

UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DOS FOSFINÓXIDOS.

Antonio Carlos Massabni
Departamento de Química

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Araraquara.

SUMMARY

The work consists in a review, until 1973, of the main papers in the field of the Coordination Chemistry of Phosphine oxides with metals. Special attention is given for the first row transition metals, mainly in the part concerning the structure of the complexes. Changes of the P-O bond vibration frequency in the formation of the complexes, effects of the radicals bonded to the phosphoryl group, stoichiometry and methods of synthesis of the complexes, are compared. Other ligands like arsine oxides, phosphines, phosphine sulphides and amine oxides, are cited for comparison purposes.

SUMÁRIO

O trabalho consiste numa revisão bibliográfica, até o ano de 1973, das principais publicações no campo da Química de Coordenação de Fosfinóxidos com metais. Especial atenção é dada a metais da primeira série de transição, principalmente na parte referente à estrutura dos complexos. São feitas também comparações da alteração da frequência de vibração da ligação P-O na formação de complexos, efeitos dos radicais ligados à fosforila, estequiometria e métodos de preparação dos complexos. Outros ligantes, como arsinoxidos, fosfinas, sulfetos de fosfinas e aminaóxidos, são também citados para fins comparativos.

Inicialmente deve-se ressaltar que neste trabalho procurou-se abordar, cronologicamente, até 1973, os trabalhos publicados no campo de compostos de coordenação de fosfinóxidos com metais. Especial aten-

ção foi dada a metais da primeira série de transição. Eventualmente são citadas publicações de arsenióxidos com metais ou de fosfinóxidos com não metais, bem como de aminofosfinóxidos ou de oxi-haletos de fósforo, tendo em vista a parte comparativa. As fórmulas dos compostos relatados são apresentadas conforme elas aparecem nos trabalhos de onde foram extraídas.

Os complexos metálicos envolvendo fosfinóxidos estão entre os primeiros complexos de oxiligantes monodentados conhecidos.

Em 1861 HOFFMAN (1) preparou um composto de TEPO e ZnI_2 , o $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{TEPO}$, e um ano depois PEBAL (2) preparou o complexo $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{TEPO}$.

O primeiro composto de TBPO e Co(II) descrito na literatura foi preparado em 1880 por FLEISSNER (3), de fórmula $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{TBPO}$.

Em 1906 PICKARD e KENYON (4) relataram a preparação de vários compostos de fosfinóxidos terciários com ácidos e sais metálicos. Os compostos com os sais metálicos preparados foram os seguintes: $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{TMPO}$, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{TEPO}$, $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{TFPO}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{TFPO}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{TFPO}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{TFPO}$ e $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{TEPO}$. Com o TBPO prepararam eles um composto com o reagente de Grignard, o $\text{CH}_3\text{MgI} \cdot 2\text{TBPO}$.

Compostos de coordenação que envolviam fosfinóxidos voltaram a ser estudados a partir de 1951, quando BURG e MCKEE (5) prepararam compostos de adição de TMPO com BF_3 , SO_2 e SO_3 . Comparando os compostos assim obtidos e os análogos com o TMNO , já conhecidos (6, 7, 8, 9), verificaram que o TMPO é um forte doador de elétrons, porém mais fraco do que o TMNO . O estudo foi feito através de isotermas pressão x composição.

Em 1953 WITTIG e GEISSLER (10) relataram a preparação do composto $\text{LiBr} \cdot \text{TFPO}$, que envolve um metal alcalino.

Em 1958 SHELDON e TYREE (11) estudaram os seguintes compostos: $(\text{POCl}_3)_2 \cdot \text{TiCl}_4$, $(\text{POCl}_3)_2 \cdot \text{TiCl}_4 \cdot (\text{POCl}_3)_2 \cdot \text{SnCl}_4$, $(\text{POBr}_3)_2 \cdot \text{TiBr}_4$, $(\text{POBr}_3)_2 \cdot \text{FeBr}_2$, $(\text{TFPO})_2 \cdot \text{SnCl}_4$, $(\text{TFPO})_2 \cdot \text{SnBr}_4$, $(\text{TFPO})_2 \cdot \text{FeBr}_2$. Nesse trabalho verificaram que a ligação se dá através do grupo fosforila e determinaram o deslocamento provocado na frequência de estiramento da ligação P-O devido à coordenação. Para os compostos de TFPO o deslocamento era da ordem de 50 cm^{-1} e para os de POX_3 de 90 cm^{-1} .

Nesse mesmo ano BURGER (12) trabalhando na extração de U e Pu por compostos orgânicos de fósforo, inclusive fosfinóxidos, isolou dois compostos cristalinos de TBuPO e de TFPO com $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

Ainda em 1958 foram preparados por ISSLEIB e colaboradores (13) compostos do tipo $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} = \text{TEPO}$, TFPO ou TchPO). Os autores sugeriram uma configuração transplanar para esses complexos baseados em medidas do momento dipolar em benzeno. Nesse trabalho foram também preparados complexos neutros, com os mesmos ligantes, do tipo $[\text{CrL}_3(\text{NCS})_3]$.

A partir de 1958 iniciou-se um estudo sistemático de caracterização e de propriedades de compostos metálicos de fosfinóxidos, aparecendo, então, na literatura um grande número de publicações não só de complexos de fosfinóxidos, mas também de sulfetos e selenetos de fosfinas com metais (14, 15 e 16).

Em 1959 COTTON e colaboradores (17) relataram a preparação e o estudo de novos complexos de TFPO com percloratos de metais da primeira série de transição. Através de medidas de susceptibilidade magnética e de espectros de absorção concluíram que os compostos de fórmula geral $[(\text{TFPO})_4\text{M}] (\text{ClO}_4)_2$ ou 3 deviam ser tetraédricos, com $\text{M} = \text{Co(II)}$, Ni(II) , Zn(II) ou Fe(III) . Nesse trabalho relataram ainda a preparação do complexo de perclorato de Co(II) com TDMAFPO , análogo ao complexo com TFPO , ambos de cor azul.

Após esse trabalho introdutório, COTTON e colaboradores iniciaram um estudo sistemático de complexos que tinham como ligante principalmente o TFPO e como metais os da primeira série de transição.

Assim, em 1960, estudaram várias propriedades do complexo de Ni (18), o $[(\text{TFPO})_4\text{Ni}] (\text{ClO}_4)_2$, preparado anteriormente, no sentido de esclarecer sua estrutura. Baseados em medidas de momento magnético, espectros de absorção eletrônicos e diagramas de raios-X, sugeriram para o composto uma configuração intermediária entre a tetraédrica e a quadrada plana, uma vez que havia evidências que poderiam confirmar uma ou outra configuração.

Os complexos de TFPO com percloratos de Co(II) , Zn(II) e Fe(III) e o complexo de perclorato de Co(II) com TDMAFPO relatados anteriormente (17) e mais os análogos de Mn(II) e Cu(II) foram objeto de um estudo mais completo no trabalho seguinte (19) a fim de se esclarecerem suas estruturas. Para os complexos de Co(II) , esses autores observaram que só o momento magnético já era indicativo de uma configuração tetraédrica, baseados num trabalho anterior de HOLM e COTTON (20) com íons $[\text{CoX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) e $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^-$. O espectro eletrônico reforçou esta evidência. Através de diagramas de pó de raios-X concluíram que os complexos análogos de Co(II) e de Zn(II) eram isomorfos. Observaram ainda que o com-

plexo de Fe(III) poderia ser tetraédrico e o de Mn(II) seria provavelmente tetraédrico, comparando com o complexo análogo de Ni(II). Já o complexo com Cu(II) apresentou fortes evidências para uma estrutura planar.

Continuando os trabalhos nesse campo, COTTON e colaboradores (21), ainda em 1960, estudaram o efeito provocado pela complexação na frequência de estiramento da ligação P-O através de espectrofotometria no infravermelho. Para esse estudo utilizaram os complexos de TFPO com os percloratos metálicos por eles preparados, os de TFPO e TMPO descritos por PICKARD e KENYON (4) e mais três ainda não conhecidos: o $(\text{TFPO})_2 \cdot \text{CoBr}_2$, o $(\text{TFPO})_2 \cdot \text{CoI}_2$ e o $(\text{TMPO})_2 \cdot \text{CoCl}_2$. Baseados nos trabalhos de SHELDON e TYREE (11), HALMAN e PINKAS (22) e DAASCH e SMITH (23, 24) verificaram que a frequência de estiramento da ligação P-O no TFPO ocorria a 1195 cm^{-1} e no TMPO a 1174 cm^{-1} e mediram o deslocamento da frequência P-O devido à complexação, confirmando assim que a ligação entre o metal e o fosfinóxido se dá através do oxigênio do P-O.

Nesses primeiros complexos, estudados por COTTON e colaboradores, os metais eram tetracoordenados, com quatro moléculas do fosfinóxido coordenadas, uma vez que o íon perclorato teria fracas propriedades doadoras e, portanto, não deveria entrar na esfera de coordenação dos complexos. O íon nitrato, também considerado doador fraco, não deveria ser coordenado, segundo os autores.

Na publicação seguinte, BANNISTER e COTTON (25) mostram que isso não ocorria, pois, nos complexos preparados, $\text{Co}(\text{TFPO})_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{TFPO})_2(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Zn}(\text{TFPO})_2(\text{NO}_3)_2$ os íons nitrato também estavam coordenados ao metal. A coordenação do nitrato foi demonstrada por medidas de condutância em nitrometano e nitrobenzeno e também por espectrofotometria no infravermelho e por determinação da massa molecular por crioscopia em nitrobenzeno. Além da coordenação do nitrato, os autores obtiveram ainda uma série de evidências, no sentido de elucidar a configuração dos complexos.

Ainda em 1960, COTTON e colaboradores relataram a preparação e propriedades de complexos de TFPO com Ni(II) do tipo $(\text{TFPO})_2 \cdot \text{NiX}_2$ onde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I (26).

Paralelamente ao estudo de complexos de fosfinóxidos, COTTON e colaboradores, ainda em 1960, começaram a desenvolver o estudo de complexos de TFAsO com Ni(II) (27) com a finalidade de compará-los com os análogos de TFPO. As tentativas de preparação de complexos do mesmo tipo com o TFSbO não foram bem sucedidas, devido provavelmente à sua estrutura polimérica, conforme observação dos

próprios autores. A possibilidade de existência do polímero de TFSbO foi também discutida mais recentemente (28).

Complexos de arsinóxidos com metais já eram conhecidos desde 1899, quando PARTHEIL e colaboradores (29) prepararam o $\text{TPAsO} \cdot 2\text{HgCl}_2$. Em 1941, NYHOLM (30) preparou complexos do tipo $\text{Cu}(\text{TFAsO})_4 \cdot \text{X}_2$ e em 1959, GOODWIN e LIONS (31) estudaram dois quelatos de α -picolildimetilarsinóxido com perclorato de Cu(I) e de Cu(II).

É preciso salientar que, além dos trabalhos de COTTON e colaboradores, apareceram na literatura, em 1959 e 1960, outras publicações de compostos de fosfinóxidos com vários elementos, como por exemplo os compostos de VCl_3 com TEPO, TFPO, TPPO e TcHPO (32), os compostos dos carbonilos de Mo e W com TFPO e TEPO do tipo $\text{M}(\text{CO})_3 \cdot \text{L}_3$ (33), compostos resultantes da interação do TFPO com $\text{Fe}(\text{CO})_5$ do tipo $[\text{Fe}(\text{TFPO})_2]^{++} [\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^-$ (34) e os complexos tetraédricos de Co(II) e Ni(II) com TEPO, TcHPO e TFPO do tipo $[\text{CoL}_4][\text{ClO}_4]_2$ (35).

Antes da publicação do trabalho de COTTON e colaboradores sobre TFAsO e Ni(II) (27), PHILLIPS e TYREE (36) estudaram as propriedades doadoras de TFAsO com vários metais, inclusive alguns de Ni(II), estes também estudados por COTTON e colaboradores. O trabalho de PHILLIPS e TYREE, publicado em 1961, relata a preparação e propriedades dos seguintes compostos: $\text{CrCl}_3 \cdot 4(\text{TFAsO})$, $\text{CrCl}_2(\text{ClO}_4) \cdot 4(\text{TFAsO})$, $\text{Mn}(\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{TFAsO}))$, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4(\text{TFAsO})$, $\text{FeCl}_3 \cdot 2(\text{TFAsO})$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4(\text{TFAsO})$, $\text{CoCl}_2 \cdot 2(\text{TFAsO})$, $\dots \dots \dots \text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4(\text{TFAsO})$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4(\text{TFAsO})$, $\text{NiCl}_2 \cdot 2(\text{TFAsO})$, $\dots \dots \dots \text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4(\text{TFAsO})$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{TFAsO})$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4(\text{TFAsO})$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2(\text{TFAsO})$, $\text{HgCl}_2 \cdot (\text{TFAsO})$, $\text{Sn}(\text{Cl}_4 \cdot 2(\text{TFAsO}))$, $\dots \dots \dots \text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{TFAsO})$, $\text{SbCl}_3 \cdot 2(\text{TFAsO})$ e $\text{SbCl}_3(\text{TFAsO})$. Nesse trabalho foram determinados os deslocamentos da frequência de estiramento da ligação As-O devido à complexação, sendo que esses deslocamentos eram em geral menores do que nos complexos de TFPO análogos conhecidos.

O complexo de TFPO com tiocianato de Co(II), o $[\text{Co}(\text{TFPO})_2(\text{NCS})_2]$, foi preparado em 1961 por COTTON e colaboradores (37) e suas propriedades magnéticas e espectroscópicas foram estudadas juntamente com o composto correspondente da TFP. Os resultados obtidos nesse trabalho, que é o último de uma série de títulos "Magnetic Studies of High-spin Cobaltous Compounds", foram comparados com os resultados anteriores (20, 28, 39, 40 e 41). Assim, verificou-se que o complexo $[\text{Co}(\text{TFPO})_2(\text{SCN})_2]$ era tetraédrico, que os grupos SCN estavam ligados ao Co através do S e que o tiocianato com S-ligado estava situado na série espectroquímica entre o

cloro e o brometo, enquanto no complexo com TFPO o tiocianato estava coordenado ao Co através do N e situado na série espectroquímica antes do cloro.

Três trabalhos foram publicados por COTTON e colaboradores, ainda em 1961, tendo sido estudados complexos de fosfinóxidos e arsinóxidos com Cu(II) (42), Mn(II) (43) e Ni(II) (44). Os compostos de Cu(II) estudados foram os seguintes: $[\text{Cu}(\text{TFPO})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{TFPO})_2\text{Br}_2]$, os análogos com TFAsO , $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{THMPO}$, e o $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{TFPO}$ descrito como um provável dímero com ponte de carboxilato. Com o Mn(II) os compostos estudados foram os de fórmula geral $\text{Mn}(\text{TFPO})_2\text{X}_2$ com $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ou NO_3 e os arsinóxidos análogos, sendo que o complexo de iodeto não foi obtido. Verificou-se que alguns desses compostos eram fluorescentes e que nos compostos de TFAsO com cloro e brometo, o deslocamento da frequência de estiramento da ligação As-O era positivo, fato que causou surpresa aos autores, uma vez que os deslocamentos tanto do P-O como do As-O devido à formação de complexos são em geral, para regiões de menor energia. No caso do Ni(II), através dos espectros eletrônicos de alguns complexos tetraédricos desse metal, quais sejam $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{NiBr}_4]^{2-}$, $[\text{NiL}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{TFPO})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{TFPO})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Ni}(\text{TFPO})_2\text{Cl}_2]$ e $[\text{Ni}(\text{TFAsO})_2\text{Br}_2]$, foram determinados os parâmetros de estrutura eletrônica.

As estruturas eletrônicas de alguns complexos tetraédricos de Co(II), $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{CoL}_4]^{2-}$ e $[\text{Co}(\text{TFPO})_2]^{2+}$ entre outros foram estudadas pelos mesmos pesquisadores ainda em 1961 (45).

Durante os anos de 1960 e 1961, foram estudados ainda outros compostos de fosfinóxidos, arsinóxidos e de oxihaletos de fósforo. BRANDEN e LINDQVIST (46) determinaram a estrutura cristalina do $\text{TiCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$, preparado anteriormente por SHELDON e TYREE (11), e verificaram tratar-se de um dímero com ponte de halogênio; HIEBER e colaboradores (47) obtiveram um complexo catiônico de TFPO com V^{+2} por interação do ligante com $\text{V}(\text{CO})_6$, de fórmula $[\text{V}(\text{TFPO})_4 \cdot \text{V}(\text{CO})_6]$, estabelecida a partir de medidas magnéticas e de condutância, e SHELDON (48) estudou alguns complexos de TFPO e CoL_2 , o $[\text{Co}(\text{TFAsO})_2\text{I}_2]$ e o $[\text{Co}(\text{TFAsO})_2\text{L}_2]$ (verde e CoL_2 , o $[\text{Co}(\text{TFAsO})_2]$ (moleculares), $\text{H}_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]$, 4TFPO e $\text{H}_2[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6)] \cdot 4\text{TFAsO}$ (iônicos).

Em 1962, HORNER e TYREE (49) relataram a preparação e estudo comparativo de vários complexos que envolviam TFPO, TFAsO , PNO e DMSO com MoOCl_3 e MoO_2Cl_2 , na proporção 2:1, sendo que o complexo de MoOCl_3 e TFAsO tem acetona coordenada.

Novos complexos de TFAs e TFAsO com Co(II) foram preparados e caracterizados por COTTON e colaboradores em 1962 (50) e comparados com os análogos estudados por PHILLIPS e TYREE (36). É interessante observar que foram obtidos dois complexos de TFAsO e CoL_2 , o $[\text{Co}(\text{TFAsO})_4\text{I}_2]$ (azul e iônico) e o $[\text{Co}(\text{TFAsO})_2\text{L}_2]$ (verde e neutro), sendo que o primeiro parecia ser, de acordo com os autores, uma forma meta-estável em relação ao segundo. Tentativas de obtenção do composto análogo com quatro moléculas de TFPO não deram resultados, devido provavelmente, como afirmam os autores à baixa solubilidade dos complexos de arsinóxidos em relação aos de fosfinóxidos análogos.

DONOGHUE e DRAGO iniciaram em 1962 o estudo de compostos com HMPA como ligante. No primeiro trabalho (51) foram preparados e estudados compostos de HMPA e percloratos de Co(II), Ni(II) e Zn(II), de fórmula $[\text{M}(\text{HMPA})_4]^{+2}$ (ClO_4)₂. Na síntese desses compostos tetraédricos utilizaram eles o 2,2-dimetoxipropano, como agente desidratante e também como solvente. Nesse trabalho, além de outras propriedades, foram determinados os parâmetros de campo cristalino usando-se as relações de TANABE e SUGANO (52).

Nos trabalhos seguintes foram estudados compostos de HMPA com haletos e nitratos de Co(II) e Ni(II), tiocianato de Co(II) e nitrato de Cu(II), contendo todos proporção 2:1 do ligante para o metal (53), e compostos do tipo $[\text{M}(\text{OMPA})_4]^{+2}$ ou $+3$ com $\text{M} = \text{Mg}(\text{II}), \text{Ca}(\text{II}), \text{Ba}(\text{II}), \text{Al}(\text{III}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{II})$ além de outros do tipo $[\text{M}(\text{HMPA})_6]^{+3}$ com $\text{M} = \text{Fe}(\text{III})$ e $\text{Cr}(\text{III})$, e mais os de Pb(II) e Ag(I) de fórmulas $[\text{Pb}(\text{HMPA})_3] (\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Ag}(\text{HMPA})\text{ClO}_4]$ e $[\text{Ag}(\text{HMPA})_2]\text{ClO}_4$ (54). Com base em medidas magnéticas e espectroscópicas, os autores concluíram que os complexos $[\text{M}(\text{HMPA})_4]^{+2}$ ou $+3$ eram tetraédricos, sendo que o complexo com Cu(II) apresentava evidências de configuração tetraédrica. Os complexos de Pb(II) e Ag(I) não foram caracterizados e os de Fe(III) e Cr(III) eram octaédricos.

Em 1963 COTTON e colaboradores (55) relataram a preparação e propriedades dos complexos de TMPO, TFPO e TFAsO com nitratos de Co(II) e Zn(II), que continham ligante e metal na proporção 2:1.

Visando o esclarecimento da coordenação do íon nitrato, COTTON e SODERBERG (56) determinaram por difração de raios-X a estrutura cristalina do $[\text{Co}(\text{TMPO})_2(\text{NO}_3)_2]$, uma vez que os dados magnéticos e espectroscópicos sugeriam o Co(II) tetraédrico. Verificaram entretanto, que o Co(II) era hexacoordenado, que os grupos NO_3 eram bidentados e havia um arranjo muito irregular dos átomos ligados. A simetria era aproximadamente C_2 .

FRAZER, GERRARD e TWAITS (57) prepararam vários compostos de TFPO com haletos de elementos de não-transição e também com cloretos de Fe(II), Fe(III) e Cr(III) com a finalidade de estudar o deslocamento da frequência, $\Delta\nu$, do grupo fosforila na formação dos compostos, em função da natureza do receptor. Os compostos preparados em vários solventes e estudados foram os seguintes: TFPO. MgCl₂, 2TFPO. ZnBr₂, 2TFPO. CdCl₂, 2TFPO. CdBr₂, 2TFPO. HgBr₂, 2TFPO. HgI₂, TFPO. BF₃. TFPO. AlCl₃, TFPO. GaCl₃, 2TFPO. InCl₃, 2TFPO. TiCl₃, 2TFPO. SiCl₄, 2TFPO. SnI₄, 2TFPO. SbCl₃, 2TFPO. BiCl₃, 2TFPO. BiBr₃, 2TFPO. BiI₃, TFPO. PCl₅, 2TFPO. FeCl₂, 2TFPO. FeCl₃ e 3TFPO. CrCl₃. Verificaram que o $\Delta\nu$ aumentava na sequência I > Br > Cl para um mesmo metal e que em complexos do tipo TFPO. MCl₃ a ordem crescente de $\Delta\nu$ era: B > > Ga > Al > In. Esses compostos foram comparados, na região do infravermelho, com outros semelhantes já conhecidos: POCl₃. BCl₃, POBr₃. BBr₃, TFPO. BCl₃ (58), SbCl₃. TFPO, SbCl₃. TMPO, SbCl₃. TMPO, SbCl₃. 2TMPO, AsCl₃. TMPO, AsCl₃. TMPO, SeOCl₂. TMPO, HgCl₂. TFPO, HgCl₂. TMPO, 5HgCl₂. 2TMPO, SO₃. TFPO (49), BiCl₃. 2POCl₃ (60) e mais os compostos relatados por SHELDON e TYREE (11) e por COTTON e colaboradores (21), os quais já foram citados, além de outros.

Além dos compostos citados, vários outros foram estudados em 1962 e 1963, como por exemplo: VOCl₂. 2TFPO, VO(ClO₄)₂. 4TFPO (61), Cr(NO)₂(TFPO)₂X₂ onde X = Cl, Br ou I (62), Co(TFPO)₂Cl₂, este último obtido por reação de Co(NO)₂Cl₂ com TFPO (63) e ainda o ReCl₃. 2TFPO (64), além de outros com oxihalatos de fósforo (65, 66 e 67).

Em 1964 foram publicados alguns trabalhos de complexos de fosfinóxidos: GANS e SMITH (68) relataram os métodos de preparação e algumas propriedades dos seguintes complexos de TFPO, TEPO e TMPO com U(IV): UCl₄. 2R₃PO, UO₂Cl₂. 2R₃PO, UO₂Br₂. 2R₃PO e UO₂(NO₃)₂. 2R₃PO, onde R = C₆H₅, C₂H₅ ou CH₃. Verificaram que os deslocamentos da frequência de estiramento do P-O na complexação eram da ordem de 100 cm⁻¹.

MELBY e colaboradores (69) relataram síntese e fluorescência de vários complexos de lantanídeos trivalentes e, entre eles, o composto cristalino de TFPO com Eu(III): o (TFPO)₃. EuCl₃, que é, provavelmente, o primeiro complexo de fosfinóxidos com elementos lantanídicos descrito na literatura. JOESTEN e NYKERK (70) prepararam e caracterizaram complexos de OMPA com Co(ClO₄)₂, Ni(ClO₄)₂, Zn(C₂O₄)₂, CoCl₃, FeCl₃ e CuCl₂. Os complexos com Co(II) tinham fórmulas [Co(OMPA)₃] (ClO₄)₂ e [Co(OMPA)₃] [CoCl₄].

Nesse ano foram ainda estudados alguns complexos de fosfinóxidos com carbonilos de Mo e W (71).

Dentre os compostos de fosfinóxidos relatados em publicações de 1965, destacam-se: compostos do tipo MOCl₃. 2TFPO (M = Nb ou Ta) (72), complexos de UCl₅ com TFPO e TOPO de fórmula UCl₅. TFPO e UCl₅. TOPO, preparados a partir do CsUCl₆ (73), e compostos de fórmula geral R₃PO. AlR₃ (R = CH₃ ou C₂H₅). É interessante notar que, no caso dos complexos com UCl₅, o $\Delta\nu$ do estiramento de ligação P-O é de 220 cm⁻¹, no caso do TFPO, e 160 cm⁻¹ no caso do TOPO, deslocamentos relativamente grandes em relação a outros compostos semelhantes.

Além desses trabalhos deve-se destacar o estudo, na região do infravermelho, de alguns complexos de arsinoxidos com haletos dos metais da primeira série de transição, que foram comparados com os de fosfinóxidos análogos (75), e o estudo de espectros na região do infravermelho próximo de vários complexos pseudotetraédricos de Co(II) e Ni(II) com alguns ligantes, incluindo o TFPO (76).

Nesse mesmo ano foi relatada a síntese e determinação de estrutura por raios-X do complexo [Co(DFMASO)₄ ClO₄]ClO₄ (77,78). Esse complexo, que tem o Co(II) com número de coordenação 5, é uma pirâmide quadrada com ClO₄ no vértice.

Novos complexos de OMPA com metais de não-transição foram preparados e estudados em 1965, por POPP e JOESTEN (79). Foram utilizados sais de Li, Na, Mg, Ca, Ba, Al, Cd, Pb além de compostos de Sb.

Em 1966 BROWN e colaboradores (80), estudaram alguns complexos de fosfinóxidos com pentacloreto de Pa, Nb e Ta de fórmulas gerais MCl₅. R₃PO, com M = Pa, Nb ou Ta e R = C₆H₅ ou N(CH₃)₂, e MCl₅. R₂R'PO com M = Pa ou Ta e R = C₆H₅ e R' = C₆H₅CH₂. Foi estudado também o composto NbOCl₃. 2TFPO. Os deslocamentos da frequência de estiramento do P-O nesses complexos, com exceção do último, eram da ordem de 200 cm⁻¹.

Ainda em 1966, HART e NEWBERY (81) relataram métodos de preparação e estudos no infravermelho longo de vários complexos do tipo UO₂X₂(TFPO)₂ e VO₂X₂(TFAsO)₂, onde X = NO₃, Cl ou NCS. POTTS e ALLRED, (82) estudaram os complexos de Hg(II): Hg₂(TFPO)₄ (ClO₄)₂ e Hg₂SiF₆. 5TFPO; DAY e VENANZI (83) caracterizaram por espectros eletrônicos e medidas magnéticas os complexos de U(IV): [UCl₆]²⁻, [UCl₄Br₂]²⁻, [UBr₆]²⁻, [UCl₄(TFPO)₂] e [UBr₄(TFPO)₂], e JOESTEN e FORBES (84) prepararam e caracterizaram outros complexos de OMPA com Cu(II), Fe(III), Ag(I) e Hg(II). No ano seguinte JOESTEN (85) estudou complexos desse mesmo ligante com MoOCl₃, VO₂⁺² e Th⁺⁴.

Em 1967 novos complexos de fosfinóxidos foram estudados. BRISDON (86) preparou e caracterizou complexos de W(IV) com vários ligantes, inclusive com TFPO e HMPA do tipo $WO_2Cl_2 \cdot 2L$ e $WOCl_3 \cdot 3L$ onde $L = TFPO$ ou HMPA.

BERTRAND (87), tentando recrystalizar, em metilisobutilcetona, o complexo amarelo $CuCl_2 \cdot 2TFPO$, obtido por COTTON e colaboradores (42) obteve o composto alaranjado de fórmula $Cu_4OCl_6(TFPO)_4$; determinou sua estrutura por difração de raios-X e verificou tratar-se de uma bipirâmide trigonal distorcida. A preparação do composto foi feita também a partir de $CuCl_2$, CuO e TFPO. É interessante notar que no complexo estudado o oxigênio funciona como centro de coordenação.

COUSINS e HART (88) relataram métodos de preparação, propriedades, reações, estudos de espectros no infravermelho longínquo e prováveis estruturas de complexos de TFPO com nitratos de lantanídeos e de ítrio. Os complexos, preparados em solventes como etanol e acetona, tinham fórmulas: $M(NO_3)_2L_2 \cdot EtOH$, $M(NO_3)_3L_3$, $M(NO_3)_3L_3(CH_3)_2CO$, $M(NO_3)_3L_4 \cdot EtOH$ e $[M(NO_3)_2L_4] NO_3$ com $L = TFPO$ e $M = Lantanídeo$ ou Y .

Complexos de TFPO e também de cloratos de trifenilfosfônio com oxiclaretos de Zr, Th, U, V e W, foram também estudados em 1967 (89), bem como compostos 1:1 de TMPO, TMNO e DMSO com $Al(CH_3)_3$, $Ga(CH_3)_3$ e $In(CH_3)_3$ (90). Através de NMR, infravermelho e Raman foi estabelecida a seguinte ordem de capacidade eletrônica: $TMNO > TMPO > DMSO > eter$.

Em 1968, BRODIE, HUNTER, RODLEY e WILKINS (91) estudaram vários complexos de TMPO, TMPS e TFAsS com Co(II) de fórmulas gerais $[CoL_4](ClO_4)_2$ e $[CoL_2X_2]$, onde $L = TMPO$ ou TMPS e $X = Cl, Br$ ou I . Com o TFAsS foram preparados os complexos: $[Co(TFAsS)_4](ClO_4)_2$ e $Co(TFAsS)_2Br_2$. Verificou-se ainda que o TFPS não forma complexos com Co(II). As propriedades magnéticas e os espectros dos complexos foram comparados com os de complexos análogos de TMAAsS sintetizados anteriormente pelos mesmos autores (92). Os complexos foram estudados detalhadamente na região 600-200 cm^{-1} , tendo sido feitas atribuições de frequências às vibrações metal-ligante, isto é, Co-S, Co-O e Co-X.

Os autores concluíram ainda que os complexos de TMPO, TMPS e TFAsS eram isoestruturais, que os complexos com TMPS apresentavam maior valor de β e força do oscilador do que os de TMPO e TMAAsO análogos, que o TMAAsO apresentava maior Δ do que o TMPS e TMPO, e que o TMPO era uma base mais fraca que o TMAAsO.

Em outro trabalho dos mesmos autores (93), foram estudados os espectros no infravermelho dos complexos de TMPO descritos acima, além de outros com haletos de Zn(II), Sn(IV), Ge(IV) e Zr(IV) na região de 1200-200 cm^{-1} e comparados com os de TMNO análogos. Os autores verificaram que as frequências $\nu(M-O)$ eram maiores nos complexos de TMNO e concluíram que o TMNO é um doador de elétrons mais forte que o TMPO. Novos complexos de alto spin, pentacoordenados, do tipo $[ML_5]^{+2}$ e $[ML_4(ClO_4)]^+$ com $L = TMPO$ e TMAAsO e M um metal da primeira série de transição, foram preparados e caracterizados pelos mesmos autores em 1968 (94). Baseados no espectro eletrônico os autores concluíram que os complexos tinham uma estrutura de pirâmide quadrada.

Nesse mesmo ano SCHÄFER e UHLIG (95) prepararam e estudaram complexos de Co(II) e Ni(II) com um novo ligante, o PiMDFPO, de fórmula geral ML_2X_2 , onde L é o fosfinóxido, $M = Co(II)$ ou Ni(II) e $X = NCS, Cl$ ou I .

Continuando os trabalhos no campo de complexos de TFPO com elementos lantanídicos e de ítrio, COUSINS e HART (96) relataram, em 1968, a preparação, estudo do espectro infravermelho, equilíbrios em solução e discussão de prováveis estruturas de complexos do tipo $MCl_3(TFPO)_3$, $MCl_3(TFPO)_4$, $M(NCS)_3(TFPO)_3$, $M(NCS)_3(TFPO)_4$ e $M(NCS)_3(TFAsO)_3$.

Ainda em 1968, HANDS e MERCER (97) prepararam vários complexos de TFPO com sais de Li^+ , Na^+ e Ag^+ . Os complexos com Li^+ e Na^+ de fórmula geral $MX \cdot 5TFPO$ ou $MX \cdot TFPO$ com $M = Li^+$ ou Na^+ e $X = I, NO_3, BF_4, BrO_3, ClO_4, ReO_4, PF_6$ etc., foram preparados, misturando-se o ligante em acetona fervente com uma solução aquosa saturada do sal do metal alcalino. Não formaram complexos com o TFPO vários sais de Li^+ e Na^+ , como por exemplo, $LiCl, LiF, LiIO_3, NaCl, NaBr, NaNO_3, NaBF_4$ etc., e nem os sais de K^+ , Cs^+ ou Rb^+ . Com o Ag^+ foram preparados os complexos $AgClO_4 \cdot 5TFPO$, $AgBF_4 \cdot 5TFPO$, $AgPF_6 \cdot 5TFPO$, $AgSbF_6 \cdot 4TFPO$ e $AgNO_3 \cdot TFPO$. Foi também determinada a estrutura do $Li \cdot 5TFPO$ que possui o Li^+ coordenado num tetraedro com uma molécula de TFPO fora da esfera de coordenação. Alguns compostos de Li^+ com TFPO já eram conhecidos de trabalhos anteriores, como por exemplo, o $Li \cdot 4TFPO$ (98) e o $Li \cdot AuCl_4 \cdot 4TFPO$ (99).

Complexos de Th(IV) com vários elétrons-doadores, inclusive TFPO, foram também preparados e estudados em 1968 (100). DEACON e GREEN (101) nesse mesmo ano estudaram o espectro infravermelho do TFPO e de cinco complexos com esse ligante.

Um ligante interessante utilizado por DONOGHUE e colaboradores (102), em 1969, é o TMrPO, semelhante à HMPA quanto à basicidade e ao TFPO quanto aos efeitos estéricos. Com esse ligante foram preparados compostos do tipo MX_3L_2 onde $M = Co(II)$ ou $Ni(II)$ e $X = Cl, Br, I, NCS$ ou NO_3 . Esses complexos, preparados em etanol anidro, foram precipitados por adição de éter de petróleo, filtrados e secos em atmosfera de N_2 . Através de medidas magnéticas, de condutância e do espectro no infravermelho concluiu-se que os complexos de $Co(II)$ eram tetraédricos sendo que no complexo com nitrato, o grupo NO_3 é bidentado, o que daria número de coordenação 6 ao $Co(II)$. Os complexos de cloreto, brometo e iodeto de $Ni(II)$ foram obtidos em duas formas sólidas, uma diamagnética e outra paramagnética, que continha $Ni(II)$ planar e tetraédrico respectivamente. O complexo de tiocianato de $Ni(II)$ era planar e não foram definidas as configurações dos complexos de nitrato tanto de $Ni(II)$ como de $Co(II)$.

KARAYANNIS e colaboradores (103) prepararam um complexo tetraédrico de $Ni(II)$ com o TBuPO, de fórmula $[Ni(TBuPO)_4](ClO_4)_2$, usando como solvente e agente desidratante o trietilortoforato. As propriedades deste complexo higroscópico foram comparadas com as dos análogos de HMPA e TMNO.

SHEKA, ABLOVA e YATSIMIRSKII (104) estudaram, em 1969, a influência dos substituintes nas propriedades complexantes de vários fosfinóxidos. Estudaram espectrofotometricamente sistemas de fosfinóxidos com $CoCl_2$ em solução de acetona e de tetrahidrofuranos. Verificaram que o efeito hipercromico depende do meio no qual o sistema é estudado e que as absorvidades molares dos complexos $CoCl_2 \cdot (R_3PO)_2$ mostravam uma correlação linear com a soma das eletronegatividades ou constantes σ^* Taft dos substituintes na molécula do ligante R_3PO .

No trabalho seguinte YATSIMIRSKII e colaboradores (105) determinaram as constantes de estabilidade, por espectrofotometria, de dois dos complexos estudados anteriormente, utilizando os mesmos solventes.

Outros trabalhos de complexos de fosfinóxidos foram publicados em 1969, alguns dos quais são relatados a seguir.

PANNATTONI e colaboradores (106) prepararam e estudaram as propriedades de complexos de TFPO e TFAsO com acetato de uranila. Nas preparações foram usadas proporções 1:1 e 1:2 do metal para o ligante, tendo sido obtidos complexos do tipo $UO_2(CH_3COO)_2L_2$ (monômeros, com número de coordenação 6 do U) e $[UO_2(CH_3COO)_2L_2]_2$ (dímero com número de coordenação 7 do U).

Foram feitas medidas de condutância, determinação de massa molecular e espectros no infravermelho dos complexos. Foi determinada, também, a estrutura cristalina do $[UO_2(CH_3COO)_2TFPO]_2$, que é uma bipirâmide pentagonal, sendo que o dímero é formado por dois monômeros com ponte de acetato. Verificou-se ainda que os complexos análogos de TFPO e TFAsO eram isomorfos.

GOFFART e DUYSKAERTS (107) utilizaram o TOPO e o TBuPO na extração de lantanídeos e actinídeos bivalentes na forma de nitratos. Os compostos sólidos tinham sido obtidos anteriormente pelos mesmos autores (108, 109). Relatarem, ainda, métodos de preparação de complexos de TMPO com alguns elementos lantanídicos.

PLYMALE (110) preparou e estudou, por espectrofotometria no visível e infravermelho, dois complexos de $Pu(IV)$ com TFPO e TFAsO, o $Pu(NO_3)_4(TFPO)_2$ e o $Pu(NO_3)_4(TFAsO)_2$.

Alguns complexos de TFPO, TFAsO e também de outros ligantes com $Mn(II)$ foram estudados através de ESR (ressonância de spin eletrônico) (111). Foram determinados os parâmetros de distorção (D e λ) da simetria tetraédrica, nos compostos MnL_2X_2 e discutidos os fatores estéricos que influem em D.

Foram também estudados complexos octaédricos, com pontes, e tetraédricos de $Fe(II)$, $Co(II)$ e $Ni(II)$ e TMASS e TMAso como ligantes, além de outros complexos de TMPO, menos estáveis, com $Ni(II)$ (112). Foram também preparados e caracterizados, em 1969, complexos do tipo ML_4A_2 com $L = TFPO, TFAsO, DFMAso$ ou $DFMPO, A = ClO_4$ ou ReO_4 e $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ou Zn (113), além de outros com HMPA e Sc, Y e lantanídeos, de fórmula geral $[M(HMPA)_6](ClO_4)_3$ (114, 115). DURNLEY e MARIANELLI (116) obtiveram também compostos de lantanídeos e HMPA de fórmula geral $[M(HMPA)_4(OClO_3)_2](ClO_4)$.

Em 1970, KARAYANNIS e colaboradores (117) sintetizaram e caracterizaram complexos de TBuPO com percloratos de vários metais, do tipo $[M(TBuPO)_4(OClO_3)_2](ClO_4)$ com $M = Cr(III), Fe(III)$ ou $Ce(III)$, do tipo $[M(TBuPO)_4]^{2+}$ com $M = Mg(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$ ou $Zn(II)$ e o complexo com $Fe(II), Fe(TBuPO)_4(OClO_3)_2$. Os complexos com $Fe(II), Fe(III), Cr(III)$ e $Ce(III)$ têm perclorato monodentado e os de $Co(II)$ e $Zn(II)$ são tetraédricos. No trabalho são discutidos os efeitos indutivos que influem na estereoquímica dos complexos.

Novos complexos de TLPO com percloratos metálicos foram sintetizados e caracterizados pelos mesmos autores no trabalho seguinte (118). Complexos relatados nesse trabalho:

$[M(TFPO)_4(OCIO_2)_2](ClO_4)$ com $M = Cr(III)$, $Ce(III)$ ou $in(III)$, $[Fe(TFPO)_4](ClO_4)_2$, $[UO_2(TFPO)_4](ClO_4)_2$, $[Ca(TFPO)_4](O_2ClO_2)(ClO_3)$, $[Th(TFPO)_4(O_2ClO_2)](ClO_4)_3$ e $Mg(TFPO)_n(ClO_4)_{2n}$, sendo que este último segundo os autores, é provavelmente um complexo polinuclear, enquanto o de $Cr(III)$ é trinuclear.

PARRIS e LONG (119) isolaram complexos de spin alto de $TBAsO$, do tipo ML_2X_2 , ML_3X_2 e ML_4X_2 ($M = Mn(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$ ou $Zn(II)$ e $X = Cl$, Br , I , NO_3 ou ClO_4). ML_2X_2 representaria os complexos com os haletois, com exceção do CuL_2Br_2 ; ML_3X_2 , os de perclorato e ML_4X_2 , os de nitrato, com exceção do $CuL_2(NO_3)_2$. É interessante notar que os complexos de nitratos são eletrólitos 1:1 com um grupo NO_3 coordenado e três moléculas de $TBAsO$, enquanto todos os complexos análogos de fosfinóxidos e arsinóxidos descritos anteriormente são neutros e contêm dois ligantes. No caso do $Co(II)$ os espectros são consistentes com uma configuração tetraédrica, embora os momentos magnéticos sejam maiores do que os usualmente encontrados para o $Co(II)$. O complexo de $TBAsO$ com $CoCl_2$ não foi obtido no estado sólido. Ainda em 1970, os mesmos autores estudaram complexos de $TBAsO$ com nitratos de lantanídeos (120). Os complexos obtidos, de fórmula geral $ML_3(NO_3)_3$, foram comparados aos análogos de $TFPO$ e $TFAsO$ já conhecidos.

SENEGACNIK e colaboradores (121) relataram a extração de ácido nítrico por solução de $TFPO$, $TBPO$ e $TOPO$ em 1,2-dicloroetano. Através das constantes de hidratação e protonação verificaram que conforme diminua a eletronegatividade do substituinte há um aumento na basicidade do fosfinóxido. Estabeleceram então, a seguinte ordem de basicidade: $TFPO < TBPO < TOPO$.

BROWN e colaboradores estudaram complexos do tipo $UBr_3 \cdot L$ ($L = TFPO$ ou $HMPA$) e prepararam complexos semelhantes com Pa , Nb e Ta (122). Complexos do tipo $MX_4 \cdot 2L$ ($M = Pa$, Np ou Pu , $X = Cl$ ou Br e $L = TFPO$ ou $HMPA$) e o complexo $ThBr_4(TFPO)_3$ foram sintetizados e caracterizados pelos mesmos autores (123).

Espectros de ESR de complexos dos tipos $Mn(TSPO)_4$ e $Mn(TFAsO)_4X_2$ com $X = ClO_4$, NCS ou I (124) e determinação da estrutura cristalina de complexos de $OMPA$ com percloratos de $Mg(II)$, $Co(II)$ e $Cu(II)$ (124) foram também relatados em 1970.

Ainda nesse ano foi determinada a estrutura cristalina do par isomórfico de complexos $UO_2[(C_2H_5)_2NCS_2]_2 \cdot TFPO$ e $UO_2[(C_2H_5)_2NCS_2]_2 \cdot TFAsO$ (126) e preparados novos complexos de cloratos de $V(IV)$ e $Ti(IV)$ com $TFPO$, $TFAsO$, $HMPA$, $OMPA$, além de complexos com ésteres, $(RO)_3PO$ (127).

Em 1971 KARAYANNIS e colaboradores (128) estudaram a coordenação dos percloratos em complexos de fosfinóxidos e arsinóxidos do tipo $ML_4(ClO_4)_n$.

Nesse mesmo ano, LE COZ e GUERCHAIS (129) estudaram complexos do tipo $M(NO_3)_2 \cdot 2HMPA$ com $M = Mn$ ou Zn , análogos aos estudados por DONOGHUE e DRAGO (53) em 1963, com $Co(II)$, $Ni(II)$ e $Cu(II)$, além de outros complexos que envolvem o íon do tipo $M(NO_3)_2 \cdot 2HMPA$ com $M = Mn$, Co , Ni , Cu , Zn ou Cd .

Espectros de EPR (ressonância paramagnética eletrônica) e vibraçionais foram estudados para complexos dos tipos $FeL_4(ClO_4)_3$ e FeL_2X_3 ($L = TFPO$ e $X = Cl$, Br , NO_3 ou NCS , ou $L = TFAsO$ e $X = Cl$, Br ou NO_3) (130). Os autores concluíram que os complexos de percloratos contêm íons $[FeL_4]^{3+}$ planos enquanto os de clorato e brometo possuem a estrutura $trans-[FeL_4X_2]^+$ $[FeX_4]^-$. Os de nitrato e tiocianato parecem ser sistemas monômeros pentacoordenados.

Espectros vibracionais (Raman e infravermelho) de compostos de $SbCl_3$ e $BiCl_3$ com $TFPO$ e $TFAsO$ foram investigados na região de $1700-30\text{ cm}^{-1}$ (131). O complexo $BiCl_3 \cdot 2TFPO$ possui simetria C_{3v} e o $SbCl_3 \cdot 2TFPO$ simetria C_s .

Tentando esclarecer a estrutura dos complexos de percloratos de $Ni(II)$ com $TFPO$ e $TFAsO$, MANI (132) verificou existirem formas isômeras de cores diferentes dos dois complexos.

DE BOLSTER e GROENEVELD (133), em 1971, prepararam e estudaram complexos de vários metais com o $FAPPO$, dos tipos $[ML_4]^{2+}X_2$ ($M = Mg$, Ca , Mn , Fe , Co , Ni , Zn , Cu ou Cd e $X = ClO_4$ ou BF_4) e $MCl_2 \cdot 2L$; no caso do Cd o complexo é o $CdCl_3 \cdot 3(FAPPO)$. DE BOLSTER publicou vários outros trabalhos análogos, parte de sua tese de doutoramento, onde sbo preparados e estudados cerca de 260 complexos de fosfinóxidos e aminofosfinóxidos (134).

Ainda em 1971 foi determinada a estrutura cristalina e molecular do $[Ce(NO_3)_4(TFPO)_2]$ (135) onde o Ce tem número de coordenação 10 e está ligado a quatro grupos NO_3 bidentados e a dois átomos de oxigênio do $TFPO$. É descrito também o composto de Th isoestrutural, o $[Th(NO_3)_4(TFPO)_2]$.

Complexos de $Cr(III)$ do tipo $CrL_3(NCS)_3$ onde $L = TFPO$, quinoléina ou 4 metilpiridina foram também estudados (136) em 1971. Tais complexos hexacoordenados são neutros no estado sólido e possuem o tiocianato coordenado pelo N .

Compostos de $Hg(II)$ do tipo $[Hg_2X_4(R_3PO)_2]$ onde $X = Cl$, Br ou I e $R = p\text{-tolil}$, foram caracterizados por NEGOU e SPACU (137)

A literatura sobre compostos de coordenação de fosfinóxidos, atualmente muito vasta, constituiu o assunto de uma revisão geral, feita em 1971, por KARAYANNIS, MIKULSKI e PYTLEWSKI (138) que abordaram compostos formados não só por fosfinóxidos mas também por sulfitos, selenetos e teluretos de fosfinas bem como por fosfinóxidos e sulfitos de fosfina terciários, amino-substituídos, ésteres etc.

Em 1972, foram preparados e caracterizados complexos estáveis de Mn(III) com óxidos de piridina, de fosfina e de arsina (129) e alguns complexos com o 1,2,5-trifenilfosfol, com o óxido, sulfeto e seleneto (140).

O complexo $[\text{Cu}(\text{TMRPO})_4](\text{BF}_4)_2$ foi sintetizado e estudado por DE BOLSTER, KORTRAM e GROENEVELD (141). Pelo espectro de refletância os autores concluíram que o complexo era tetraédrico.

Nesse mesmo ano, SERRA e colaboradores (142) estudaram complexos de TFPO, TBPO, BDFPO e DBFPO com perclorato de Nd(III).

Ainda nesse ano foram estudados complexos de fosfinóxidos e arsinóxidos bidentados do tipo $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n(\text{O})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ e $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{As}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, sendo $n = 2$ ou 4 , com sais de Ni(II) (143) e MANI e BACCI (144) utilizaram ligantes do mesmo tipo de fórmula geral $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ com $n = 1, 2$ e 3 , sendo que o ligante com $n = 2$ é comum aos dois trabalhos. Como sais metálicos utilizaram os haletos de Co(II) e Ni(II).

Este trabalho constituiu a parte introdutória de minha tese de doutoramento de Título: "Complexos de Fosfinóxidos com Cobalto (II)" defendida a 2 de Dezembro de 1973. Na tese são estudados comparativamente complexos de cloretos, brometos, iodetos, tiocianatos, nitratos e percloratos de Cobalto (II) com BDFPO, DBFPO, TBPO e TFPO.