

## SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DE COMPLEXOS DE NÍQUEL (II). COMPLEXOS COM TRIFENILARSINÓXIDO

Luiz Fernando Cappa de OLIVEIRA \*  
Antonio Carlos MASSABNI \*\*

**RESUMO:** Neste artigo são descritas as sínteses e as medidas de susceptibilidade magnética de complexos de Níquel(II) com trifenilarsinóxido ( $\phi_3\text{AsO}$ ). Os valores dos momentos magnéticos ( $\mu_{\text{eff}}$ ) foram calculados e os resultados são comparados aos de complexos análogos descritos na literatura, com o objetivo de se esclarecer a estereoquímica dos compostos. Os complexos de fórmula  $[\text{NiX}_2(\phi_3\text{AsO})_2]$  (X = Cl, Br) com  $\mu_{\text{eff}}$  entre 3,5 e 4,2 BM, são tetraédricos. Os complexos de fórmula  $[\text{NiX}(\phi_3\text{AsO})_4]^+$  (X = Cl, Br,  $\text{ClO}_4$ ), com  $\mu_{\text{eff}}$  entre 3,1 e 3,3 BM, são piramidais quadrados, e o composto  $[\text{Ni}(\text{NO})_2(\phi_3\text{AsO})_2]$  é octaédrico, com  $\mu_{\text{eff}}$  entre 3,1 e 3,3 BM.

**UNITERMOS:** Susceptibilidade magnética; complexos de níquel (II); trifenilarsinóxido.

### INTRODUÇÃO

As medidas de susceptibilidade magnética são muito importantes em Química de Coordenação porque contribuem para a caracterização estrutural dos compostos dos íons dos metais de transição. No caso do Ni(II) essas medidas são particularmente importantes porque, dependendo do tipo de ligante e de suas características, o íon pode assumir diferentes estereoisômeros. Complexos tetracoordenados de Ni(II) são tetraédricos ou quadrado-planares, pentacoordenados são, em geral, piramidais quadrados e os hexacoordenados são octaédricos.

O método que utiliza a balança de Gouy tem sido empregado com frequência na determinação da susceptibilidade magnética dos íons dos metais de transição. A partir das diferenças de massa das

amostras em presença e em ausência do campo magnético, determina-se a susceptibilidade e, a seguir, calcula-se o momento magnético do íon metálico ( $\mu_{\text{eff}}$ ).

Neste trabalho são descritos os resultados encontrados para os  $\mu_{\text{eff}}$  de alguns complexos de Ni(II) com trifenilarsinóxido ( $\phi_3\text{AsO}$ ). Esses resultados foram utilizados para o esclarecimento da estereoquímica do Ni(II) nos complexos obtidos.

Complexos azuis de Ni(II) com  $\phi_3\text{AsO}$  do tipo  $[\text{NiX}_2(\phi_3\text{AsO})_2]$  (X = Cl, Br) foram descritos anteriormente por GOODGAME & COTTON (1). Com base nos dados magnéticos e espectrais os autores atribuíram aos dois complexos uma coordenação pseudotetraédrica, por comparação com os complexos análogos de trifenilfosfinóxido ( $\phi_3\text{PO}$ ) com o mesmo íon metálico. As tentativas de se obter o complexo puro de  $\text{NiI}_2$  com  $\phi_3\text{AsO}$  foram in-

\* Bolsista de Mestrado — FAPESP — Instituto de Química — UNESP — 14800 — Araraquara — SP.

\*\* Departamento de Química Geral e Inorgânica — Instituto de Química — UNESP — 14800 — Araraquara — SP.

frutíferas. Os complexos amarelos  $[NiClO_4(\phi_3AsO)_4]ClO_4$  e  $[Ni(NO_3)_2(\phi_3AsO)_2]$  foram também obtidos, mas não foram caracterizados pelos referidos autores.

PHILLIPS & TYREE (2) estudaram uma série de complexos de  $\phi_3AsO$  com vários metais de transição, através de medidas de condutância molar, crioscopia, susceptibilidade magnética e espectroscopia no infravermelho. Esses autores comentam que o complexo azul de  $NiCl_2$  com  $\phi_3AsO$  deve se assemelhar aos halocomplexos de manganês(II) e de cobalto(II), e que o complexo amarelo de perclorado comporta-se como um eletrólito 2:1, com comportamento magnético similar ao descrito para o composto análogo de  $Ni(II)$  com  $\phi_3PO$ .

MANI (3) identificou um isômero azul do complexo com  $Ni(ClO_4)_2$  e obteve ainda um composto verde-claro utilizando 1-butanol como solvente. De acordo com esse autor, o  $\mu_{eff}$  do complexo azul indica claramente uma geometria tetraédrica. No caso do complexo amarelo, o autor sugere uma estrutura de pirâmide de base quadrada.

Recentemente, utilizando a técnica de difração de raios-X, foram elucidadas as estruturas dos complexos  $[NiBr(\phi_3AsO)_2]Br \cdot \frac{3}{2}(C_6H_5CH_3)_2$ , de cor laranja, e  $[Ni(H_2O)_6]Br_2 \cdot 4(\phi_3AsO) \cdot 2H_2O$ , de cor verde, o primeiro apresentando geometria piramidal quadrada com as quatro moléculas de  $\phi_3AsO$  no plano e o íon  $Br^-$  no ápice, com moléculas de tolueno completando a estrutura cristalina, e o segundo apresentando estereoquímica octaédrica, com as moléculas  $\phi_3AsO$  e  $H_2O$  formando uma segunda esfera de coordenação (4). Utilizando a mesma técnica, foi atribuída uma estrutura octaédrica ao complexo  $[Ni(NO_3)_2(\phi_3AsO)_2]$ , com os grupos nitrato bidentados e as duas moléculas de  $\phi_3AsO$  ligadas ao íon central acima e abaixo do plano do complexo (5).

Os complexos de  $NiCl_2$ ,  $NiBr_2$ ,

$Ni(ClO_4)_2$  (amarelo) e  $Ni(NO_3)_2$  com o  $\phi_3AsO$  descritos acima foram preparados em nosso laboratório basicamente pelos métodos descritos na literatura. Com o  $NiI_2$  foram obtidos dois complexos contendo relação M:L de 1:2 (amarelo) e 1:4 (marrom). Além do complexo azul foi obtido também um complexo alaranjado de  $NiCl_2$  com  $\phi_3AsO$ . A susceptibilidade magnética dos novos complexos foi determinada, juntamente com a dos outros complexos de  $Ni(II)$  descritos na literatura e acima mencionados. Os  $\mu_{eff}$  foram calculados e os resultados obtidos são analisados de uma forma global para todos os complexos aqui descritos.

Além da análise dos resultados obtidos para os momentos magnéticos dos complexos de  $Ni(II)$  é objetivo do presente artigo estabelecer um roteiro para a determinação do  $\mu_{eff}$  de complexos de uma forma simples e direta, com um exemplo de cálculo. Algumas dificuldades por nós encontradas referem-se basicamente ao empacotamento das amostras nos tubos de medida e aos valores correspondentes às contribuições diamagnéticas dos ligantes, principalmente do  $\phi_3AsO$ , na susceptibilidade magnética dos complexos. Alguns aspectos teóricos, relativos ao paramagnetismo dos íons dos metais de transição, são também revistos aqui.

#### ALGUNS ASPECTOS TEÓRICOS (6-10)

As propriedades magnéticas das substâncias podem ser estudadas supondo-se que cada átomo ou molécula possui as propriedades de um dipolo magnético, isto é, comporta-se como uma barra magnética microscópica. Esse dipolo magnético pode ser intrínseco ou pode ser induzido por um campo magnético. Na presença de um campo aplicado estes dipolos são quantizados, de modo que eles se alinham com a direção relativa do campo. Assim, o processo de polarização magnética en-

volve a tendência dos dipolos magnéticos de encontrarem o estado de menor energia, que é o alinhado com o campo.

Aplicando-se o campo magnético observa-se que há uma diferença entre o valor do campo aplicado e o campo "sentido" pela substância. Essa diferença pode ser expressa por:

$$H = H_0 + \Delta H \quad (1)$$

onde  $H_0$  é o campo magnético aplicado e  $\Delta H$  é o campo produzido pela polarização magnética da substância. Normalmente essa relação é dada por:

$$B = H_0 + 4\pi I \quad (2)$$

onde  $B$  é a indução magnética (idêntica a  $H$ ) e  $I$  é a intensidade de magnetização por unidade de volume. Dividindo a expressão por  $H_0$  temos:

$$B/H_0 = 1 + 4\pi\chi \quad (3)$$

$B/H_0$  representa a permeabilidade magnética da substância, e  $\chi$ , igual a  $I/H_0$ , é uma medida da susceptibilidade da substância em relação à polarização magnética, e é chamada de susceptibilidade magnética (por unidade de volume). Usualmente a quantidade medida através de técnicas experimentais é a susceptibilidade magnética específica,  $\chi_s$ , relacionada com  $\chi$  através da densidade ( $d$ ) da substância, isto é:

$$\chi_s = \frac{\chi}{d} \quad (4)$$

As propriedades magnéticas dos complexos são frequentemente discutidas em termos de uma quantidade chamada momento magnético efetivo ( $\mu_{eff}$ ), relacionado com a susceptibilidade magnética pela expressão:

$$\mu_{eff} = (3k/N\beta^2)^{1/2}(\chi T)^{1/2} \quad (5)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzman,  $N$  é o número de Avogadro,  $\beta$  é o magneton de Bohr,  $\chi$  é a susceptibilidade magnética do composto e  $T$  a temperatura absoluta. Pela introdução dos valores numéricos das constantes, a equação (5) se reduz a:

$$\mu_{eff} = 2,828 (\chi T)^{1/2} \quad (6)$$

O momento magnético é uma grandeza que pode depender da temperatura. Assim, variações da temperatura podem influir nos cálculos de  $\mu_{eff}$ . Em termos do modelo de dipolo magnético, o momento magnético na direção  $Z$  ( $\mu_z$ ) para um íon é:

$$\mu_z = (L_z + 2S_z)\beta \quad (7)$$

onde  $L_z$  é o momento angular orbital total e  $S_z$  é o momento angular de spin total. O agrupamento desses dipolos  $\mu_z$ , quantizados ao longo ou contra o campo magnético aplicado na direção  $z$ , e possuindo uma energia térmica  $kT$ , dá origem a uma susceptibilidade expressa por:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (8)$$

Essa expressão representa a lei de Curie, onde  $C$  é a constante de Curie. Em complexos onde essa lei é obedecida, o  $\mu_{eff}$  é independente da temperatura. Em outras palavras, o  $\mu_{eff}$  está relacionado, mas não é idêntico a  $\mu_z$ . Entretanto, poucos sistemas são conhecidos nos quais a lei de Curie é obedecida. Frequentemente, é possível descrever o comportamento magnético como uma função da temperatura, modificando-se a expressão da lei de Curie do seguinte modo:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (9)$$

A equação (9) é a expressão da lei de Curie-Weiss, e  $\theta$  é a constante de Weiss. Em tais sistemas é possível calcular o momento magnético através de:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,828[x(T + \Theta)]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Esta lei tem significado apenas para sistemas magneticamente concentrados, isto é, para íons metálicos com vários elétrons desemparelhados.

Em geral, são conhecidos muitos tipos de comportamento magnético das substâncias, alguns dos principais podem ser vistos na Tabela 1.

Uma substância paramagnética é atraída em um campo magnético por uma força proporcional ao campo, e o paramagnetismo é geralmente causado pela presença na substância de íons, átomos ou moléculas que possuem elétrons desemparelhados. Cada elétron tem um momento paramagnético definido, existente mesmo na ausência de um campo externo. Uma substância diamagnética é repelida pelo campo. O comportamento diamagnético é devido aos pequenos momentos magnéticos dos elétrons que são induzidos pelo campo magnético externo, mas que não existem na ausência de campo. Os outros dois tipos de comportamento magnético citados na Tabela 1, ferromagnetismo e antiferromagnetismo, são de maior complexidade na abordagem matemática e não serão tratados aqui.

#### PARTE EXPERIMENTAL

De um modo geral, o método de síntese dos complexos de Ni(II) com  $\phi_3\text{AsO}$  consiste na mistura, a quente, de soluções eta-

nólicas do metal e do ligante, seguida de posterior secagem da solução resultante em dessecador sob vácuo. Como comentado na Introdução, alguns dos complexos aqui incluídos foram descritos anteriormente por outros autores:  $[\text{NiBr}_2(\phi_3\text{AsO})_2](1)$ ,  $[\text{NiCl}_2(\phi_3\text{AsO})_2](1,2)$ ,  $[\text{NiClO}_4(\phi_3\text{AsO})_4](2,3)$ , com valores de  $\mu_{\text{eff}}$  determinados; os complexos  $[\text{NiBr}_2(\phi_3\text{AsO})_4](3)$  e  $[\text{Ni(NO}_3)_2(\phi_3\text{AsO})_2](5)$  tiveram suas estruturas elucidadas, mas não foram determinados seus valores de  $\mu_{\text{eff}}$ . Os demais complexos são novos, e suas sínteses foram descritas resumidamente em comunicações anteriores (11). As sínteses dos complexos são descritas, em detalhe, a seguir.

#### SÍNTESE DOS COMPLEXOS

$\text{NiL}_2 \cdot 2(\phi_3\text{AsO})$  — soluções etanólicas de  $\text{NiL}_2$  (0,58g, 10 ml) e de  $\phi_3\text{AsO}$  (1,27g, 10 ml), em proporção M:L de 1:2, foram misturadas, a quente, resultando uma solução de coloração verde-escura. Um resfriamento posterior à temperatura ambiente provocou a precipitação de cristais amarelos, que foram imediatamente filtrados e lavados com etanol a frio. Ponto de fusão 237,0 — 238,3°C; percentagem de Ni(II): calculada 6,14%, experimental 5,93%.

$\text{NiL}_2 \cdot 4(\phi_3\text{AsO})$  — soluções etanólicas de  $\text{NiL}_2$  e de  $\phi_3\text{AsO}$ , na mesma proporção descrita acima, foram misturadas, a frio, resultando uma solução de cor marrom-

TABELA 1 — Tipos de comportamento magnético das substâncias

| Tipo                | Sinal de $\chi_m$ | dependência de $\chi_m$ sobre H | Origem  |
|---------------------|-------------------|---------------------------------|---|
| Diamagnetismo       | Negativo          | Independente                    | Carga eletrônica<br>{ Movimento orbital e de spin dos elétrons nos átomos<br>Interacção cooperativa entre momentos magnéticos de átomos individuais |
| Paramagnetismo      | Positivo          | Independente                    |   |
| Ferromagnetismo     | Positivo          | Dependente                      |   |
| Antiferromagnetismo | Positivo          | Pode ser dependente             |   |

clara. A solução foi colocada em dessecador com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. sob vácuo. Após alguns dias observou-se a formação de um composto de cor marrom-escura brilhante, que foi lavado com éter a frio. Ponto de fusão 201,5 — 203,5°C, percentagem de Ni(II): calculada 3,76%, experimental 3,80%.

$[\text{Ni(NO}_3)_2(\phi_3\text{AsO})_2]$  — soluções etanólicas de  $\text{Ni(NO}_3)_2$  (0,57g, 10 ml) e de  $\phi_3\text{AsO}$  (1,21g, 10 ml) com proporção M:L de 1:2, foram misturadas, a quente, resultando uma solução de cor verde-clara, que foi colocada em dessecador com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. sob vácuo. Após secagem observou-se a formação de um sólido cristalino de cor amarela, que foi lavado com etanol a frio. Ponto de fusão 220,0 — 223,0°C; percentagem de Ni(II): calculada 7,10%, experimental 6,95%.

$[\text{NiClO}_4(\phi_3\text{AsO})_4]\text{ClO}_4$  — soluções etanólicas de  $\text{Ni(ClO}_4)_2$  (0,91g, 10 ml) e de  $\phi_3\text{AsO}$  (1,20g, 10 ml) foram misturadas, a quente, produzindo imediata formação de um composto sólido de cor amarela-clara. O sólido foi filtrado e lavado com etanol a frio. Alterações estruturais devem ocorrer no complexo quando se aquece a 220-230°C, alterações estas já descritas por MANI (3). Percentagem de Ni(II): calculada 3,80%, experimental 3,79%.

$[\text{NiBr}(\phi_3\text{AsO})_4]\text{Br}$  — soluções etanólicas de  $\text{NiBr}_2$  (0,11g, 10 ml) e de  $\phi_3\text{AsO}$  (1,09g, 10 ml), com proporção M:L de 1:4, foram misturadas a quente e colocadas em dessecador com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. sob vácuo. Após alguns dias, observou-se a formação de um sólido laranja, que foi lavado com etanol a frio. Este complexo pode também ser obtido a partir da dissolução do composto azul  $[\text{NiBr}_2(\phi_3\text{AsO})_2]$  em tolueno, originando bons cristais. Neste caso há incorporação de moléculas de tolueno na estrutura (4). Ponto de fusão 194,3-197,0°C; percentagem de Ni(II): calculada 3,89%, experimental 3,74%.

$[\text{NiBr}_2(\phi_3\text{AsO})_2]$  — as soluções etanólicas de  $\text{NiBr}_2$  (0,22g, 10 ml) e de  $\phi_3\text{AsO}$  (1,09g, 10 ml) com proporção M:L de 1:2, foram misturadas a quente e colocadas em dessecador com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. sob vácuo, seguindo-se o procedimento já descrito. Após alguns dias, observou-se a formação de uma mistura de sólidos azul, laranja e verde. A dissolução dessa mistura de sólidos em clorobenzeno quente, e posterior resfriamento, forneceu bons cristais do complexo azul. Ponto de fusão 215,5 — 217,4°C; percentagem de Ni(II): calculada 6,80%, experimental 6,57%.

$[\text{NiCl}_2(\phi_3\text{AsO})_2]$  — as soluções etanólicas ferventes de  $\text{NiCl}_2$  (0,14g, 10ml) e de  $\phi_3\text{AsO}$  (0,71g, 10 ml), em proporção M:L de 1:2, foram misturadas e a solução resultante colocada em dessecador com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. sob vácuo, observando-se após alguns dias a formação de uma mistura de sólidos azul, laranja e verde, de modo análogo ao descrito acima. A dissolução dessa mistura de sólidos em clorobenzeno quente, seguida de resfriamento, resultou na obtenção do composto azul. Ponto de fusão 189,5 - 191,0°C; percentagem de Ni(II): calculada 7,58%, experimental 7,51%.

#### DETERMINAÇÃO DE $\mu_{\text{eff}}$

Para o cálculo da susceptibilidade magnética de uma dada substância, inicialmente deve ser usado um padrão, cujo  $\chi$  seja conhecido, para calibração da balança de Gouy. Essencialmente, isto envolve a determinação da variação do peso de uma dada massa do padrão em ausência e em presença de campo magnético. O conhecimento da constante de calibração do aparelho permite o cálculo da susceptibilidade magnética de um dado composto. Da mesma forma que em outras técnicas de caracterização de compostos de coordenação, para a determinação da susceptibilidade magnética o complexo deve estar puro, seco e pulverizado.

O aparelho montado em nosso laboratório consta de uma balança Mettler H-6, com precisão de 0,1 mg, e de um eletroímã com intensidade de aproximadamente 8.000 gauss. Esse aparelho não permite a obtenção de valores de susceptibilidade magnética a temperaturas diferentes da ambiente. Os tubos de medida foram calibrados com o padrão tetra(tiocianato) cobaltato(II) de mercúrio(II), Hg[Co(NCS)<sub>4</sub>], cujo valor de  $\chi$  é 16,44.10<sup>-6</sup> a 20°C. Para o cálculo da susceptibilidade magnética foi utilizada a equação:

$$\chi(D-A) - (0,029 \cdot 10^{-6})v = K [(E-D) - (B-A)] \quad (11)$$

onde A é a massa do tubo vazio sem campo, B é a massa do tubo com campo, C é a massa do tubo com água destilada sem campo, D é a massa do tubo com amostra sem campo, E é a massa do tubo com amostra com campo, v é o volume do tubo, obtido da relação (C-A)/d (d é a densidade da água na temperatura de trabalho), K é a constante de calibração do aparelho, igual a 4,77.10<sup>-4</sup>, e 0,029.10<sup>-6</sup> é a susceptibilidade do ar a volume constante (em unidades cgs).

A susceptibilidade magnética por mol da substância,  $\chi_m$ , mais importante para as aplicações em Química, é obtida multiplicando-se  $\chi$ , obtido através da equação (7), pelo peso molecular do composto:

$$\chi_m = \chi \cdot M \quad (12)$$

Como o valor de  $\chi_m$  de um composto é a soma das contribuições paramagnéticas do complexo e diamagnéticas do metal, dos ligantes e dos íons presentes, a susceptibilidade dos elétrons desemparelhados,  $\chi'_m$ , pode ser obtida da seguinte relação aditiva:

$$\chi_m = \chi'_m + \chi_m(\text{íon metálico}) + \chi_m(\text{ligante}) + \chi_m(\text{íons}) \quad (13)$$

Nesta equação, os últimos três termos representam as contribuições diamagnéticas do íon metálico, dos ligantes e de outros íons presentes no complexo. Assim, é necessário corrigir o valor de  $\chi_m$  medido para se obter apenas a contribuição paramagnética referente ao íon metálico do composto. Como as susceptibilidades das espécies diamagnéticas variam pouco, é possível, com as correções diamagnéticas obter a soma  $\chi'_m + \chi_m(\text{íon metálico})$ , que consideramos igual a  $\chi'_m$ . Os valores utilizados de correções diamagnéticas para os vários íons e para o ligante  $\phi_3\text{AsO}$  encontram-se na Tabela 2. Com o valor de  $\chi'_m$  determinado, pode-se então calcular o momento magnético do composto,  $\mu_{\text{eff}}$ , através da equação (6).

TABELA 2 — Correções diamagnéticas para íons (9) e para o  $\phi_3\text{AsO}$  (1).

| Fórmula                       | $\chi_m \cdot 10^{-6}$ cgs |
|-------------------------------|----------------------------|
| Br <sup>-</sup>               | 35                         |
| Cl <sup>-</sup>               | 23                         |
| ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 32                         |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 19                         |
| I <sup>-</sup>                | 51                         |
| $\phi_3\text{AsO}$            | 201                        |

### CÁLCULOS E RESULTADOS

Todos os dados experimentais, bem como os valores calculados de  $\chi'_m$  e  $\mu_{\text{eff}}$  para cada complexo, podem ser observados na Tabela 3. Incluímos, a seguir, um exemplo do procedimento efetuado para se determinar o momento magnético do complexo [NiBr<sub>2</sub>( $\phi_3\text{AsO}$ )<sub>2</sub>], a temperatura de 300K. Os dados experimentais obtidos foram: A = 3,0727g; B = 3,0720g; C = 3,8602g; D = 3,6387g; E = 3,6455g. O volume v do tubo é obtido da relação seguinte: v = (C-A)/d, onde d é a densidade da água na referida temperatura (300K), igual a 0,9965g.ml<sup>-1</sup>. Assim:

$$v = \frac{3,8602 - 3,0727}{0,9965} \rightarrow v = 0,7903 \text{ ml}$$

Levando os valores de K e de v na equação (7), temos:

$$\begin{aligned} \chi(3,6387 - 3,0727) - (0,029 \cdot 10^{-6})0,7903 &= \\ = 4,77 \cdot 10^{-4} [(3,6455 - 3,6387) - (3,0720 - & 3,0727)] \end{aligned}$$

Resolvendo, temos:

$$\chi = 6,3612 \cdot 10^{-6} \text{ cgs.}$$

A susceptibilidade por mol do complexo,  $\chi_m$ , é obtida através da equação (8), com M igual a 862,65 para o complexo em questão. Então:

$$\chi_m = 6,6312 \cdot 10^{-6} \cdot 862,65 = 5487 \cdot 10^{-6} \text{ cgs}$$

A susceptibilidade magnética do íon metálico ( $\chi'_m$ ) é obtida através das correções apresentadas na equação (9). Os valores de correções diamagnéticas dos ligantes estão na Tabela 2. Assim:

$$\chi'_m = \chi_m - 2\chi_m(\phi_3\text{AsO}) - 2\chi_m(\text{Br}^-)$$

$$\chi'_m = 5487 \cdot 10^{-6} - 2(201 \cdot 10^{-6}) - 2(35 \cdot 10^{-6})$$

$$\chi'_m = 5015 \cdot 10^{-6} \text{ cgs}$$

Com o valor de  $\chi'_m$ , podemos calcular através da equação (6) o momento magnético do complexo:

TABELA 3 — Susceptibilidades magnéticas encontradas e momentos magnéticos calculados, à temperatura ambiente, para os complexos de Ni(II) com o  $\phi_3\text{AsO}$ .

| Complexo   | $\chi'_m \cdot 10^6$ cgs | $\mu_{\text{eff}}$ (BM) | Estrutura prevista |
|--|--------------------------|-------------------------|--------------------|
| [NiI <sub>2</sub> ( $\phi_3\text{AsO}$ ) <sub>2</sub> ]                      | 2932                     | 2,65                    | Tetraedro*         |
| NiL <sub>2</sub> . 4( $\phi_3\text{AsO}$ )                                   | 3853                     | 3,04                    | Pirâmidal quadrado |
| [Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( $\phi_3\text{AsO}$ ) <sub>2</sub> ]     | 4655                     | 3,34                    | Octaedro           |
| [Ni(ClO <sub>4</sub> )( $\phi_3\text{AsO}$ ) <sub>4</sub> ] ClO <sub>4</sub> | 4448                     | 3,27                    | Pirâmidal quadrado |
| [NiBr( $\phi_3\text{AsO}$ ) <sub>4</sub> ] Br                                | 4319                     | 3,22                    | Pirâmidal quadrado |
| [NiBr <sub>2</sub> ( $\phi_3\text{AsO}$ ) <sub>2</sub> ]                     | 5015                     | 3,47                    | Tetraedro          |
| [NiCl <sub>2</sub> ( $\phi_3\text{AsO}$ ) <sub>2</sub> ]                     | 5257                     | 3,56                    | Tetraedro          |

\* O valor encontrado neste caso é incoerente tendo em vista que o  $\mu_{\text{eff}}$  "spin only" é de 2,83 B.M.

TABELA 4 — Valores de momentos magnéticos à temperatura ambiente de alguns complexos de Ni(II) com  $\phi_3\text{AsO}$

| Composto  | $\mu_{\text{eff}}$ (BM)                                     | Estrutura prevista    | Referência |
|---|---|-----------------------|------------|
| $[\text{NiCl}_2(\phi_3\text{AsO})_2]$                         | $\left\{ \begin{array}{l} 3,95 \\ 3,69 \end{array} \right.$ | Tetraedro             | 1<br>2     |
| $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)(\phi_3\text{AsO})_4(\text{ClO}_4)]$ | $\left\{ \begin{array}{l} 3,50 \\ 3,51 \end{array} \right.$ | Piramidal<br>Quadrado | 3<br>2     |
| $[\text{NiBr}_2(\phi_3\text{AsO})_2]$                         | 3,96  | Tetraedro             | 1          |

mesmo apresenta geometria quadrada planar.

O sítio de coordenação do  $\phi_3\text{AsO}$  é o átomo de oxigênio, classificado como um doador do tipo duro. Os complexos formados entre esse ligante e os metais de transição devem ser de alto spin. Isto realmente se verifica em alguns dos compostos por nós estudados e anteriormente descritos na literatura, cujos valores de momento magnético podem ser vistos na Tabela 4.

Comparando-se os resultados de  $\mu_{\text{eff}}$  dos complexos por nós sintetizados (Tabela 3) com os valores encontrados por outros autores (Tabela 4), alguns comentários podem ser feitos. Os compostos  $[\text{NiBr}_2(\phi_3\text{AsO})_2]$  e  $[\text{NiCl}_2(\phi_3\text{AsO})_2]$ , estudados por GOODGAME & COTTON (1), apresentam valores de  $\mu_{\text{eff}}$  bem maiores, 3,96 e 3,95 BM, respectivamente, do que os calculados neste trabalho (3,47 e 3,57 BM), apesar de nossos valores estarem no limite inferior da faixa de momento magnético para compostos tetraédricos com simetria  $T_d$ , de 3,5 a 4,2 BM (6, 12), se bem que os próprios autores admitem que os complexos devem ter uma geometria pseudotetraédrica, devido à presença de ligantes diferentes. PHILLIPS & TYREE (2) também encontraram um va-

lor de momento magnético para o  $[\text{NiCl}_2(\phi_3\text{AsO})_2]$  de 3,69 BM, inferior ao calculado na referência (1), porém dentro das previsões teóricas de FIGGIS (6, 12), e muito mais próximo do valor por nós obtido.

Para o complexo  $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)(\phi_3\text{AsO})_4(\text{ClO}_4)]$  obtivemos um valor de  $\mu_{\text{eff}}$  de 3,27 BM, também abaixo dos valores obtidos por outros autores (2, 3), porém há uma certa controvérsia sobre o tipo de estrutura desse complexo. Phillips e Tyree<sup>2</sup>, através de dados de momento magnético e de condutância molar, compararam o composto ao análogo de Ni(II) com trifenilfosfinóxido ( $\phi_3\text{PO}$ ), descrito por COTTON & BANNISTER (13) como um complexo do tipo  $[\text{Ni}(\phi_3\text{PO})_4(\text{ClO}_4)_2]$ , com estrutura intermediária entre tetraédrica e quadrada planar. MANI (3), por outro lado, ao estudar as formas isômeras dos complexos de  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$  com os ligantes  $\phi_3\text{AsO}$  e  $\phi_3\text{PO}$  propõe para o composto amarelo  $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)(\phi_3\text{AsO})_4(\text{ClO}_4)]$ , de acordo com os dados de momento magnético e de espectro de absorção, uma estrutura do tipo pirâmide de base quadrada. Esta última hipótese deve ser a mais provável, de acordo com as evidências mostradas pelo espectro eletrônico (11).  
O complexo  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\phi_3\text{AsO})_2]$ , cuja

estrutura foi determinada por difração de raios-X como sendo octaédrica (5), apresenta um valor de momento magnético compatível com as previsões teóricas para compostos octaédricos de Ni(II), na faixa de 3,1 — 3,3 BM, sendo o estado fundamental um triplete ( $^3A_{2g}$ ), com a teoria prevendo estes valores através da mistura dos momentos orbitais dos estados excitados via acoplamento spin-órbita (6, 12).

O complexo  $[\text{NiBr}(\phi_3\text{AsO})_4]\text{Br}$ , cuja estrutura também foi determinada pela técnica de difração de raios-X (4), apresenta um valor de momento magnético de 3,22 BM, condizente com a previsão teórica e com os valores de  $\mu_{\text{eff}}$  dos compostos de Ni(II) pentacoordenados de simetria piramidal quadrada (3, 14-16), mostrando também uma grande contribuição orbital presente no nível fundamental. Interpretações qualitativas do espectro eletrônico deste composto evidenciam a estrutura piramidal quadrada, com os ligantes coordenados no plano da molécula e com o brometo na posição axial (11).

O composto  $[\text{Ni}(\phi_3\text{AsO})_2]$  apresenta um valor de momento magnético muito

baixo para a estrutura prevista (tetraédrica), estando esta discrepância pressupostamente ligada a questões de ordem experimental. Porém, devemos lembrar que desvios da esteoquímica tetraédrica, ou uma estrutura intermediária entre esta e a quadrada planar, podem causar erros de interpretação dos valores encontrados de  $\mu_{\text{eff}}$ . No entanto, o composto é claramente paramagnético. O  $\mu_{\text{eff}}$  do complexo  $[\text{Ni}(\phi_3\text{AsO})_2]$  (3,04 BM) encontra-se um pouco abaixo do valor esperado para a simetria proposta, que acreditamos ser do tipo pentacoordenada com estrutura piramidal quadrada, porém não sendo descartada a possibilidade do mesmo apresentar outra esteoquímica. Medidas posteriores utilizando outras técnicas de caracterização de compostos de coordenação deverão levar à atribuição definitiva da esteoquímica desses complexos.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Prof.<sup>a</sup> Dra. Ana Maria Galindo Massabni, do IQ — UNESP, pelas valiosas discussões e sugestões.

OLIVEIRA, L.F.C. & MASSABNI, A.C. — Magnetic susceptibility of nickel (II) complexes. Complexes with triphenylarsine oxide. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 10:53-62, 1985.

**ABSTRACT:** In this article synthesis and magnetic susceptibilities of Nickel (II) complexes with triphenylarsine oxide ( $\phi_3\text{AsO}$ ) are described. Magnetic moments ( $\mu_{\text{eff}}$ ) were calculated and the results are compared to those analogous complexes described in the literature with the purpose of establishing the stereochemistry of the complexes. Complexes of formula  $[\text{NiX}(\phi_3\text{AsO})_2]$  ( $X = \text{ClBr}$ ), with  $\mu_{\text{eff}}$  between 3,5 and 4,2 BM, are tetrahedral. Complexes of formula  $[\text{NiX}(\phi_3\text{AsO})_4]$  ( $X = \text{Cl, Br, ClO}_4$ ), with  $\mu_{\text{eff}}$  between 3,1 and 3,3 BM, are square pyramidal, and the complex  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\phi_3\text{AsO})_2]$  is octahedral, with  $\mu_{\text{eff}}$  between 3,1 and 3,3 BM.

**KEY-WORDS:** Magnetic susceptibility; nickel (II) complexes; triphenylarsine oxide.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GOODGAME, D.M.L. & COTTON, F.A. — *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 5779.
- PHILLIPS, D.J. & TYREE, S.Y. — *J. Am. Chem.*, 1961, 83, 1806.
- MANI, F. — *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 1971, 7(5), 477.
- OLIVEIRA, G. et alii — *Inorg. Chim. Acta*, 1984, 89, 9.

5. MARQUES, C.M.P. — *Determinação da estrutura do dinitratobis (trifênilsarsinóxido) níquel (II)*. Araraquara, Instituto de Química, UNESP, 1980. (Dissertação de Mestrado).
6. FIGGIS, B.N. — *Introduction to ligand fields*. New York, Wiley, 1966.
7. FIGGIS, B.N. & LEWIS, J. — *Prog. Inorg. Chem.*, 1964, 6, 37.
8. COTTON, F.A. & WILKINSON — *Advanced Inorganic Chemistry*. 4. ed. New York, Wiley, 1980.
9. ANGELICI, R.J. — *Synthesis and techniques in Inorganic Chemistry*. Philadelphia, Saunders, 1977.
10. SELWOOD, P.W. — *Magnetochemistry*. New York, Interscience Publ., 1962.
11. OLIVEIRA, L.F.C. & MASSABNI, A.C. — 5.º Encontro Regional de Química (SBQ), Araraquara, SP, 1983; Anais da 36.ª Reunião Anual da SBPC, São Paulo, SP, 1984; Anais do II Simposio Nacional de Química Inorgânica, São Paulo, SP, 1984.
12. FIGGIS, B. An. — *Nature*. 1958, 182, 1568.
13. COTTON, F.A. & BANNISTER, E. — *J. Chem. Soc.*, 1960, 1873.
14. LEWIS, J. *et alii* — *Nature*. 1965, 207, 4992.
15. GOODGAME, D.M.L. *et alii* — *J. Chem. Soc. A.*, 1970, 1352.
16. MORASSI, R. *et alii* — *Coord. Chem. Rev.*, 1973, 11, 343.

Recebido em 09.08.85