NO_3 mono). Não se observou, entretanto, a banda em 1295 cm^{-1} (atribuída a ν_4 de NO_3 bidentado, no espectro infravermelho (Tabela 11)), o que está de acordo com o fato desta ser a mais fraca das três bandas Raman de energias mais altas, quando o grupo é bidentado.

Tabela 13 - Frequências (cm^{-1}) e atribuições das bandas observadas nos espectros Raman do Me_2SO , do $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ [101] e dos respectivos complexos com Ni(II)

Me_2SO líquido	$\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ líquido	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO}_4)(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO}_3)(\text{NO}_3)_2]$	$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO-d}_6)_3(\text{NO}_3)_2]$	Atribuições tentativas
1421	1434w	-1435 sh 1407 w	1417 w			$\delta_s(\text{CH}_3)$ e $\delta_a(\text{CH}_3)$
	1045 m	1039 m-w 1030 sh	1036 m-w 1031 m-w			$\nu_1(\text{NO}_3 \text{ iônico})$ $\nu_2(\text{NO}_3 \text{ mono e/ou bi})$
	1034 1010	1028 sh		1032 m 1014 sh		$\nu_2(\text{NO}_3 \text{ monoe/ou bi})$ δ_a e $\delta_s(\text{CD}_3)$
1058sh 1042 952 931 895	1008 vw - 975 sh 962 w	1000 vw 957 w	1000 w 960 w -945 sh			$\nu(\text{SO}) + \rho(\text{CH}_3)$
	1058 826 778 764			981 w 833 w 787 vw 768 w		$\nu(\text{SO})$ $\rho(\text{CD}_3)$
697	721 m	-755 sh 716 m	753 vvw 717 m	757 sh 734 vvw		$\nu_3(\text{NO}_3 \text{ coordenado})$ $\nu_a(\text{CSC}) + \nu_4(\text{NO}_3 \text{ iônico})$ $\nu_a(\text{CSC}) + \nu_5$ (NO_3 coordenado)
669	686 s	682 s		713 vvw		$\nu_5(\text{NO}_3 \text{ coordenado})$
	628 617		679 s			$\nu_s(\text{CSC})$ $\nu_a(\text{CSC})$
384	-427 vw 354 m-w	-437 vvw 348 m-w	-435 vvw 347 m-w	-408 vvw 324 mw		$\nu(\text{M-O sulfóxido})$ $\delta(\text{CSO})$
333	320 m-w	314 m-w	314 m-w	272 m-w		$\gamma(\text{CSO})$

a₃. Modos de estiramento M-O

A atribuição das bandas que aparecem na região de baixa frequência (500 a 180 cm⁻¹) é mais complexa pois, além da resolução do aparelho ser menor nesta região, aí podem aparecer frequências de vibrações do retículo cristalino. Além disso, em complexos contendo Me₂SO coordenado ao metal via O, a vibração de estiramento M-O pode acoplar-se fortemente com as vibrações de estiramento C-S simétrico e de deformações C-S-O e C-S-C [17,22].

As bandas que aparecem na região de 450 a 400 cm⁻¹ nos espectros dos complexos $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6] \times \left[\text{X} = [\text{NiCl}_4], (\text{ClO}_4)_2 \text{ e } (\text{NO}_3)_2 \right]$ (Tabela 10) podem ser atribuídas à frequência $\nu(\text{M-O}_{\text{sulfóxido}})$, pois elas não estão presentes no espectro de Me₂SO livre. Esta atribuição é concordante com as efetuadas por alguns autores (Tabela 12) que verificaram que as bandas são muito sensíveis a alterações com a natureza do metal [23,26]. Elas devem, portanto, apresentar contribuição $\nu(\text{M-O})$. Deve-se ressaltar aqui que as bandas desta região do espectro não podem ser consideradas como devidas apenas a determinadas vibrações, pois existe a possibilidade de ocorrer acoplamentos entre elas.

Comparando-se os três complexos da Tabela 10 constata-se a não coordenação do ânion ao íon metálico no $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6] (\text{ClO}_4)_2$ e no $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$, pois em seus respectivos espectros não aparecem bandas que possam ser atribuídas ao $\nu(\text{M-O}_{\text{ânion}})$. Foram relatadas, na literatura, bandas em 220 cm⁻¹, atribuída ao $\nu(\text{Ni-O}_{(\text{ClO}_4)})$, no espectro infravermelho do $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ [106], e em 291 cm⁻¹, atribuída ao $\nu(\text{Ni-O}_{(\text{NO}_3)})$ para o complexo $\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4(\text{NO}_3)_2$ [22]. Já o espectro do $\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3\text{Cl}_2$ apresenta bandas em 292 e 275

cm^{-1} (Tabela 10), as quais devem-se à espécie $[\text{NiCl}_4]^{2-}$. Esta atribuição é concordante com a de Nakamoto [94] que traz a atribuição de bandas em 294 e 280 cm^{-1} ao $\nu(\text{Ni-Cl})$.

Para os complexos que possuem nitrato coordenado a região de baixa frequência do espectro infravermelho é mais complicada (Tabela 11), devido à possibilidade de ocorrência de mais de uma frequência $\nu(\text{M-O})$, resultante da presença de ligantes diferentes coordenados ao metal e, também, de possíveis interações entre os vários modos de estiramento metal-oxigênio. A frequência $\nu(\text{M-O}_{\text{Me}_2\text{SO}})$ foi atribuída em $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ para os complexos de Me_2SO e em 415 cm^{-1} para o de $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$. O deslocamento da $\nu(\text{M-O})$ para frequências mais baixas quando se deuteria o sulfóxido foi observado também por James & Morris [25].

As bandas que aparecem na região de 290 a $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$ para os compostos da Tabela 11 devem, portanto, apresentar contribuição da frequência $\nu(\text{M-O}_{(\text{NO}_3)})$. Estas bandas estão ausentes no espectro de $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$, no qual, como já foi visto anteriormente, o grupo nitrato não participa da esfera interna de coordenação do metal.

b. Complexos de R_2SO ($\text{R} = \text{n-Pr}$, n-Bu , i-Bu e t-Bu)

As Figuras 12 - 15 trazem os espectros dos sulfóxidos acima e dos seus complexos com nitrato e perclorato de Ni(II) .

A atribuição das bandas de sulfóxido coordenado para estes complexos é mais difícil do que no caso do Me_2SO coordenado, pois além dos seus espectros apresentarem maior número de bandas, não há na literatura estudos completos

Figura 12 - Espectros infravermelhos do $n\text{-Pr}_2\text{SO}$ líquido (A) e dos complexos $[\text{Ni}(n\text{-Pr}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ (B) e $[\text{Ni}(n\text{-Pr}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$ (C) em suspensões em Nujol.

Figura 13 - Espectros infravermelhos do $\underline{n}$ -Bu₂SO líquido (A) e dos complexos $[\text{Ni}(\underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ (B) e $[\text{Ni}(\underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$ (C) em suspensões em Nujol.

Figura 14 - Espectros infravermelhos do *i*-Bu₂SO em pastilha de KBr (A) e dos complexos $[\text{Ni}(\textit{i}\text{-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ (B), $[\text{Ni}(\textit{i}\text{-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$ (C) e $[\text{Ni}(\textit{i}\text{-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$ (D) em suspensões em Nujol.

Figura 15 - Espectros infravermelhos do $t\text{-Bu}_2\text{SO}$ (A) e do complexo $[\text{Ni}(t\text{-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$ (B) em suspensões em Nujol.

de espectroscopia no infravermelho destes ligantes, como há para o Me_2SO . Para a análise dos espectros dos sulfóxidos di-propílico e di-butílicos foi necessário ter como base a atribuição dos espectros dos sulfetos correspondentes [107,108]. Assim sendo, no presente trabalho, são atribuídas e discutidas as principais bandas de sulfóxido coordenado que aparecem nos espectros dos complexos.

As bandas devidas aos modos de deformação dos grupos CH_3 e CH_2 do $\underline{n}\text{-Pr}_2\text{SO}$ e do $\underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO}$ coordenados devem aparecer na região de 1500 a $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$. Elas superpõem-se às bandas de nitrato coordenado (ν_1 e ν_4), o que resulta um grande número de bandas, nesta região dificultando a atribuição para os seus complexos com nitrato. As frequências $\rho(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{C-C})$ e $\rho(\text{CH}_2)$ devem aparecer na região de ~ 1100 a $\sim 750\text{ cm}^{-1}$, para estes sulfóxidos [107], juntamente com bandas de nitrato coordenado, o que dificulta, aí também, a atribuição no caso dos complexos de nitrato.

Para os complexos de $\underline{t}\text{-Bu}_2\text{SO}$ e $\underline{i}\text{-Bu}_2\text{SO}$ é de se esperar o aparecimento de bandas em ~ 1220 a 1240 cm^{-1} e 1170 cm^{-1} ; em 945 e 930 cm^{-1} , e em ~ 770 a 785 cm^{-1} , atribuíveis, respectivamente, aos modos $\rho(\text{CH}_3\text{CS})$, $\rho(\text{CH}_3)$ e $\nu(\text{C-C})$, se considerar-se que não há deslocamento apreciável destas frequências quando os sulfóxidos se coordenam.

Os modos $\nu(\text{C-S})$ para sulfóxidos diferentes do Me_2SO são difíceis de se atribuírem, pois geralmente originam absorções fracas na região de 620 a 715 cm^{-1} [109]. Currier & Weber [33] atribuíram bandas em $\sim 685\text{ cm}^{-1}$ aos modos $\nu(\text{C-S})$ do $\underline{n}\text{-Pr}_2\text{SO}$ e do $\underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO}$ livres; não observaram, entretanto, bandas correspondentes para os complexos $[\text{NiL}_6](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L} = \underline{n}\text{-Pr}_2\text{SO}$ e $\underline{n}\text{-Bu}_2\text{SO}$).

As frequências $\nu(\text{SO})$, como já foi visto, são de particular interesse na caracterização destes complexos. A Tabela 14 traz as frequências das bandas observadas nos espectros dos complexos na região da $\nu(\text{SO})$, juntamente com os valores das $\nu(\text{SO})$ dos sulfóxidos livres.

Verifica-se que os sulfóxidos apresentam bandas únicas e fortes na região de 1010 a 1020 cm^{-1} , exceto no caso do $\text{t-Bu}_2\text{SO}$, que apresenta duas bandas (1050 e 1025 cm^{-1}), as quais podem ser atribuídas ao $\nu(\text{SO})$. O comportamento apresentado pelo $\text{t-Bu}_2\text{SO}$ foi discutido em termos de acoplamento vibracional e ressonância de Fermi [69] e isomerismo rotacional [110], o que tem levado à controvérsias quanto a atribuição da sua $\nu(\text{SO})$ [32].

Analisando-se as Figuras 12 a 14 observa-se que os complexos de nitrato apresentam duas bandas fortes na região da $\nu(\text{SO})$, enquanto que os complexos de perclorato apresentam uma única banda.

Segundo Currier & Weber [33] não há evidências de vibração $\nu(\text{SO})$ seja acoplada com outra vibração qualquer quando os sulfóxidos não possuem grupos CH_3 próximos ao grupo SO . Estes autores atribuíram a $\nu(\text{SO})$ em $\sim 975 \text{ cm}^{-1}$ para hexakis complexos de percloratos de metais de transição com $\text{n-Pr}_2\text{SO}$ e $\text{n-Bu}_2\text{SO}$.

Verifica-se, portanto, que é difícil atribuir inequivocamente as frequências $\nu(\text{SO})$ e $\rho(\text{CH}_3)$, mesmo que elas não sejam acopladas para estes complexos. A observação de que as bandas que aparecem na região da $\nu(\text{SO})$ encontram-se deslocadas para frequências menores nos complexos, comparado aos sulfóxidos livres, (Tabela 14) dá evidências, contudo, de que

Tabela 14 - Frequências (cm^{-1}) de algumas bandas observadas nos espectros infravermelhos dos complexos de Ni(II) com R_2SO ($\text{R} = \text{n-Pr}$, n-Bu , i-Bu e t-Bu)

Complexo	Região da $\nu(\text{SO})$	$\nu(\text{SO})$ do sulfóxido livre	Bandas de ClO_4	Bandas de NO_3	Região da $\nu(\text{M-O})$
$[\text{Ni}(\text{n-Pr}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$	985 s 965 vs	1010 s		*1520 m-s, *1485 s 1278 vs, 1260 sh 1020 m-w, 1005 m 808 m, 750 m-w	450 m-w 309 m, 280 sh 275 sh
$[\text{Ni}(\text{n-Pr}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	975 s	1010 s	1090 s 625 m		447 m-w
$[\text{Ni}(\text{n-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$	1008 s 967 vs	1020 vs, br		*1521 sh, *1518 sh *1483 m-s, 1350 m 1300 vs, 1280 s 812 m, 808 sh, 750 m-w	460 sh 440 m 290 m-s, 270 m-s, -240 sh
$[\text{Ni}(\text{n-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	970 vs	1020 vs, br	1090 s 620 s		455 m-w
$[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$	998 s 975 s	1017 s		*1523 s, *1513 vs, *1500 sh, 1270 vs, 1252 s, 1020 sh, 1010 sh, 808 m-s, 758 w, 750 m	458 m-s 340 sh, 323 m, 292 m, 258 m-w
$[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$	998 s 978 vs	1017 s		*1520 m-s, *1513 vs, *1502 s, 1350 m, 1272 vs, 1255 s, 1022 sh, 1012 sh, 805 m-w, 758 sh, 752 w	460 m-s 340 sh, 320 m
$[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	975 s	1017 s	1087 s 623 m-s		455 m
$[\text{Ni}(\text{t-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$	985 s	1050 vs		*1512 s, *1495 vs, 1275 vvs, 1020 m, 805 m-w, 760 sh, 755 w	452 w 305 m, br, 260 w
	968 s	1025 s			

* Valores obtidos dos espectros dos complexos em Fluorolube;
vs = muito forte; s = forte; m = média; w = fraca; sh = ombro; br = larga.

a coordenação destes sulfóxidos ao Ni(II) se dá via O, como no caso do Me₂SO.

Vibrações dos ânions

As frequências vibracionais dos grupos perclorato e as frequências das bandas que aparecem nas regiões onde o grupo nitrato absorve, encontram-se também na Tabela 14.

As bandas observadas para o grupo ClO₄ são características de perclorato iônico. Já os espectros dos complexos de nitrato apresentam bandas características de NO₃ coordenado, perto de 810 cm⁻¹; as demais bandas de nitrato são difíceis de se atribuírem devido à superposições com bandas dos sulfóxidos coordenados.

O modo de coordenação dos grupos nitratos será discutido mais adiante, com base nas suas bandas de combinação que aparecem em ~1750 cm⁻¹.

Frequências $\nu(M-O)$

A atribuição destas frequências (Tabela 14) foi baseada na comparação dos espectros dos complexos de nitrato e perclorato com os espectros dos correspondentes sulfóxidos livres, bem como nas interpretações já efetuadas no caso dos complexos de Me₂SO.

Analisando-se a Figura 13 observa-se que os complexos de n-Bu₂SO apresentam bandas em ~450 cm⁻¹, as quais não aparecem nos espectros do sulfóxido livre e que podem, portanto, ser atribuídas ao $\nu(M-O_{\text{sulfóxido}})$. Os espectros dos demais complexos também apresentam bandas nesta frequência, havendo porém bandas do ligante livre na mesma região, o que dificulta a atribuição.

Os complexos de nitrato, além da banda em $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$, apresentam bandas em frequências mais baixas, que não aparecem para os sulfóxidos livres, podendo ser atribuídas ao $\nu(\text{M-O}_{(\text{NO}_3)})$. É necessário lembrar, contudo, que existe nesta região, a possibilidade de interações entre os vários $\nu(\text{M-O})$ e acoplamentos com vibrações das moléculas dos sulfóxidos.

c. Modos de coordenação dos grupos nitratos

Os espectros infravermelhos dos complexos de nitrato, de 1900 a 1600 cm^{-1} , encontram-se na Figura 16. Esta região é característica de bandas de combinação do grupo nitrato, sendo de grande importância na identificação do seu modo de coordenação, conforme discutido por Curtis & Curtis [97] e Lever e col. [98]. A Tabela 15 mostra alguns resultados apresentados por Lever e col. [98] para complexos de Ni(II) e nitrato.

As frequências fundamentais dos grupos nitratos dos complexos em estudo (ν_1 e ν_4 de NO_3 iônico e ν_2 , ν_3 e ν_5 de NO_3 coordenado), que dão origem a estas bandas de combinação caem, respectivamente, nas regiões da $\nu(\text{SO})$ e da $\nu(\text{CSC})$ dos sulfóxidos coordenados. Isso dificulta suas atribuições e, consequentemente, o cálculo das frequências das bandas $\nu_1 + \nu_4$, $\nu_2 + \nu_3$ e $\nu_2 + \nu_5$.

O número, a intensidade e a posição das bandas de combinação diferem para os complexos estudados, o que permite efetuar-se algumas conclusões a respeito do modo de coordenação do grupo NO_3 .

O nitrato iônico, no complexo de Me_2SO 1:6, é fácil de ser identificado, por apresentar uma única banda de combinação ($\nu_1 + \nu_4$).

Figura 16 - Espectros infravermelhos dos complexos de nitrato na região de 1900 a 1600 cm^{-1} . ($[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$ (a); $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (b); $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$ (c); $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO}-d_6)_3(\text{NO}_3)_2]$ (d); $[\text{Ni}(n\text{-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$ (e); $[\text{Ni}(i\text{-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$ (f); $[\text{Ni}(i\text{-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$ (g); $[\text{Ni}(n\text{-Pr}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$ (h) e $[\text{Ni}(t\text{-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$ (i)).

Tabela 15 - Frequências de combinação do grupo nitrato em alguns complexos de Ni(II) |98|

Complexos	Frequências (cm ⁻¹)			
Nitrato iônico				
[Ni(en) ₃](NO ₃) ₂	1750			
[Ni(en) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	1773			
[Ni(dien) ₂](NO ₃) ₂	1753			
[Ni(PE) ₂](NO ₃) ₂	1745			
Nitrato monodentado				Δ
Ni(en) ₂ (NO ₃) ₂	1741	1762		21
Ni(teta)(NO ₃) ₂	1752	1768		16
Ni(4-pic) ₄ (NO ₃) ₂	1748	1773 sh		25
Nitrato bidentado				Δ
[Ni(en) ₂ (NO ₃)]ClO ₄	1725	1771		46
[Ni(en) ₂ (NO ₃)]BF ₄	1726	1770		48
Ni(2-pic) ₂ (NO ₃) ₂	1718	1774		56
Nitrato ponte				
Ni(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	1797			
Nitrato mono e bidentado				Δ
(Ph ₃ AsCH ₃) ₂ [Ni(NO ₃) ₄]	1720	1742	1777 br	35,57
Ni(py) ₃ (NO ₃) ₂	1699	1710	1747 1765	37,66
Nitrato iônico e bidentado				Δ
[Ni(tet b)NO ₃]NO ₃	1724	1752	1770	46

en = etilenodiamina; dien = dietilenotetramina; PE = 1,2-bis(2'-piridil)etano; 4-pic = 4-picolina; 2-pic = 2 picolina; py = piridina; tet a e tet b = isômeros racêmico e meso da tetramina cíclica.

O nitrato bidentado aparece para o complexo de $t\text{-Bu}_2\text{SO}$, originando duas bandas separadas entre si por 57 cm^{-1} .

Para o complexo 1:4, a banda que aparece em 1738 cm^{-1} pode ser atribuída à NO_3 iônico. Esta aparece na mesma frequência para o complexo 1:6. A presença de nitrato iônico no complexo 1:4 é confirmada pelo aparecimento da banda em 830 cm^{-1} em seu espectro, a qual foi atribuída à ν_2 do NO_3 com simetria D_{3h} (Tabela 11). As demais bandas que aparecem no espectro, na região de $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$, são bem mais fracas do que a de 1738 cm^{-1} , dificultando a interpretação.

Os complexos de Me_2SO e $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$ 1:3 apresentam três bandas de combinação. Estes compostos devem possuir um nitrato monodentado e um nitrato bidentado, de acordo com as formulações propostas. Não é fácil, entretanto, identificar qual banda pertence a que modo de coordenação. Assim, os pares de banda para se calcular os valores dos desdobramentos (Δ), foram escolhidos por comparação com os compostos da Tabela 15. A banda de maior energia foi atribuída a uma superposição de bandas de NO_3 mono e bidentado e valores de Δ calculados são concordantes com a presença de um NO_3 monodentado e outro bidentado nos complexos.

Para os demais complexos 1:3 e 1:2 observa-se o aparecimento de bandas múltiplas, que podem ser devidas à presença de grupos nitratos não equivalentes [98] e/ou à abaixamento de simetria local. Isso dificulta a atribuição dos correspondentes espectros.

Os complexos de $i\text{-Bu}_2\text{SO}$ e $n\text{-Pr}_2\text{SO}$, 1:2, devem possuir apenas nitratos bidentados. O aparecimento de mais de duas bandas pode ser decorrente da presença de nitratos não

equivalentes. Além disso, estes complexos podem ter nitratos em cis ou trans, podendo estes, ainda, ser simétricos ou assimétricos.

O complexo de n-Bu₂SO, 1:3, apresenta uma banda em 1740 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao NO₃ monodentado (Δ = 30 ou 25 cm⁻¹, em relação às bandas de maior energia). As demais devem ser decorrentes da presença de NO₃ bidentado (Δ entre 52 e 62 cm⁻¹).

Os espectros do complexo de i-Bu₂SO 1:3 é muito semelhante ao do complexo 1:2, havendo porém um maior número de bandas de combinação no primeiro. A comparação dos espectros em outras regiões onde os grupos nitratos absorvem, mostra, que há uma diferenciação maior em 1500 cm⁻¹ e em 1350 cm⁻¹ (Figura 14), evidenciando a presença de NO₃ monodentado no complexo 1:3.

A Tabela 16 reúne os resultados desta discussão.

III.5. Medidas de suscetibilidade magnética

As medidas de susceptibilidade magnética (χ_M) dos complexos foram efetuadas com o objetivo de se determinar os momentos magnéticos efetivos dos mesmos.

Os valores de χ_M foram corrigidos quanto ao diamagnetismo dos átomos pela aplicação das constantes de Pascal | 66 | e os valores de momento magnético efetivo (μ_{ef}) foram calculados através da expressão

$$\mu_{ef} = 2,83 (\chi_M T)^{1/2}$$

onde T é a temperatura absoluta.

Os resultados constam da Tabela 17. Há boa concordância entre os valores de μ_{ef} dos complexos [Ni(Me₂SO)₆](ClO₄)₂ e [Ni(Me₂SO)₄NO₃]₂NO₃ com os descritos na literatura, incluídos também na Tabela 17.

Tabela 16 - Frequências de combinação do grupo nitrato nos complexos de Ni(II) com sulfóxidos

Complexos	Frequências (cm ⁻¹)		Δ
[Ni(Me ₂ SO) ₆](NO ₃) ₂	Nitrato iônico 1738		
[Ni(Me ₂ SO) ₄ NO ₃] ₂	Nitrato iônico e bidentado 1770 sh 1755 sh 1738	1720	50 ou 35
[Ni(t-Bu ₂ SO) ₂ (NO ₃) ₂]	Nitratos bidentados equivalentes 1770 1713		57
[Ni(i-Bu ₂ SO) ₂ (NO ₃) ₂]	Nitratos bidentados não equivalentes 1778sh 1770 1712	1702	~58,68
[Ni(n-Pr ₂ SO) ₂ (NO ₃) ₂]	1770 1765sh 1715	1700	~55,70
[Ni(Me ₂ SO) ₃ (NO ₃) ₂]	Nitrato mono e bidentado 1778 1748 1723		30,55
[Ni(Me ₂ SO-d ₆) ₃ (NO ₃) ₂]	1775 1745 1722		30,53
[Ni(n-Bu ₂ SO) ₃ (NO ₃) ₂]	1770,1765,1740,1713sh,1708		
[Ni(i-Bu ₂ SO) ₃ (NO ₃) ₂]	1772sh,1768,1758,1710,1700		

Desprezando-se a contribuição orbital, o μ_{ef} do íon Ni(II), que possui dois elétrons desemparelhados, é igual a 2,83 M.B. ("spin only"). Desvios deste valor podem, entretanto, ocorrer devido ao acoplamento spin-órbita e à contribuição do paramagnetismo independente da temperatura [111].

Analisando-se a Tabela 17, verifica-se que o Ni(II) é paramagnético em todos os complexos. Observa-se, também, que os valores de μ_{ef} caem na faixa dos valores encontrados para compostos de Ni(II) octaédricos de spin alto (2,80 a 3,50 M.B.) [66], com exceção do caso do $[\text{Ni}(\text{n-Pr}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$, o qual apresentou um valor mais alto. Conclusões a respeito das estruturas dos complexos não podem, entretanto, ser efetuadas unicamente com base nestes resultados, pois as faixas de valores de μ_{ef} de complexos de Ni(II) de outras estruturas [48] superpõem-se à faixa dos complexos octaédricos.

A interpretação dos espectros eletrônicos, discutida adiante, permite porém concluir que os complexos contendo perclorato são octaédricos regulares e os de nitrato octaédricos distorcidos. No caso dos primeiros, foram calculados os parâmetros de campo cristalino Dq e B . Conhecendo-se o valor de Dq é possível corrigir os valores de suscetibilidade magnética quanto ao paramagnetismo independente da temperatura (TIP), pois para o Ni(II):

$$\chi_{\text{TIP}} = \frac{8N\beta^2}{10 Dq} [111]$$

A Tabela 18 apresenta os valores de χ_M e μ_{ef} corrigidos. Observa-se que os valores μ_{ef} ainda são superiores a 2,83 MB (μ_{ef} "spin only"), pois continuam sendo afetados pelo acoplamento spin-órbita.

Tabela 17 - Medidas magnéticas dos complexos

Complexo	$\chi_M \times 10^6$ (c.g.s./mol)	$\chi_{\text{diamag}} \times 10^6$ (c.g.s./mol)	$\mu_{\text{ef}}(\text{M.B.})$	t (K)	Ref.
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	4689	334	3,4	302	
			3,36	301	3
			3,34	298	8
$[\text{Ni}(\text{n-Pr}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	4945	619	3,4	300	
$[\text{Ni}(\text{n-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	4010	761	3,1	302	
$[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	4465	761	3,3	300	
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$	5175	308	3,5	303	
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{NO}_3]\text{NO}_3$	4456	222	3,1	301	
	4148		3,15	298	8
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$	4227	93	3,2	302	
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO-d}_6)_3(\text{NO}_3)_2]$	4447	126*	3,3	297	
$[\text{Ni}(\text{n-Pr}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$	5730	231	3,7	292	
$[\text{Ni}(\text{n-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$	4020	393	3,1	303	
$[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$	4361	279	3,2	301	
$[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$	4916	393	3,4	299	
$[\text{Ni}(\text{t-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$	4350	279	3,3	299	

*Este valor não inclui a correção quanto ao átomo de deutério.

Tabela 18 - Valores de μ_{ef} corrigidos quanto à TIP

$[\text{Ni}(\text{R}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ R	$\chi_{\text{TIP}} \times 10^6$ (c.g.s./mol)	$\mu_{\text{ef}}^{\text{corrigido}}$ (MB)
Me	265	3,3
<u>n</u> -Pr	268	3,4
<u>n</u> -Bu	268	3,0
<u>i</u> -Bu	265	3,2

III.6. Espectros Eletrônicos

III.6.1. Considerações sobre o Ni(II) hexacoordenado

A teoria do campo cristalino fornece uma interpretação, relativamente simples, para o espectro eletrônico do íon Ni(II) num campo de simetria octaédrica. Os termos espectroscópicos ^3F e ^3P (separados entre si por uma energia igual a 15B , em termos do parâmetro B de Racah), que surgem da configuração d^8 do íon gasoso livre, desdobram-se quando o Ni(II) é colocado num campo octaédrico, dando origem aos seguintes termos espectroscópicos $|46|$:

$$\begin{aligned}
 ^3\text{A}_{2\text{g}}(\text{F}) \quad E &= 12 \text{ Dq} \\
 ^3\text{T}_{2\text{g}}(\text{F}) \quad E &= -2 \text{ Dq} \\
 ^3\text{T}_{1\text{g}}(\text{F}) \quad E &= 3 \text{ Dq} + \frac{15}{2} \text{ B} - \frac{1}{2} \left[(15\text{B} - 6\text{Dq})^2 + 64 \text{ Dq}^2 \right]^{1/2} \\
 ^3\text{T}_{1\text{g}}(\text{P}) \quad E &= 3 \text{ Dq} + \frac{15}{2} \text{ B} + \frac{1}{2} \left[(15\text{B} - 6\text{Dq})^2 + 64 \text{ Dq}^2 \right]^{1/2}
 \end{aligned}$$

O diagrama de correlação para o íon d^8 num campo octaédrico é mostrado na Figura 17.

Figura 17 - Diagrama de correlação para o íon d^8 num campo octaédrico (a): termos espectroscópicos do íon num campo esférico; (b): aproximação de campo fraco; (c): região de campo intermediário; (d): aproximação de campo forte; (e) configurações eletrônicas do íon num campo forte [47].

Espera-se, assim, para o Ni(II) hexacoordenado octaédrico 3 transições permitidas por spin:

$$\begin{aligned} \tau_1 \quad {}^3T_{2g} & \leftarrow {}^3A_{2g} & (7.000 \text{ a } 13.000 \text{ cm}^{-1}) \\ \tau_2 \quad {}^3T_{1g}(F) & \leftarrow {}^3A_{2g} & (11.000 \text{ a } 20.000 \text{ cm}^{-1}) \\ \tau_3 \quad {}^3T_{1g}(P) & \leftarrow {}^3A_{2g} & (19.000 \text{ a } 27.000 \text{ cm}^{-1}) \end{aligned}$$

As bandas correspondentes a estas transições são de baixa intensidade ($\epsilon < 30 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) para sistemas de simetria octaédrica regular, pois nestes casos as transições são proibidas por restrições de simetria (restrição de Laporte) e só aparecem devido a ocorrência de acoplamento vibrônico [47].

Duas transições proibidas por spin podem, também, ser observadas [47]. São elas:

$$\tau_4 : {}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g} \quad (11.500 \text{ a } 15.500 \text{ cm}^{-1})$$

$$\tau_5 : {}^1T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g} \quad (17.000 \text{ a } 24.000 \text{ cm}^{-1})$$

Quando o valor de Dq/B é próximo de 1.0 ($0,8 < Dq/B < 1,1$) [112], o estado 1E_g possui energia tão próxima à do estado ${}^1T_{1g}$ (Figura 18), que pode haver superposição das bandas correspondentes às transições τ_2 e τ_4 , levando à observação de um dublete nesta região.

Figura 18 - Diagrama de níveis de energia (Tanabe-Sugano) para íons d^8 num campo octaédrico [47].

A natureza do dublete foi atribuída à ocorrência da transição proibida ${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$, a qual ganha intensidade de transição permitida ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}$ [113]. Outros autores preferem, en-

tretanto, interpretá-la em termos de acoplamento spin-órbita |114|. De fato, as transições envolvendo mudança de spin são proibidas e esta regra de proibição só é relaxada pelo mecanismo de acoplamento spin-órbita |47|.

A energia de transição ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ corresponde à diferença de energia entre os orbitais t_{2g} e e_g do metal, dando diretamente o valor do desdobramento do campo cristalino (10 Dq). A banda correspondente à esta transição ocorre na região do infravermelho próximo, sendo muitas vezes difícil determinar a sua posição devido ao aparecimento de bandas vibracionais dos ligantes nesta região.

O valor de 10 Dq pode, também, ser calculado através das expressões das energias de transição que são as seguintes |47|:

$$\tau_1 : 10 \text{ Dq}$$

$$\tau_2 : 7,5 B + 15 \text{ Dq} - \frac{1}{2} (225 B^2 + 100 \text{ Dq} - 180 \text{ Dq} \cdot B)^{1/2}$$

$$\tau_3 : 7,5 B + 15 \text{ Dq} + \frac{1}{2} (225 B^2 + 100 \text{ Dq} - 180 \text{ Dq} \cdot B)^{1/2}$$

O parâmetro B, de repulsão intereletrônica, é dado, então, por:

$$B = \frac{\tau_2 + \tau_3 - 30 \text{ Dq}}{15} \quad |47|.$$

III.6.2. Complexos de perclorato

Os espectros eletrônicos dos complexos de perclorato encontram-se na Figura 19.

Todos eles são característicos de compostos que possuem Ni(II) hexacoordenado octaédrico, apresentando três bandas de absorção, correspondentes às transições τ_1 , τ_2 e τ_3 . A

primeira banda (atribuída à τ_1), observada na região do infravermelho, é larga, pouco intensa e aparece superposta a bandas vibracionais dos sulfóxidos; a segunda (atribuída à τ_2) aparece na região de 10.000 a 18.000 cm^{-1} e a terceira (τ_3) é observada na região do visível. Estas duas últimas aparecem com ombros que podem ser atribuídos, respectivamente, às transições τ_4 e τ_5 , proibidas por spin.

Algumas dificuldades foram encontradas para o traçado das linhas de base dos espectros e também para a determinação dos comprimentos de onda nos quais a intensidade das bandas é máxima.

As suspensões dos sólidos, em Nujol ou Fluorolube, espalham radiação variavelmente com o comprimento de onda, o que modifica a linha de base do espectro. Como o espalhamento é diretamente proporcional ao tamanho das partículas do sólido na suspensão, tentou-se minimizar o problema triturando-se as amostras até a obtenção de partículas bem finas e suspensões homogêneas. Não foi possível, entretanto, eliminá-lo totalmente, como se pode ver na Figura 19.

Para auxiliar a estabelecer critérios para o traçado das linhas de base, obteve-se o espectro do complexo $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ em solução em Me_2SO . Este já havia sido estudado anteriormente [18] e, comparado ao obtido no presente trabalho (Figura 20), serviu como base para a interpretação dos demais espectros. Obteve-se também o espectro deste complexo em nitrometano, para comparação (Figura 20).

As posições de máximo das bandas atribuídas à τ_1 foram determinadas diretamente nos espectros (Figuras 19 e 20). Já os máximos das bandas que aparecem nas regiões de 10.000 a

Figura 19 - Espectros de absorção dos complexos $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ | $\text{R} = \text{Me}_2\text{SO}$ (A); $\text{n-Pr}_2\text{SO}$ (B); $\text{i-Bu}_2\text{SO}$ (C) e $\text{n-Bu}_2\text{SO}$ (D) |.

Figura 20 - Espectros de absorção do $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ em Me_2SO (A) e em CH_3NO_2 (B).

18.000 cm^{-1} e de 19.000 a 27.000 cm^{-1} foram determinados por computador, através do programa SPECSOLV [115]. Este retraça os espectros em escala de energia e decompõe os mesmos, dando as posições de máxima absortividade de suas bandas. Como exemplo, são mostrados na Figura 21 os espectros do $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ retraçado e decomposto.

A Tabela 19 traz as frequências dos máximos de absorção das bandas observadas e na Tabela 20 encontram-se os valores dos parâmetros de campo cristalino, $10 Dq$ e B , dos complexos. Estes foram calculados, a partir dos valores de energia das duas transições de energias mais altas (τ_2 e τ_3), de duas maneiras: a) atribuindo-se a τ_2 (${}^3T_{1g}(\text{F}) + {}^3A_{2g}$) a banda mais intensa (permitida) do conjunto de bandas τ_2 e τ_4 (Figura 19) e b) considerando-se o baricentro da banda ($\tau_2 + \tau_4$), supondo que ela seja desdobrada por acoplamento spin-órbita.

Comparando-se os valores calculados, a) e b), verifica-se que os primeiros são mais próximos dos valores de $10 Dq$ dados pelas energias das transições τ_1 ; e também dos valores da literatura (Tabela 21), no caso do $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$. Isso permite considerar razoável a utilização da energia da banda mais intensa para o cálculo de $10 Dq$.

Analisando-se os resultados, conclui-se que as diferenças de basicidade e estereoquímica dos ligantes afetam muito pouco os valores de $10 Dq$ e B dos complexos e que, portanto, os sulfóxidos di-propílico e di-butílicos estudados ocupam a mesma posição do Me_2SO na série espectroquímica. Conclui-se também que, nos complexos estudados, as ligações Ni-sulfóxido apresentam o mesmo grau de covalência, e que, portanto, estes sulfóxidos ocupam a mesma posição na série nefelauxética.

Figura 21 - Espectros de absorção do complexo $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ sólido retraçado pelo computador (A); decomposição do conjunto de bandas $\tau_2 + \tau_4$ do $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ em Me_2SO (B).

Tabela 19 - Frequências dos máximos de absorção ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) das bandas observadas nos espectros dos complexos de perclorato

Complexo	τ_1	τ_2^*	τ_4	τ_5	τ_3
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$					
sólido	8,00	13,17	14,77	20,81	24,21
em Me_2SO	7,66	12,94	14,63		24,04
em CH_3NO_2	7,87	13,05	14,71		24,10
$[\text{Ni}(\underline{\text{n}}\text{-Pr}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	7,82	13,05	14,74	22,63	24,04
$[\text{Ni}(\underline{\text{n}}\text{-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	7,77	13,01	14,71	20,45	23,75
$[\text{Ni}(\underline{\text{i}}\text{-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	7,79	13,15	14,72	20,58	23,83

* Banda mais intensa do conjunto de bandas que aparece na região de 10.000 a 18.000 cm^{-1} .

Tabela 20 - Parâmetros de campo cristalino ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) dos complexos de perclorato

Complexo	τ_2	10Dq	B	β	$\bar{\tau}^*$	10Dq	B	β
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$								
sólido	13,17	7,86	0,92	0,89	13,60	8,18	0,89	0,86
em Me_2SO	12,94	7,72	0,92	0,89	13,25	7,93	0,90	0,87
em CH_3NO_2	13,05	7,78	0,92	0,89	13,50	8,12	0,88	0,85
$[\text{Ni}(\text{n-Pr}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$								
	13,05	7,79	0,91	0,88	13,30	7,97	0,90	0,87
$[\text{Ni}(\text{n-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$								
	13,01	7,78	0,91	0,88	13,30	8,00	0,87	0,84
$[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$								
	13,15	7,88	0,89	0,86	13,25	7,95	0,88	0,85

B íon livre = $1,030 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ |116|.

* baricentro do conjunto de bandas $\tau_2 + \tau_4$.

Tabela 21 - Dados da literatura ($\times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$) para o complexo $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$

$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	10 Dq	B
sólido						
reflectância $ 112 $	8,05	13,25	14,4	24,25	8,05	0,91
transmissão $ 112 $	7,85	13,0	14,5	24,0	7,85	0,92
em Me_2SO $ 18 $	7,73	12,97	14,29	24,04	7,73	

Os valores de 10 Dq do $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ no estado sólido, em Me_2SO e em CH_3NO_2 são muito próximos, o que é um indício de que o complexo não perde sua identidade nestes solventes (dentro das limitações da medida espectrofotométrica como recurso para discriminação das espécies eventualmente presentes). O mesmo comportamento é esperado para os demais complexos contendo perclorato. Isso permite concluir que o nitrometano é um bom solvente para estes complexos, podendo ser utilizado nos casos em que os ligantes são sólidos.

III.6.3. Complexos de nitrato

O espectro eletrônico de $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$ é muito semelhante aos espectros dos complexos contendo perclorato, enquanto que no caso dos demais complexos de nitrato aparecem algumas diferenças. A Figura 22 apresenta alguns exemplos e a Tabela 22 traz as posições das bandas, determinadas de maneira análoga à descrita para os percloratos.

A banda atribuída a τ_1 é pouco intensa, havendo dificuldades para registrá-la, exceto no caso do complexo 1:6 para o qual a banda é mais intensa.

Figura 22 - Espectros de absorção dos complexos $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$ (A); $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ (B) e $[\text{Ni}(\text{n-Pr}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$ (C).

Tabela 22 - Frequências dos máximos de absorção ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) das bandas observadas nos espectros eletrônicos dos complexos de nitrato

Complexo	τ_1	τ_2	e	τ_4	τ_3
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$					
sólido	8,00	13,20		14,78	24,29
em Me_2SO		12,96		14,68	23,81
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{NO}_3]\text{NO}_3$		13,20		14,67	24,29
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$		12,80		14,17	24,39
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO-d}_6)_3(\text{NO}_3)_2]$		12,67		14,23	24,22
$[\text{Ni}(\text{n-Pr}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$		12,74		14,45	24,22
$[\text{Ni}(\text{n-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$		12,86		14,45	23,74
$[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$		12,45		13,99	23,53
$[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$		12,69		14,31	23,53
$[\text{Ni}(\text{t-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$		12,77		14,39	23,53

O conjunto de bandas τ_2 e τ_4 apresenta contornos diferentes nos vários complexos (Figura 23).

Figura 23 - Conjunto de bandas $\tau_2 + \tau_4$ dos complexos:

$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO}_6)(\text{NO}_3)_2]$ (a); $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{NO}_3]\text{NO}_3$ (b); $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$ (c); $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO}-d_6)_3(\text{NO}_3)_2]$ (d); $[\text{Ni}(\text{n-Pr}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$ (e); $[\text{Ni}(\text{n-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$ (f); $[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$ (g); $[\text{Ni}(\text{i-Bu}_2\text{SO})_3(\text{NO}_3)_2]$ (h) e $[\text{Ni}(\text{t-Bu}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$ (i).

Excetuando-se o complexo 1:6, a proporção sólido: dispersante necessária para se obter as bandas correspondentes à τ_3 e τ_2 dos complexos de nitrato é muito menor do que no caso dos percloratos. Isso é um indício de que os complexos apresentam desvios da simetria octaédrica regular. Neles, estas transições são "mais permitidas", decorrendo disso, absortividades molares maiores. Os espectros em solução, discutidos adiante, comprovam este fato.

Deformações na geometria octaédrica já eram esperadas para os complexos com relação molar sulfóxido/Ni(II) inferior a 1:6, devido ao fato do Ni(II) coordenar-se ao nitrato (mono ou bidentado), além de coordenar-se ao sulfóxido. A presença de ligantes diferentes contribui para o abaixamento de simetria dos complexos. Estes podem, entretanto, ser considerados como pseudo-octaédricos, pois seus espectros de absorção dão evidências de que as distorções da simetria octaédrica não são muito grandes. Isso se deve ao fato do Ni(II) coordenar-se a seis átomos de oxigênio em todos os complexos, o que não modifica muito o ambiente ao redor do íon metálico.

O fato do conjunto de bandas $\tau_2 + \tau_4$ apresentar contornos diferentes nos vários complexos (Figura 23) pode estar relacionado ao grau de afastamento da simetria octaédrica perfeita e às diferentes influências dos sulfóxidos e grupos nitratos.

Reedijk e col. [112], estudando espectros eletrônicos de complexos de Ni(II) octaédricos verificaram que à medida que aumenta a relação Dq/B , o ombro que aparece no conjunto de bandas $\tau_2 + \tau_4$ desloca-se para a região de menor energia, ou maior comprimento de onda do espectro.

Straub e col. [117] verificaram que para o Ni(II) os valores de $10 Dq$ (cm^{-1}) diminuem na ordem $\text{H}_2\text{O}(860) > \text{NO}_3(801) > \text{Me}_2\text{SO}(773)$.

Observa-se na Figura 23 que o complexo $[\text{Ni}(\text{n-Pr}_2\text{SO})_2(\text{NO}_3)_2]$ apresenta ombro bem definido na região de menor energia e, portanto, deve ele possuir a maior relação Dq/B .

O problema de atribuição de τ_2 dificulta, entretanto, o cálculo de $10 Dq$ destes complexos.

III.6.4. Estudos em solução

Os resultados obtidos para alguns complexos em solução encontram-se na Tabela 23.

Os espectros do $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$, em Me_2SO e CH_3NO_2 , e do $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$ em Me_2SO são característicos de compostos de Ni(II) octaédricos, apresentando bandas pouco intensas. Já os espectros dos complexos de nitrato 1:6, 1:4 e 1:3, em CH_3NO_2 , apresentam bandas mais intensas, quando comparados aos primeiros. Isso é um indício de abaixamento de simetria para as espécies presentes nas soluções dos nitratos em CH_3NO_2 , em relação às presentes nas soluções de Me_2SO .

Este fato constitui uma evidência de que os complexos de nitrato, ou pelo menos o $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$, perdem suas identidades quando são dissolvidos em nitrometano.

Os valores de ϵ do $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$ aumentam quando ele é dissolvido em nitrometano, em relação ao complexo dissolvido em Me_2SO , aproximando-se dos valores de ϵ do complexo de Me_2SO 1:4. Isso é concordante com a existência de um

Tabela 23 - Frequências dos máximos de absorção ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) das bandas observadas nos espectros eletrônicos dos compostos em solução e respectivos valores de absortividades molares ($\epsilon(1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$)

Complexo	C($\times 10^2 \text{ M}$)	τ_2	ϵ	τ_4	ϵ	τ_3	ϵ
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$							
em Me_2SO	9,5	12,94	3,3	14,63	2,3	24,04	10,2
			3,1*		1,2*		
		12,97	3,68	14,29	2,54	24,04	10,1
em CH_3NO_2	9,9	13,06	3,6	14,73	2,6	24,10	10,6
			3,7*		1,8*		
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_2$							
em Me_2SO	7,0	12,96	3,9	14,68	2,7	23,81	10,9
			3,4*		1,4*		
em CH_3NO_2	2,6	12,91	7,9	14,53	9,4	24,11	29
			8,2*		4,7*		
$[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4 \text{ NO}_3] \text{ NO}_3$							
em CH_3NO_2	4,9	12,97	10,3	14,55	10,6	24,10	34
			9,0*		5,7*		

* Valores obtidos dos espectros decompostos.

equilíbrio que se desloca no sentido da formação da espécie $[\text{NiL}_6]^{2+}$ à medida que se adiciona excesso de sulfóxido na solução do complexo 1:6, em nitrometano, conforme proposto com base nos resultados de condutância molar.

IV. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que há grande tendência de formação de complexos de diferentes estequiometrias para o mesmo sulfóxido, principalmente no caso dos nitratos. Por esta razão, o método de síntese (proporção metal:ligante de partida e composição da mistura de solventes) é crítico para a obtenção de compostos estequiométricos. A proporção metal:ligante fracionária observada para alguns compostos pode indicar a formação de misturas.

Em todos os complexos obtidos o Ni(II) é hexacoordenado e os sulfóxidos coordenam-se a ele via O, conforme evidenciado por medidas magnéticas e espectroscopia vibracional e eletrônica.

A coordenação dos sulfóxidos ao íon metálico através do átomo de oxigênio já era esperada, uma vez que o Ni(II) apresenta características de íon duro.

Conclui-se ser marcante a influência da natureza do ânion nos compostos estudados.

Nos complexos contendo perclorato o ânion não se encontra coordenado ao Ni(II), pois verificou-se que:

- a) estes complexos comportam-se como eletrólitos do tipo 1:2 em nitrometano;
- b) suas temperaturas de início de fusão são relativamente mais alta do que a dos complexos neutros e os valores das mesmas são consequência da variação do tamanho do cátion $[\text{Ni}(\text{R}_2\text{SO})_6]^{2+}$;
- c) seus espectros infravermelhos apresentam bandas características de perclorato iônico.

Nos complexos contendo nitrato e ânion pode coordenar-se ou não ao íon metálico. O nitrato compete com o sulfóxido na primeira esfera de coordenação do Ni(II), podendo atuar como ligante mono ou bidentado, nos casos em que se coordena. Verificou-se por espectroscopia infravermelha e Raman que:

- a) o complexo de proporção molar 1 Ni: 6Me₂SO apresenta somente NO₃ iônico;
- b) o complexo de Me₂SO 1:4 apresenta NO₃ iônico e bidentado;
- c) os complexos 1:3 apresentam NO₃ mono e bidentado; e
- d) os complexos 1:2 apresentam NO₃ bidentado.

Os complexos de nitrato exibem maior variedade de estequiometrias, constituindo, portanto, sistemas mais adequados para a investigação da influência exercida pelas diferentes características moleculares dos sulfóxidos no número de moléculas de sulfóxido coordenadas ao metal. A relação metal/sulfóxido diminui na série Me₂SO > n-Bu₂SO > i-Bu₂SO > n-Pr₂SO ~ t-Bu₂SO, enquanto que a ordem decrescente de basicidades dos sulfóxidos é t-Bu₂SO > i-Bu₂SO > n-Bu₂SO > n-Pr₂SO > Me₂SO. Portanto os efeitos estereoquímicos predominam sobre os de basicidade na determinação da estequiometria dos complexos.

As medidas de ponto de fusão dão evidências de que os complexos de nitrato com relação molar sulfóxido/metal superior a 1:2, exceto o 1:4 que é iônico, podem perder moléculas de sulfóxido durante o aquecimento.

Os complexos de perclorato são octaédricos e apresentam a mesma estequiometria (1 Ni:6 sulfóxidos), constituindo sistemas mais adequados do que os nitratos para a investigação dos efeitos dos ligantes no campo cristalino do metal. Verificou-se, assim, que as diferenças de basicidade e estereoquímica

dos sulfóxidos afetam pouco os valores de $10 Dq$ e B dos complexos. Portanto, os sulfóxidos di-propílico e di-butílicos estudados ocupam a mesma posição do Me_2SO na série espectroquímica e, também, na série nefelauxética.

Há indícios de que os complexos de nitrato, exceto o $[Ni(Me_2SO)_6](NO_3)_2$ apresentam desvios da simetria octaédrica regular, fato este justificável devido a presença de ligantes diferentes (NO_3 e sulfóxido) coordenados ao $Ni(II)$. Estes compostos apresentam valores de $10 Dq$ relativamente maiores do que aqueles de perclorato e nitrato que possuem relação molar 1 Ni :6 sulfóxidos. O nitrato, atuando como ligante, contribui para o aumento da magnitude do desdobramento do campo cristalino no complexo.

A possibilidade da existência de equilíbrios do tipo $[NiL_6]^{2+} + 2NO_3^- \rightleftharpoons [NiL_4(NO_3)_2] + 2L$, em nitrometano, foi proposta com base nas medidas de condutância, devido ao comportamento de não eletrólito do complexo de Me_2SO 1:6 em nitrometano, o qual passa a comportar-se como condutor na presença de excesso de sulfóxido. A explicação proposta foi confirmada por espectroscopia eletrônica. Os valores de ϵ do complexo de Me_2SO 1:6 em nitrometano são altos, em relação ao complexo em solução em Me_2SO , e próximos dos valores de ϵ do complexo 1:4 em nitrometano.

Alguns resultados desta dissertação foram apresentados em encontros científicos|118-122|.

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo de complexos de Ni(II) com dialquilsulfóxidos. Os compostos foram sintetizados e caracterizados através de espectroscopia vibracional e eletrônica, medidas magnéticas e de condutância e determinação de ponto de fusão.

Obtiveram-se os seguintes complexos:

O método de síntese é crítico para a obtenção de compostos bem definidos, principalmente no caso dos nitratos onde existe a possibilidade de formação de compostos de diferentes estequiometrias para o mesmo sulfóxido.

Os complexos $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ e $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{NO}_3]\text{NO}_3$ não fundem até 245°C. Os demais fundem em temperaturas relativamente baixas. Alguns complexos de nitrato apresentam grandes intervalos de fusão, que podem ser devidos a perdas de ligante.

Os complexos são octaédricos com os sulfóxidos coordenados ao Ni(II) através do átomo de oxigênio, conforme evidenciado por medidas magnéticas e espectroscopia vibracional e eletrônica.

A influência do ânion é marcante. O grupo perclorato não se coordena ao íon metálico, enquanto que o grupo nitrato pode não se coordenar ou, então, atuar como ligante mo-

nodentado ou bidentado, competindo com o sulfóxido na primeira esfera de coordenação do Ni(II).

Os complexos contendo perclorato comportam-se como eletrólitos do tipo 1:2 em nitrometano. Os compostos contendo nitrato, ao contrário, comportam-se todos como não condutores no mesmo solvente, embora os sólidos de Me_2SO com proporção molar níquel-sulfóxido 1:6 e 1:4 apresentem nitrato iônico. Isto é uma evidência de que as espécies em solução não são as mesmas presentes nos sólidos. Os espectros eletrônicos confirmam este fato.

As diferenças de basicidade e estereoquímica dos sulfóxidos afetam pouco os valores de Dq e B dos complexos contendo perclorato. Portanto, os sulfóxidos di-propílico e di-butílicos estudados ocupam a mesma posição do Me_2SO na série espectroquímica e, também, na série nefelauxética.

SUMMARY

This work consists on the study of Ni(II) complexes with dialkylsulfoxides. The compounds were synthesized and characterized by vibrational and electronic spectroscopies, magnetic and conductance measurements and melting point determination.

The following complexes were obtained:

The synthetic procedure is critical for the preparation of well defined compounds, mainly for the nitrates where the possibility of formation of compounds with different stoichiometry for the same sulfoxide exists.

The complexes $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{SO})_4\text{NO}_3]\text{NO}_3$ do not melt up to 245°C, and the others melt at relatively low temperatures. Some nitrate complexes show broad melting point ranges, which may be due to ligand loss during the heating.

The complexes are octahedral, and have the sulfoxides coordinated to the Ni(II) through the oxygen atom, as shown by magnetic measurements and the vibrational and electronic spectra.

The anion influence is very important. The perchlorate group does not coordinate to the metal ion, while the nitrate group may either be non coordinating or behave as a monodentate or bidentate ligand, competing with the sulfoxide for the first coordination sphere of Ni(II).

The perchlorate complexes are 1:2 type electrolytes in nitromethane solution. The nitrate complexes, on the other hand, are non conducting in the same solvent, although the solid compounds of Me_2SO which have molar Ni:sulfoxide ratios of 1:6 and 1:4 possess ionic nitrate in their molecules. This is an evidence of the existence of different species in the solid state and in solution in these cases. The electronic spectra confirm this fact.

The differences in the basicity and in the stereochemistry of the sulfoxides affect little the Dq and B values in the perchlorate complexes. This implies the di-propyl and di-butylsulfoxide studied fall in the same position as the dimethylsulfoxide in the spectrochemical and nephelauxetic series.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Reynolds, W.L. Prog. Inorg. Chem., 12(I), 1-21 (1970).
2. Martin, D.; Weise, A. & Niclas, H.J. Angew. Chem. int. Ed., 6(4), 318-34 (1967).
3. Cotton, F.A. & Francis, R. J. Am. Chem. Soc., 82(12), 2986-91 (1960).
4. Schäfer, H.L. & Schaffernicht, W. Angew. Chem., 72(17), 618-26 (1960).
5. Meek, D.W.; Straub, D.K. & Drago, R.S. J. Am. Chem. Soc., 82(23), 6013-6 (1960).
6. Selbin, J.; Bull, W.E. & Holmes Jr., L.H. J. Inorg.Nucl. Chem., 16, 219-24 (1961).
7. Cotton, F.A.; Francis, R. & Horrocks Jr., W.D. J. Phys. Chem., 64(10), 1534-6 (1960).
8. Cotton, F.A. & Francis, R. J. Inorg. Nucl. Chem., 17 (1-2), 62-8 (1961).
9. Schäfer, H.L. & Opitz, H.P. Z. anorg. allg. Chem. 313 (3-4), 178-86 (1961).
10. Schäfer, H.L. & Opitz, H.P. Z. Electrochem., 65, 372-5 (1961).
11. Weaver, E.E. & Keim, W. Proc. Indiana Acad. Sci., 70, 123-31 (1960). Apud Chem. Abstr., 56, 11197g (1962).
12. Gopalakrishnan, J. & Patel, C.C. J. Sci. Ind. Res., 27 (12), 475-91 (1968).
13. Norbury, A.H. & Sinha, A.I.P. Quart. Rev. Chem. Soc., 24 (1), 69-94 (1970).
14. Kukushkinyi, Yu. N. Usp. Khim. Koord. Sedin, 248-93, (1975). Apud Chem. Abstr., 85(16), 115910u (1976).

15. Thompson, L.C. Complexes In: Gschneidner, K.A. Jr. & Eyrin, L.R. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Amsterdam, North-Holland, 3(1979).
16. Giesbrecht, E. Pure & Appl. Chem., 51(4), 925-47, (1979).
17. Davies, J.A. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 24, 115-87, (1981).
18. Meek, D.W.; Drago, R.S. & Piper, T.S. Inorg. Chem., 1(2), 285-9 (1962).
19. Köhler, H. Z. anorg. allgem. Chem., 336(5-6), 245-51 (1965).
20. Moneva, M.D.; Suwalsky, W.M. & Weinert, S.O. Rev. Real Acad. Cienc. Exactas, Fis. Natur. Madrid, 60(4), 649-74 (1966).
21. Jara, P.T.; Swalsky, W.M. e Weinert, S.O. Rev. Real Acad. Cienc. Exactas, Fis. Natur. Madrid, 60(4), 623-47 (1966).
22. Johnson, B.F.G. & Walton, R.A. Spectrochim. Acta, 22(11), 1853-8 (1966).
23. Berney, C.V. & Weber, J.H. Inorg. Chem., 7, 283-7 (1968).
24. Adams, D.M. & Trumble, W.R. Inorg. Chem., 15(8), 1968-73 (1976).
25. James, B.R. & Morris, R.H. Spectrochim. Acta, 34(A), 577-82 (1978).
26. Griffiths, G. & Thornton, D.A. J. Mol. Struct., 52(1), 39-45 (1979).
27. Libus, W.; Grzybowski, W. & Pastewski, R. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 77(1), 147-56 (1981).
28. McAteer, C.H. & Moore, P. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2, 353-7 (1983).

29. Fredrick, F.C. & Johnson, K.E. J. Inorg. Nucl. Chem., 43 (7), 1483-7 (1981).
30. Behrendt, J.R. & Madan, S.K. J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1827-30 (1976).
31. Lakatos Osorio, V.K. & Passos Felicíssimo, A.M. Inorg. Chim. Acta, 19, 245-8 (1976).
32. Teixeira, L.S. "Influência da ramificação da cadeia C_4H_9 na estequiometria e propriedades de complexos formados entre sulfóxidos di-butílicos e percloratos de terras raras". Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo (1980).
33. Currier, W.F. & Weber, J.H. Inorg. Chem., 6(8), 1539-43 (1967).
34. Kolosnitsyn, V.S.; Murinov, Yu.I. & Nikitin, Yu-E. Russ. J. Inorg. Chem., 25(8), 1216-8 (1980).
35. Pronin, V.A. et alii Russ. J. Inorg. Chem., 22(1), 93-5 (1977).
36. Kutek, F. Collect. Czech. Chem. Commun., 33(6), 1930-2 (1968). Apud Chem. Abstr., 69, 24088k (1968).
37. Carbacho, H.; Ungerer, B. & Contreras, G. J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 579-84 (1970).
38. Skopenko, V.V.; Tsintsadze, G.V. & Brusilovets, A.I., Ukr. Khim. Zh., 36(5), 474-6 (1970). Apud Chem. Abstr., 73, 62129q (1970).
39. Kantarci, Z. Hacettepe Bull. Nat. Sci. Eng., 12, 187-99 (1983). Apud Chem. Abstr., 100, 93715h (1984).
40. Addison, C.C. & Sutton, D. J. Chem. Soc. (A), 1524-8 (1966).

41. Nikitin, Yu.E. et alii Ger. Offen. 2, 920,080 (Cl. Co 8 F2144), 20 Nov., 1980. Apud Chem. Abstr., 94(14), P104396r (1981).
42. Desgrandchamps, G.; Hemmer, H. & Haurie, M. Ger. Offen. 1,964,701 (Cl. C07c, B01j), 15 Oct, 1970. Apud Chem. Abstr., 74, P3303q (1971).
43. Kawano, Y. & Lakatos Osorio, V.K. J. Inorg. Nucl. Chem., 39(4), 701-3 (1977).
44. Lakatos Osorio, V.K. & Kawano, Y. Ciênc. Cult., 34 (7 supl.), 413 (1982).
45. Martinez, A.Q.S. & Lakatos Osorio, V.K. Anais do II Simpósio Nacional de Química Inorgânica, São Paulo, 73-4 (1984).
46. Sacconi, L. "Transition Metal Chemistry, 4, 199-298(1968).
47. Lever, A.B.P. "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publishing Company (1968).
48. Bailar Jr., J.C. et alii "Comprehensive Inorganic Chemistry", 3, 1^a ed., Pergamon Press (1973).
49. Cotton, F.A. & Wilkinson, G. "Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text", 4^a ed., John Wiley & Sons, Inc. (1980).
50. Weast, R.C. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 61^a ed., CRC Press Inc. (1980-1981).
51. Cumper, C.W.N.; Read, J.F. & Vogel, A.I. J. Chem. Soc. (IV), 5323-30 (1965).
52. Searles Jr., S. & Hays, H.R. J. Org. Chem., 23(12), 2028-9 (1958).
53. Biscarini, P.; Fusina, L. & Nivellini, G.D. J. Chem.Soc. (A), 1128-31 (1971).

54. Hammick, D.Ll. & Willians, R.B. J. Chem. Soc. (I), 211-5 (1938).
55. Shelton, J.R. & Davis, K.E. Int. J. Sulfur Chem., 8(2), 197-204 (1973).
56. Jaffe, E.K. & Zipp, A.P. J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 839-41 (1978).
57. Frolov, Yu. et alii Organic Reactivity, 13, 289-94(1976).
58. Spiekermann, M. & Schrader, B. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16(3), 197-8 (1977).
59. Colclough, T. & Cunneen, J.I. Chem. & Ind., (22), 626 (1960).
60. Vogel, A.I. "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", 4^a ed. revisto por Tatchell, A.R. et alii, Longmans, London (1978).
61. Cason, J. & Rapoport, H. "Laboratory Text in Organic Chemistry", 2^a ed., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1962).
62. Drabowicz, J. & Mikołajczyk, M. Synth. Commun., 11(12), 1025-30 (1981).
63. Fishbein, L. & Fawkes, J. J. Chromatog., 22, 323-9(1966).
64. Flaschka, H.A. "EDTA Titrations", p. 81-84 Pergamon Press, London (1959).
65. Angelici, R.J. "Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry", Reverté (1969).
66. Figgis, B.N. & Lewis, J. "Modern Coordination Chemistry", editado por Lewis, J. & Wilkins, R.G, Interscience, New York (1960).
67. Toma, H.E.; Ferreira, A.M.C. & Lakatos Osorio, V.K. J. Chem. Educ., 60(7), 600-1 (1983).

68. Lakatos Osorio, V.K.; Martinez, S.A.Q. & Silva, R.M.X.
Anais do VIII Simpósio Anual da ACIESP, 1, 154-74 (1983).
69. Cairns, T.; Englinton, G. & Gibson, D.T. Spectrochim. Acta, 20, 31-43 (1964).
70. Barnard, D. et alii. J. Chem. Soc., 4, 5339-44 (1961).
71. Derbli Pinto, A. & Massabni, A.C. Ecl. Quim., 5, 17-28 (1980).
72. Potts, R.A. Inorg. Chem., 9(5), 1284-6 (1970).
73. Ihara, Y. & Tschiya, R. Bull. Chem. Soc. Jpn., 53(6), 1614-7 (1980).
74. Geary, W.J. Coord. Chem. Rev., 7(1), 81-122 (1971).
75. Holt Jr. & Carlin, R.L. J. Am. Chem. Soc., 86, 3017-24 (1964).
76. Pujari, P. & Dash, K.C. J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 2183-7 (1976).
77. Moffitt, W. Proc. R. Soc., A, 200, 409 (1950).
78. Cilento, G. Chem. Rev., 60, 147-67 (1960).
79. Price, C.C. Chem. & Eng. News, 58 (1964).
80. Thomas, R.; Shoemaker, C.B. & Eriks, K. Acta Crystal., 21, 12 (1966).
81. Bellamy, L.J. "Advances in Infrared Group Frequencies", 2^a ed., London, Chapman and Hall, cap. 6 (1975).
82. Kolesnik, Yu.A. & Kozlov, V.V. Russ. Chem. Rev., 37(7), 519-30 (1968).
83. Szmant, H.H. The sulfur-oxygen bond. In: Senning, A., ed. "Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry", New York, Marcel Dekker, v. 1, cap. 5 (1971).
84. Lakatos Osorio, V.K. "Compostos de coordenação de 2,2'-sulfinildietanol com alguns metais de transição". Tese de Doutorado, USP, Instituto de Química, S. Paulo (1972).

85. de Oliveira, A. "Complexos entre percloratos de íons lantanídio(III) e ítrio(III) e 2-(metilsulfinil)-piridina (mspy) e 2,2'-sulfinil-dipiridina(sdpy). Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo (1978).
86. Umeda, K. "Compostos de adição entre perrenatos de ítrio e lantanídeos(III) e o tetrametilenossulfóxido". Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo (1976).
87. Lakatos Osorio, V.K. & Vanin, J.A. Química Nova, 6(3), 90-103 (1983).
88. Pearson, R.G. J. Am. Chem. Soc., 85(22), 3533-9 (1963).
89. Price, J.H. et alii Inorg. Chem., 11(6), 1280-4 (1972).
90. Senoff, C.V.; Maslowsky Jr., E. & Goel, R.G. Can. J. Chem., 49(22), 3585-9 (1971).
91. March, F.C. & Ferguson, G. Can. J. Chem., 49(22), 3590-5 (1971).
92. Addison, C.C. et alii Quart. Rev., 25, 289-322 (1971).
93. Massabni, A.M.G. "Síntese e propriedades de complexos de fosfinóxidos com lantanídeos". Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo (1976).
94. Nakamoto, K. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3^a ed. Wiley-Interscience, New York (1978).
95. Hendricker, D.G. & Foster, R.J. J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1949-54 (1972).
96. Bullock, J.I. J. Inorg. Nucl. Chem., 29(9), 2257-64 (1967).

97. Curtis, N.F. & Curtis, Y.M. Inorg. Chem., 4(6), 804-9 (1965).
98. Lever, A.B.P.; Mantovani, E. & Ramaswamy, B.S. Can. J. Chem., 49(11), 1957-63 (1971).
99. Hathaway, B.J. & Underhill, A.E. J. Chem. Soc., 3, 3091-6 (1961).
100. Rosenthal, M.R. J. Chem. Educ., 50(5), 331-4 (1973).
101. Forel, M.T. & Tranquille, M. Spectrochim. Acta 26A(5), 1023-34 (1970).
102. Tranquille, M. "Comparision des spectres de vibration et des champs de forces de valence du diméthylsulfoxyde et de ses composés d'addition avec le trifluorure de bore et les halogénures de palladium bivalent". Tese de Doutoramento, Universidade de Bordeaux I (1975).
103. Tranquille, M. et alii J. Mol. Struct., 8(3), 273-91 (1971).
104. Geiseler, G. & Hanschmann, G. J. Mol. Struct., 8(3), 293-306 (1971).
105. Cotton, F.A. & Horrocks Jr., W.D. Spectrochim. Acta, 17, 134-47 (1961).
106. Pascal, J.L. e col. Inorg. Chem., 24(2), 238-41 (1985)
107. Ohsaku, M. J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A, 38(1), 51-69 (1974).
108. Brunn, J. & Doerffel, K. Wissenschaftl. Zeitschr., 13, 101 (1971).
109. Bellamy, L.J. "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 3^a ed., Chapman and Hall, London, cap. 22 (1975).
110. Ōki, M.; Oka, I. & Sakaguchi, K. Bull. Chem. Soc. Jpn. 42(10), 2944-7 (1969).

111. Figgs, B.N. "Introduction to Ligand Fields", Interscience Publishers, London (1966).
112. Reedijk, J.; Van Leeuwen, P.W.N.M. & Groeneveld, W.L. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 87, 129-43 (1968).
113. Jørgensen, C.K. Acta Chem. Scand., 9, 1362-77 (1955).
114. Ballhausen, C.J. & Liehr, A.D. Mol. Phys., 2, 123-8 (1959).
115. Gold, H.S.; Rechsteiner, C.E. & Buck, R.P. Anal. Chem., 48(11), 1540-6 (1976).
116. Huheey, J.E. "Inorganic Chemistry", Haper International Edition, New York (1978).
117. Straub, D.K.; Drago, R.S. & Donoghue, J.T. Inorg. Chem., 1, 848-52 (1962).
118. de Oliveira, D. & Lakatos Osorio, V.K. Resumos da 36^a Reunião Anual da SBPC, São Paulo, SP. Cienc. Cult., 36 (7 supl.), 455 (1984).
119. de Oliveira, D. & Lakatos Osorio, V.K. Resumos da 37^a Reunião Anual da SBPC, Belo Horizonte, MG (no prelo).
120. de Oliveira, D. & Lakatos Osorio, V.K. Resumos do 5º Encontro Regional de Química, Araraquara, SP, p. 37 (1983).
121. de Oliveira, D. & Lakatos Osorio, V.K. Anais do II Simpósio Nacional de Química Inorgânica, p. 81-2 (1984).
122. de Oliveira, D. & Lakatos Osorio, V.K. Resumos do XVI Congresso Latino-Americano de Química, p. 345 (1984).

Pág.	Parag.	Linha	Incluir
Índice		III.4. Espectro vibracional	pág. 51

		Onde se lê	Leia-se
Abreviações		$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OS} \quad \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2$	$\text{OS} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2$
3		11	haleto, e $[\text{M}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{B}\phi_4)_2$
17		9	$[\text{Ni}(\text{Me}_6\text{tren})\text{Cl}]^+$, onde $\text{Me}_6\text{tren} = \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$
28		3	foi igual a 72%
66	tab.10		vibrações da camada
68	tab.11		vibrações da camada
73		6 e 7	é de 120 cm^{-1} para o biden- tado
73	1	1	950 a 1050 cm^{-1}
78	1	8	415 cm^{-1}
84	4	2	de vibração
89	tab. 15		dien= dietilenotetramina
89	tab. 15		da tetramina cíclica
93			$\chi_{\text{TIP}} = \frac{8 \text{ N } \beta^2}{10 \text{ Dq}}, \text{ onde}$
94	tab.17	10	4227 93
115	2	5 e 6	relação metal/sulfóxido
119	2	4	R = Me_2SO , $\text{Me}_2\text{SO-d}_6$
			$\chi_{\text{TIP}} = \frac{8 \text{ N } \beta^2}{10 \text{ Dq}}, \text{ onde}$
			$\text{N } \beta^2 = 0,261 \text{ cm}^{-1}$
			4313 179
			relação sulfóxido/metá
			R = Me, Me-d ₃

ERRATA

Pág. 37 tab. 6

leia-se

% Ni

teórico observado

8,08 8,0₈

8,08 8,0₈

8,08 8,2₉

5,52 5,5₅

4,77 4,9₀

4,77 4,7₃

9,01 9,1₀

11,85 11,6₀

14,08 14,0₇

13,49 13,6₅

13,01 13,0₀

8,77 8,7₅

11,58 11,4₅

8,77 9,0₀

11,58 11,7₂

16,13 16,0₀