

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE COMPOSTOS DE  
COORDENAÇÃO DE FOSFINÓXIDOS COM PERCLORATOS  
LANTANÍDICOS

M. L. R. Gibran\* e W. Saffioti

Departamento de Química F. F. C. L. de  
Araraquara

*ABSTRACT*

The initial part of this paper is a brief historical review about the development of the basic knowledge of the coordination compounds. The principal aim is to consider some properties of phosphine oxides with lanthanides perchlorates complexes, mainly those related to the conductance of the complexes solutions and the spectroscopic modifications resulted by the influence of the coordination on the P-O, Cl-O and metal-ligand bond vibrations.

*RESUMO*

A parte inicial deste trabalho é uma breve revisão histórica sobre o desenvolvimento dos conhecimentos básicos sobre compostos de coordenação. O objetivo principal é considerar algumas propriedades de complexos entre fosfinóxidos e percloratos de lantanídeos, particularmente aquelas vinculadas a condutância de complexos em solução e às modificações espectroscópicas que a coordenação provoca nas vibrações das ligações P-O, Cl-O e metal-ligante.

A. INTRODUÇÃO

A preparação, a composição estequiométrica e algumas propriedades de um número considerável de substâncias de constituição inexplícável à luz das hipóteses clássicas sobre valência precedeu de muitos decênios à teoria da coordenação formulada por Werner em 1892 e publicada em 1893 (1). De fato, já em 1798 Tassaert (2) constata

---

\* Este trabalho é um resumo da Introdução da Tese de Doutorado (32) do primeiro sob a orientação do segundo autor

que a adição de amoníaco a uma solução aquosa de cloreto cobaltoso origina após algumas horas de repouso um precipitado alaranjado de  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ . Este se constitui historicamente no primeiro representante de uma série de complexos de cobalto e de outros metais, que recebeu o nome genérico de amoníatos ou amoniacatos em analogia aos vários hidratos salinos conhecidos. A surpreendente estabilidade desse complexo entre dois compostos cujos átomos tinham suas valências então consideradas saturadas despertou interesse induzindo em consequência, a descoberta de numerosos complexos de natureza inorgânica.

Examinando ao redor de 1815, o de há muito conhecido e utilizado azul da Prússia, os químicos nada concluíram sobre a sua composição e passaram a admitir que este complexo de ferro apresenta uma constituição misteriosa (3). O sal verde de Magnus (4), preparado em 1828 sob a forma de agulhas de cor verde intensa e para o qual se atribuiu na época a fórmula  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  é considerado o primeiro complexo bem caracterizado da platina. Cerca de vinte anos depois, Schweitzer descobriu o primeiro solvente inorgânico da celulose, sob a forma de hidróxido de tetramincobre (II).

Aos poucos foi se firmando a idéia fundamentada em uma enorme série de pesquisas que são muitos os "radicais" (íons) metálicos capazes de adicionar moléculas e íons, tanto inorgânicos como orgânicos dando origens a complexos. Para dar apenas alguns exemplos representativos de ligantes pertencentes a mesma classe daqueles por nós estudados, parece-nos interessante por razões históricas mencionar a preparação dos primeiros complexos contendo fosfinóxidos como ligantes:

- a) o complexo  $\text{ZnI}_2 \cdot (\text{TEPO})_2^{**}$ , descoberto por Hofmann em (1861) (5);
- b) o complexo  $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{TEPO})_3$ , preparado no ano seguinte por Pebal (6);
- c) o complexo  $\text{PtCl}_2 \cdot (\text{TBzPO})_3$ , isolado em 1880 por Fleissner (7).

As propriedades ligantes dos fosfinóxidos tanto alifáticos como aromáticos a íons metálicos são confirmadas em 1906 por Pickard e Kenyon (8) com a descoberta dos complexos:  $\text{CdI}_2 \cdot (\text{TFPO})_2$ ,  $\text{ZnI}_2 \cdot (\text{TFPO})_2$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{TFPO})_2$  e  $\text{ZnI}_2 \cdot (\text{TMPO})_2$ .

\*\* As seguintes abreviaturas foram utilizadas neste trabalho: TEPO = tritilfosfinóxido; TMPO = trimetilfosfinóxido; TBPO = t-butilfosfinóxido; TFPO = trifenilfosfinóxido e TBzPO = tribenzilfosfinóxido.

## B. DESCOBERTA DOS PRIMEIROS COMPLEXOS DOS LANTANÍDEOS

Até 1940 os complexos lantanídeos tiveram sua existência constatada em grande parte como decorrência de trabalhos exaustivos de vários pesquisadores, cujos objetivos centrais eram a descoberta de métodos de separação de cada elemento químico presente em misturas naturais dos lantanídeos e a determinação das propriedades químicas e físicas específicas, capazes de caracterizar individualmente seus componentes. Existem excelentes revisões sobre a grande série de complexos dos lantanídeos, entre as quais citaremos aquelas organizadas por Yost, Russel e Garner (9) em 1947, por Nyholm (10) em 1954, por Moeller (11) em 1963, por Moeller e cinco colaboradores (12) em 1965 que contém citações e pesquisas principalmente posteriores a 1965 e por Sinha (13) em 1966. Em consequência citaremos em ordem cronológica alguns trabalhos sobre complexos de lantanídeos contendo diferentes ligantes.

Especial destaque merecem as pesquisas de Jantsch realizadas a partir de 1919, como:

- a) prepara em 1912, seis complexos do tipo  $2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  nos quais detecta significativas diferenças de solubilidade em ácido nítrico concentrado entre La, Ce, Pr, Nd, Sm e Gd (14).
- b) em colaboração com Meyer (15) em 1920 prepara, caracteriza e sugere estruturas de vários compostos de coordenação de lantanídeos e de írio com ligantes mono e bidentados. Com La, Dy e Y:  $\text{Ln} \cdot 3\text{acetilacetona} \cdot 1\text{ amonia}$ ; com Gd, La e Y:  $\text{Ln} \cdot 3\text{ acetilacetona} \cdot 1\text{ piridina}$ ; com La e Y:  $\text{Ln} \cdot 3\text{ acetilacetona} \cdot 1\text{ anilina}$ ; com La, Pr, Sm e Gd:  $\text{Ln} \cdot 3\text{ benzoilacetona} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; com Ce:  $\text{Ce} \cdot 4\text{ benzoilacetona}$ .
- c) prepara, caracteriza e fornece a fórmula estrutural de vários complexos de composição,  $\text{Ln} \cdot 3\text{ dibenzoilmetano} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , em 1926 (16).

Em 1927, Sarkar determina algumas propriedades de acetatos lantanídeos hidratados (17) e estuda as condições de formação de acetilacetatonatos dos lantanídeos (18). A preparação e o exame da estabilidade térmica do complexo de cério com íon salicilato de composição  $\text{Ce}_2\text{O}_3(\text{H}_4\text{C}_6\text{CO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  é realizada por Lortie (19) em 1930, o mesmo sendo feito no ano seguinte em relação aos oxalatos de cério e de neodímio de composição  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  por Somiya e Hirano (20).

Nessa época os complexos lantanídeos já estavam sendo investigados quanto à estrutura eletrônica do átomo central, inclusive no que

que diz respeito às influências da configuração do complexo e da natureza dos ligantes nas transições de baixa energia dos elétrons 4f:

- a) Selwood em 1933 (21) utiliza-se do  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  para mostrar através de medidas de susceptibilidade magnética que  $Gd^{+3}$  é isoeletrônico com  $Eu^{+2}$ .
- b) Ahlberg e Freed (22) em 1935 fornecem subsídios utilizando-se de medidas de capacidade calorífica do  $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  e do  $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  para o estudo das vibrações da rede cristalina a 15°K e dos níveis eletrônicos dos dois lantanídeos;

c) Através de medidas espectroscópicas a temperatura ordinária realizadas por Spedding e Bear (23) em 1934 e por Spedding, Hamlin e Nutting (24) em 1937, constata-se a constância nos níveis energéticos do átomo central de vários sais hidratados de lantanídeos de diferentes composições. Podia-se pois concluir, já antes de 1940, que a configuração eletrônica de um lantanídeo trivalente ligado ao átomo de oxigênio (da água) em íons octaédricos não é alterada por diferenças nos componentes restantes do composto de coordenação. De outro lado, medidas correspondentes realizadas por Ewald (24) em 1939, nos compostos  $Nd_2Zn_3(NO_3)_{12}$ ,  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e  $Nd_2Mg_3(NO_3)_{12}$  mostraram que a natureza do complexo e portanto a estrutura cristalina influe consideravelmente no desdobramento dos níveis espectrais de baixa energia.

### C. CONDUTÂNCIA DE COMPLEXOS EM SOLUÇÃO

A condutância elétrica em solução tem sido um dos instrumentos mais utilizados por vários pesquisadores para a interpretação da composição iônica dos compostos de coordenação. É conveniente discutir, embora resumidamente, alguns problemas inerentes à aplicação deste método de investigação aos compostos de coordenação.

Uma das revisões mais completas sobre as aplicações da condutância no esclarecimento da natureza eletrolítica dos complexos foi escrita em 1971 por Geary (26). Geary não tem a pretensão de elaborar uma teoria, por considerar insuficientes não só os dados experimentais existentes mas também os conhecimentos sobre a relação condutância-dissociação iônica dos complexos. Estabelece entretanto, uma série valiosa de considerações tanto gerais como em detalhes sobre a influência dos solventes orgânicos mais utilizados e sobre as variações provocadas na condutância molar dos complexos pelo tipo de ligante e pela natureza do íon metálico inclusive de lantanídeos. Geary (26) admite a existência dos seguintes limites para as relações condutância-composição iônica dos complexos em solução de nitrometano a concentração  $10^{-3}$  molar:

Eletrólitos	Condutância Molar ( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
1:1 (uni-univalente)	75 — 95
2:1 (bi-univalente)	150 — 180
3:1 (tri-univalente)	220 — 260
4:1 (tetra-univalente)	290 — 330

O solvente 1,2-dicloroetano também utilizado no desenvolvimento do nosso trabalho tem sido ocasionalmente utilizado em determinações de condutância molar. Não é todavia, um agente de dissolução recomendável por fornecer valores comparativamente muito baixos e por apresentar variações significativas no intervalo de condutância molar entre complexos de mesma composição iônica.

Em 1968 Sacconi e Bertini (27) e em 1969 Sacconi e Morassi (28) mediram a condutância molar de um total de 41 compostos de coordenação uni-univalentes, em solução aproximadamente  $10^{-3}$  molar em 1,2-dicloroetano, contendo Ni e Co como átomos centrais e N, P e As como elétrons-doadores dos ligantes usados, inclusive a tri(2-difenilfosfoetil)amina. Obtiveram valores de condutância molar oscilando entre 10-24, com média de  $18,2 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Resultados semelhantes foram anunciados em 1969 por Mota, Rodgers e Nelson (29) em alguns complexos contendo ligantes multidentados na base de N como elétrons-doador. Entretanto nesse período, Pinnavaia e Fay (30) obtiveram condutâncias molares mais elevadas, da ordem de  $35 - 38 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  para alguns complexos de acetilacetato, enquanto Giustiniani, Dolcetti e Belluco (31), indicam o intervalo de  $34 - 45 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , para a condutância molar de complexos de fosfina com platina sendo todas essas condutâncias molares consideradas como correspondentes a eletrólitos de composição iônica 1:1 usando-se soluções  $10^{-3}$  molar.

### D. ESPECTROS VIBRACIONAIS

No decurso de um trabalho experimental (32), utilizamos da espectroscopia infravermelho para esclarecer problemas de coordenação de fosfinóxidos por lantanídeos sob a forma de percloratos. Pa-recemos então interessante apresentar um resumo panorâmico dos estudos anteriores que tratam da influência dos substituintes e da complexação sobre as vibrações características da ligação  $>P-O$ , do íon  $ClO_4^-$  e da localização no infravermelho da frequência do vibrador metal-ligante.

### 1. Vibração da Ligação P-O nos Fosfinóxidos

a) *Cálculo*: Quando se considera a ligação P-O desvinculada das perturbações provocadas pelos ligantes, pode-se determinar a ordem de grandeza de sua frequência de vibração de estiramento. De fato a partir da equação empírica de Gordy (33), pode-se calcular a constante de força da ligação P-O. Aplicando-se este valor na equação clássica dos osciladores harmônicos determina-se a frequência da vibração ( $\nu = 3,66 \times 10^{13} \text{seg}^{-1}$ ), que expressa em número de onda, fornece o valor  $1220 \text{ cm}^{-1}$ . Este cálculo praticamente coincide com a indicação ( $1221 \text{ cm}^{-1}$ ) fornecida por Gore (34) em 1950 para a vibração da ligação P-O.

b) *Natureza da ligação*: A existência de interação eletrônica adicional  $3d\pi - 2p\pi$  ao lado da ligação sigma no  $\geq \text{P-O}$  de compostos do tipo  $\text{R}_2\text{P-O}$  é admitida pela teoria dos orbitais moleculares e encontra apoio em informações da energia de dissociação (35), da espectroscopia infravermelho (36), do momento dipolar (37), do encurtamento da distância interatômica (38) e do espectro de NMR (39).

Uma das consequências desta participação se reflete na acentuação da sensibilidade da vibração de estiramento  $\geq \text{P-O}$  devido à natureza dos átomos ou grupos ligados ao fósforo e das interações do átomo de oxigênio com o hidrogênio em complexos hidrogênio-ligados ou com átomos centrais em compostos de coordenação.

c) *Influência dos Substituintes*: A acentuada polaridade da ligação  $\geq \text{P-O}$ , oriunda principalmente da doação parcial de um elétron  $P\pi$  do oxigênio ao orbital  $d\pi$  do fósforo é muito afetada pela maior ou menor eletronegatividade dos radicais que saturam as outras três valências do átomo de fósforo, alterando o nível energético da interação  $p\pi - d\pi$ , o momento dipolar, a constante de força e em consequência a frequência do oscilador P-O nos fosfinóxidos como se nota nos exemplos que se seguem.

Em 1934, Yost e Anderson (40) identificaram através da espectroscopia Raman no  $\text{Cl}_3\text{P-O}$  que a vibração P-O incide a  $1295 \text{ cm}^{-1}$ . Nos anos seguintes verificou-se que em fosfatos orgânicos, assim como em fosfonatos, fosfonitos e fosfinatos (34, 41, 42 e 43) o pico de absorção de P-O incide a frequências mais baixas, a partir de  $1240 \text{ cm}^{-1}$  enquanto no trifluorofosfinóxido há uma elevação considerável na frequência dessa banda, onde atinge o valor de  $1404 \text{ cm}^{-1}$  (44).

Em 1951, Daasch e Smith (42) verificaram que em moléculas cujos substituintes não perturbam sensivelmente a distribuição eletrônica da ligação, como derivados alifáticos e aromáticos, a frequência da vibração é pouco inferior a  $1200 \text{ cm}^{-1}$  e ao mesmo tempo demonstraram

a existência de um paralelismo entre o aumento da frequência do vibrador P-O e o aumento da eletronegatividade dos substituintes.

d) *Influência da Ponte de Hidrogênio*: Embora de efeito menos acentuado que no caso precedente, a formação de ponte de hidrogênio do tipo  $\text{R}_2\text{P-O} \dots \text{HOR}$  altera em sentido contrário a frequência de vibração P-O, provocando em geral um efeito batocrômico que é proporcional à capacidade proton-doadora do ácido. Em complexos de trifetilcarbinol com trifetilfosfinóxido (45) e com trifetilarsinóxido (46) por exemplo, foram observados fracos abaixamentos da frequência da ligação P-O e As-O, de 20 a  $35 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

e) *Influência da Coordenação*: Evidências experimentais indicam que em compostos de coordenação entre fosfinóxidos e íons metálicos, principalmente de elementos de transição em que participam orbitais  $3d$ ,  $4d$  (Zr),  $5d$  (Hf),  $4f$  (lantânídeos) e  $5f$  (actínídeos) a complexação se processa através de ligação M-O (47 e 48).

O deslocamento ( $\Delta\nu \text{ PO} < 0$ ) da frequência de vibração da ligação P-O nos complexos metálicos é então provocada pela presença do íon do átomo central carregado positivamente. Esta interação, que pode em certa extensão alcançar o nível de ligação covalente real (49), altera a função de onda do orbital molecular determinando uma diminuição do recobrimento dos orbitais ( $\text{O} \rightarrow \text{P}$ ), doação inversa,  $p\pi - d\pi$  da ligação P-O, do que resulta um enfraquecimento desta ligação, isto é, uma diminuição da constante de força e em consequência um abaixamento da frequência de vibrador P-O. O efeito batocrômico da complexação na energia do vibrador P-O dos fosfinóxidos tem sido constatado em grande número de compostos de coordenação. Vamos nos restringir à citação de apenas alguns exemplos:

a) Em 1967 Cousins e Hart (50) apresentam resultados de pesquisas sistemáticas sobre 62 complexos de nitratos de lantânídeos com TFPO e complexos de nitratos de lantânídeos com TFPO contendo uma ou duas moléculas de etanol ou de acetona coordenadas. Das tabelas apresentadas por estes autores, verifica-se que o limite inferior da frequência de estiramento P-O entre os membros da série incide a  $1142 \text{ cm}^{-1}$ , no complexo  $\text{La} \cdot 3\text{NO}_3 \cdot 2\text{TFPO} \cdot \text{EtOH}$  e o limite superior a  $1174 \text{ cm}^{-1}$  no complexo  $\text{Lu} \cdot 3\text{NO}_3 \cdot 2\text{TFPO} \cdot \text{EtOH}$ . A mencionada série apresenta pois, desvios de  $\Delta\nu(\text{PO})$  relativamente pequenos, em relação à mesma vibração no fosfinóxido não coordenado ( $\nu(\text{PO})$  entre  $1195$  e  $1180 \text{ cm}^{-1}$ );

b) em 1970, Donoghue (51), localiza a banda de absorção da vibração de estiramento da ligação P-O coordenada em complexos de composição  $\text{Ln} \cdot 6 \text{ trimorfolinofosfinóxido} \cdot 3\text{ClO}_4$  de todos os lantâní-

deos, inclusive do prometio (1), assim como no ítrio e do escândio. Verifica-se que nessa série os desdobramentos  $\Delta\nu(\text{PO})$  são muito semelhantes e caem todos dentro da estreita faixa de  $(-12 \text{ cm}^{-1}$  até  $(-15 \text{ cm}^{-1}$ ;

c) Em 1971, Karayannis e colaboradores (48) organizam tabelas das vibrações  $\nu(\text{PO})$  de fosfinóxidos, principalmente do  $\text{TFPO}$  coordenado em complexos com íons metálicos de várias composições estequiométricas e configurações espaciais, a maioria das quais de natureza iônica, envolvendo como ânions: perclorato, tiocianato, nitrato e haleto. Em 43 complexos contendo como centro de coordenação, metais 2d, os desvios  $\Delta\nu(\text{PO})$  variam desde  $(-)$  25  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Mn} \cdot 4\text{TBPO} \cdot 2\text{ClO}_4$ ) até  $(-)$  122  $\text{cm}^{-1}$  no complexo  $\text{Ni} \cdot 2\text{TMPO} \cdot 2\text{Cl}$ . Em 14 complexos de fosfinóxidos com íons metálicos 4d e 5d, alcançou-se no  $\text{Nb} \cdot \text{TFPO} \cdot 5\text{Cl}$  o desvio  $\Delta\nu(\text{PO})$  máximo de  $(-)$  190  $\text{cm}^{-1}$ . Em 19 complexos com íons actinídeos, os desvios variam desde  $(-)$  39  $\text{cm}^{-1}$ , no complexo  $(\text{UO}_2) \cdot 2\text{TFPO} \cdot 2\text{CH}_3\text{COO}$  até  $(-)$  217  $\text{cm}^{-1}$  no complexo  $\text{U} \cdot \text{TFPO} \cdot 5\text{Br}$ .

## 2. Vibrações de Percloratos

Em 1931 e 1939 Kohlrausch (52) apresenta estudos sobre os vibrações de moléculas e de íons de configuração tetraédrica regular do tipo  $\text{XY}_4$ , onde demonstra que a natureza dos átomos X e Y é responsável por notável variação das frequências entre cada uma das quatro vibrações fundamentais.

No íon  $\text{ClO}_4^-$ , os nove graus de liberdade vibracionais ou modos de vibração teoricamente previstos ( $3n-6 = 9$ ) para a simetria  $T_d$ , se degeneraram o que pode ser verificado em solução, reduzindo-se a apenas quatro vibrações das quais duas são de estiramento,  $\nu_1$  e  $\nu_3$  e duas são de deformação  $\nu_2$  e  $\nu_4$ .

A vibração  $\nu_1$ , oscilação sincrônica das quatro ligações de estiramento simétrica localiza-se a 935  $\text{cm}^{-1}$  (52), sendo ativa no Raman e inativa no infravermelho. A vibração  $\nu_2$ , de deformação simétrica, duplamente degenerada na qual as ligações se deformam segundo uma direção comum é ativa somente no Raman e incide a 462  $\text{cm}^{-1}$  (53). A vibração  $\nu_3$ , de estiramento assimétrico triplamente degenerada, onde os átomos de oxigênio se afastam e se aproximam do átomo de cloro segundo uma direção comum, é ativa no infravermelho e no Raman e localiza-se a 1102  $\text{cm}^{-1}$  (52). A vibração  $\nu_4$ , onde os quatro oxigênios convergem e divergem aos pares é assimétrica, triplamente degenerada (54), ativa no infravermelho e no Raman, incidindo a 628  $\text{cm}^{-1}$  (33).

Entretanto a pureza dos osciladores harmônicos do íon perclorato é muito sensível à perturbação: a) quando o íon em questão está inserido numa estrutura cristalina de grau de simetria inferior o campo cristalino desta pode distorcer a configuração tetraédrica  $\text{XY}_4$ , alterando-lhe a distribuição eletrônica de que resulta em consequência o levantamento das degenerescências e pode tornar ativas no infravermelho algumas vibrações de momento dipolar normalmente invariáveis, como acontece com a vibração  $\nu_1$  (55); b) quando o íon  $\text{ClO}_4^-$  se vincula em complexos metálicos através de um de seus átomos de oxigênio ( $\text{O}-\text{ClO}_3$ ) como ocorre na coordenação monodentada ou através de dois de seus quatro átomos de oxigênio ( $\text{O}-\text{ClO}_2-\text{O}$ ) como é o caso da ligação bidentada, a simetria  $T_d$  do íon  $\text{ClO}_4^-$  "desvinculado", baixa para  $C_{3v}$  e  $C_{2v}$  respectivamente à semelhança do que ocorre no íon  $\text{SO}_4^{2-}$  (56).

Nos percloratos monodentados há um levantamento parcial das degenerescências do íon. A vibração  $\nu_3$  primitiva de estiramento simétrica (1102  $\text{cm}^{-1}$ ) desaparece e surgem duas novas vibrações ativas no infravermelho e no Raman, uma de deformação assimétrica do  $\text{ClO}$  ( $\nu_4$ ) que no  $\text{Cu} \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , por exemplo localiza-se a 1158  $\text{cm}^{-1}$  (55) e outra de estiramento simétrica do  $\text{ClO}_3$  ( $\nu_1$ ), que no mesmo hidrato localiza-se a 1030  $\text{cm}^{-1}$ , sendo ambas ativas no infravermelho e no Raman. A vibração de deformação assimétrica primitiva,  $\nu_2$ , que localizava-se a 628  $\text{cm}^{-1}$  desaparece e se originam duas novas vibrações: uma de deformação assimétrica do  $\text{ClO}_3$  ( $\nu_5$ ) que no citado sal localiza-se a 620-604  $\text{cm}^{-1}$  e outra de deformação simétrica,  $\nu_3$ , que neste mesmo sal incide a 648  $\text{cm}^{-1}$  sendo ambas ativas no infravermelho e no Raman. Neste hidrato as vibrações primitivas  $\nu_1$  (932  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $\nu_2$  (460  $\text{cm}^{-1}$ ) são conservadas mas passam a localizar-se nas frequências de 920 a 480  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente e o que é mais importante, tornam-se ativas no infravermelho e no Raman.

Nos casos de percloratos bidentados de simetria  $C_{2v}$  desaparecem todas as degenerescências: as nove vibrações são diferenciadas na frequência e são todas ativas no Raman, sendo oito delas ativas também no infravermelho.

É interessante salientar que por várias razões, nem sempre é fácil estabelecer uma perfeita correspondência entre as indicações do modelo teórico e a interpretação dos espectros infravermelhos de compostos de coordenação, principalmente em complexos onde há grupos  $\text{ClO}_4$  na esfera de coordenação e grupos  $\text{ClO}_4$  na forma de ânion.

## 3. Vibração Metal-Ligante

Embora vários pesquisadores tenham assinalado as dificuldades existentes na atribuição exata da localização no espectro infravermelho

da frequência da vibração de estiramento da ligação metal-ligante em compostos de coordenação, o que justifica as cautelas por eles demonstradas, não há dúvidas de que as bandas de absorção correspondentes, na maioria dos casos se localizam entre 350 e 440  $\text{cm}^{-1}$ .

De um levantamento por nós realizado, de dados extraídos de nove publicações tomadas ao acaso sobre o infravermelho de compostos de composição e natureza as mais diversas, perfazendo um total de 208 atribuições da banda metal-ligante, (57, 58, 59, 60, 47, 61, 62, 63 e 64) o valor médio de  $\nu(\text{Me-O})$  incide a 397  $\text{cm}^{-1}$ . Dessas 208 atribuições a frequência mais baixa atribuída para essa vibração de estiramento incide a 304  $\text{cm}^{-1}$  e foi encontrada no complexo  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Sn}(\text{TFPO})_2$ , (58). A frequência mais elevada das 208 atribuições para a mesma vibração, incide a 480  $\text{cm}^{-1}$  e foi atribuída por Karayannis e colaboradores (47) no complexo  $\text{Co}(\text{TBPO})_4(\text{ClO}_4)_2$ .

Em complexos do tipo  $\text{M}(\text{RnE}=\text{O})_m(\text{ClO}_4)_p$ , por exemplo, onde há dois ou mais ligantes diferentes unidos ao átomo central, os pesquisadores tem encontrado dificuldades para distinguir e atribuir a vibração metal-ligante correspondente a cada uma das ligações.

Parce razoável admitir-se que dentro de uma série de complexos, o abaixamento da frequência da vibração de estiramento da ligação  $\text{E}=\text{O}$  em ligantes do tipo  $\text{R}_n\text{E}=\text{O}$ , provocado pela coordenação deste ligante no complexo, deva ser acompanhado de um aumento correspondente da frequência da ligação metal-ligante dentro da série. Entretanto, não encontramos na literatura uma pesquisa sistemática de compostos de coordenação com a mesma simetria e de natureza equivalente, que permita comprovar univocamente a existência ou não de uma correlação entre estas duas propriedades.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1 — Werner, A. — "Z. Anorg. Chem.", 3, 267 (1893).
- 2 — Tassaert, B. M. — "Ann. Chim. Phys.", 28, 92 (1798); citação de Basolo F. e Pearson, R. G. — "Mechanisms of Inorganic Reactions, Ed. John Wiley and Sons, 2a. ed., New York (1967).
- 3 — Parington, J. R. — "A Short History of Chemistry", Ed. McMillan, 2a. ed., London (1948).
- 4 — Magnus, H. G. — citação de Hacks, "Chemical Dictionary", 3a. ed (1944).
- 5 — Hofmann, A. W. — "Ann. Chem. Pharm. Suppl.", 1, 1 (1861).
- 6 — Pebal, L. — "Ann. Chem. Pharm.", 120, 194 (1862).
- 7 — Fleissner, F. — "Ber. Deutsch. Chem. Ges.", 13, 1665 (1880).
- 8 — Pickard, R. H. e Kenyon, J. — "J. Chem. Soc.", 89, 262 (1906).
- 9 — Yost, M.; Russel, H. e Garner, C. S. — "The Rare Earth Elements and their Compounds", Ed. John Wiley and Sons, 2a. ed., New York (1950).
- 10 — Nyholm, R. S. — "Rev. Pure Appl. Chem.", 4, 15 (1954).
- 11 — Moeller, T. — "The Chemistry of Lanthanides", Ed. Reinhold P. C. 1a. ed., (1963).
- 12 — Moeller, T.; Martin, D. F.; Thompson, L. C.; Ferrus, R.; Feistel, G e Randall, W. J. — "Chem. Rev.", 65, 1 (1965).
- 13 — Sinha, S. P. — "Complexes of the Rare Earths", Ed. Pergamon Press 1a. ed., London (1966).
- 14 — Jantsch, G. — "Z. Anorg. Chem.", 76, 321 (1912).
- 15 — Jantsch, G. e Meyer, E. — "Ber.", 53, 1577 (1920).
- 16 — Jantsch, G. — "Z. Anorg. Chem.", 153, 9 (1926).
- 17 — Sarkar, M. P. B. — "Ann. Chem." (10), 8, 253 (1927).
- 18 — Sarkar, M. P. B. — "Bull. Soc. Chem.", 42, 185 (1927).
- 19 — Lortie, L. — "Ann. Chem.", 14, 407 (1930).
- 20 — Somiya, T. e Hirano, S. — "J. Soc. Chem. Ind.", Japan, 34, Suppl., binding nº 11, 459 (1931) — C. A. 26, 1206 (1932).
- 21 — Selwood, P. W. — "J. Am. Chem. Soc.", 55, 4869 (1933).
- 22 — Ahlberg, J. E. e Freed, S. — "J. Am. Chem. Soc.", 57, 431 (1935).
- 23 — Spedding, F. H. e Bear, R. S. — "Phys. Rev.", 46, 975 (1934).
- 24 — Spedding, F. H.; Hamlin, H. F. e Nutting, G. L. — "J. Chem Phys.", 5, 191 (1937).
- 25 — Ewald, H. — "Ann. Phys.", 34, 209 (1939).
- 26 — Geary, W. J. — "Coord. Chem. Rev.", 7, 81 (1971).

- 56 — Nakamoto, K.; Fijita, J.; Tanaka, S. e Kobayashi, M. — "J. Am. Chem. Soc.", 79, 4904 (1957).
- 57 — Rodley, G. A.; Goodgame, D. M. L. e Cotton, F. A. — "J. Chem. Soc.", 1499 (1965).
- 58 — Clarcck, J. P.; Langford, V. M. e Wilkins, C. J. — "J. Chem. Soc. A", 792 (1967).
- 59 — Brodie, A. M.; Hunter, S. H.; Rodley, G. A. e Wilkins, C. J. — "Inorg. Chim. Acta", 2, 195 (1968).
- 60 — Hunter, S. H.; Langfor, V. M.; Rodley, G. A. e Wilkins, C. J. — "J. Chem. Soc. A", 305 (1968).
- 61 — Karayannis, N. M.; Mikulski, C. M.; Strocko, M. J.; Pytlewski, L. L. e Labes, M. M. — "J. Inorg. Nucl. Chem.", 32, 2629 (1970).
- 62 — Crawford, N. P. e Melson, G. A. — "J. Chem. Soc. A", 141 (1970).
- 63 — Parris, G. E. e Long, G. G. — "J. Inorg. Nucl. Chem.", 32, 1585 (1970).
- 64 — Karayannis, N. M.; Mikulski, C. M.; Strocko, M. J.; Pytlewski, L. L. e Labes, M. M. — "J. Inorg. Nucl. Chem.", 33, 2691 (1971).

- 27 — Sacconi, L. e Bertini, I. — "J. Am. Chem. Soc.", 90, 5443 (1968).
- 28 — Sacconi, L. e Morassi, R. — "J. Chem. Soc. A", 2904 (1969).
- 29 — Mota, M. M.; Rodgers, J. e Nelson, S. M. — "J. Chem. Soc. A", 2036 (1969).
- 30 — Pinnavaia, T. J. e Fay, R. C. — "Inorg. Chem.", 7, 502 (1968).
- 31 — Giustiniani, M.; Dolcetti, G. e Belluco, U. — "J. Chem. Soc. A", 2047 (1969).
- 32 — Gibran, M. L. R. — "Tese de Doutorado" — F. F. C. L., Araraquara (1974).
- 33 — Gordy, W. — "J. Chem. Phys.", 14, 305 (1946).
- 34 — Gore, R. C. — "Discuss. Farad. Soc.", 9, 138 (1950).
- 35 — Roberts, J. D. e Caserio, M. C. — "Basic Principles of Organic Chemistry", Ed. W. A. Benjamin, Inc., 2a. ed., New York (1965).
- 36 — Bell, J. V.; Heisler, J.; Tannenbaum, H. e Goldenson, J. — "J. Am. Chem. Soc.", 76, 5185 (1954).
- 37 — Phillips, G. M.; Hunter, J. S. e Sutton, L. E. — "J. Chem. Soc.", 146 (1945).
- 38 — Wazer, J. R. — "J. Am. Chem. Soc.", 78, 5709 (1956).
- 39 — Hudson, R. F. — "Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry", Ed. Academic Press., New York (1965).
- 40 — Yost, D. M. e Anderson, T. F. — "J. Chem. Phys.", 2, 624 (1934).
- 41 — Meyrick, C. e Thompson, H. — "J. Chem. Soc.", 225 (1950).
- 42 — Daasch, L. W. e Smith, D. C. — "Anal. Chem.", 23, 853 (1951).
- 43 — Bellamy, L. J. e Beecher, L. — "J. Chem. Soc.", 475 (1952).
- 44 — Gutowsky, H. S. e Liehr, A. D. — "J. Chem. Phys.", 20, 1652 (1952).
- 45 — Bueno, W. A. — "Tese de Doutorado", FF. F. C. L., Ribeirão Preto (1973).
- 46 — Saffioti, W. e Le Calve, N. — "Spectrochim. Acta", 28A, 1435 (1972).
- 47 — Karayannis, N. M.; Mikulski, C. M.; Pytlewski, L. L. e Labes, M. M. — "Inorg. Chem.", 9, 582 (1970).
- 48 — Karayannis, N. M.; Mikulski, C. M. e Pytlewski, L. L. — "Inorg. Chim Acta", 5, 69 (1971).
- 49 — Cotton, F. A.; Barnes, R. D. e Bannister, E. — "J. Chem. Soc.", 2199 (1960).
- 50 — Cousins, D. R. e Hart, F. A. — "J. Inorg. Nucl. Chem.", 29, 1745 (1967).
- 51 — Donoghue, J. T. — "Bull. Chem. Soc. Japan.", 43, 932 (1970).
- 52 — Kohlrausch, K. W. F. — citação de Herzberg, G. — "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules". Ed. Van Nostrand R. Co., 13a. ed., (1968).
- 53 — Ross, S. D. — "Spectrochim. Acta", 18, 225 (1962).
- 54 — Cohn, H. — "J. Chem. Soc.", 4282 (1952).
- 55 — Hathaway, B. J. e Underhill, A. E. — "J. Chem. Soc.", 3091 (1961).