

ADUTOS SÓLIDOS DE BASES ORGÂNICAS COM ÁCIDOS INORGÂNICOS

A. Derbli Pinto *
A.C. Massabni *

DERBLI PINTO, A. & MASSABNI, A.C. — Adutos sólidos de bases orgânicas com ácidos inorgânicos. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 5:17-28, 1980.

RESUMO: Neste trabalho foram preparados adutos sólidos de trifetilfosfínico (tftpo), tribenzilfosfínico (tbpo), trifenilarsinóxido (tfaço), trimetilaminóxido (tmao), piridina-N-óxido (py-o) e 1-fenil-3, 5-dimetilpirazol (fdmp) com os ácidos iodídrico nítrico e perclórico.

Os resultados analíticos mostraram a formação de compostos de proporção molar 1:1 para os adutos de fdmp, tfaço, tmao e py-o; o tbpo formou somente adutos do tipo 2:1 (base: ácido). Com o tftpo foram obtidos os dois tipos de adutos.

Os espectros no i. v. foram medidos e fez-se a atribuição das frequências correspondentes aos estiramentos N-H e O-H nos adutos 1:1 e formação de ponte de H+ simétrica do tipo O...H+...O nos adutos 2:1. Também são observados os deslocamentos das frequências de estiramento $\nu(\text{P-O})$, $\nu(\text{N-O})$ e $\nu(\text{As-O})$ em relação às bases livres.

As atribuições de frequências dos grupos NO_3^- e ClO_4^- mostraram que estes ânions podem ser iônicos ou monodentados.

UNITERMOS: Adutos sólidos, bases orgânicas, ácidos inorgânicos, espectro-fotometria infravermelha.

INTRODUÇÃO

Fosfinóxidos, arsinóxidos, aminóxidos e derivados pirazólicos são bases de Lewis utilizadas com frequência como ligantes em nossos laboratórios para a síntese de compostos de coordenação de vários sais metálicos (1-3). Como

esses compostos são obtidos em solventes anídeos como etanol, acetona, benzeno, etc, muitas vezes são utilizados ácidos como HCl, HBr, HI, HNO_3 e HClO_4 para preparar, solubilizar, ou ainda estabilizar o sal metálico naqueles solventes. Em alguns casos ocorre a cristalização do aduto resultante da associação

* Departamento de Química Geral e Inorgânica — Instituto de Química — UNESP — “Campus” de Araraquara.

do ligante com o ácido preferencialmente ao complexo metálico $\nu(4)$. Em outros casos obtém-se o íon metálico coordenado somente ao ânion e o cátion é constituído de uma associação entre o ligante orgânico e o próton $H^+(5)$.

O estudo da interação entre os ligantes utilizados e os ácidos citados não só possibilita o estabelecimento de correlações estruturais entre aqueles ligantes, como também auxilia no esclarecimento das estruturas dos complexos metálicos obtidos.

Além disso, o estudo encontra aplicações nos processos de extração de ácidos.

($C_6H_5CH_2$)₃PO, tupo,
 (C_6H_5)₃PO, tupo,
 (C_6H_5)₃AsO, tfaço,
 (CH_3)₃NO.2H₂O, tmao,
 C₅H₅NO.2H₂O, py-o,

1-fenil-3, 5-dimetilpirazol, fdmp (líquido), P.E. = 103-110/1-2mmHg.

Os ácidos utilizados eram reagentes p.a. da Carlos Erba (HI e HNO₃) e da Merck (HClO₄) e foram utilizados sem prévia purificação.

a) *Obtenção dos adutos*

De um modo geral os adutos sólidos foram preparados por dissolução da base orgânica em etanol ou acetona a quente, com a adição do ácido em proporção molar 1:1. A solução era esfriada à temperatura ambiente, ou em geladeira, até a cristalização. Os sólidos eram filtrados, lavados com etanol ou acetona frios e depois com éter, e secos em dessecador a vácuo com P₄O₁₀.

Algumas vezes foi necessária a adição de solventes como éter de petróleo, tetracloreto de carbono ou benzeno para ocorrer a cristalização.

dos por bases orgânicas em solventes não aquosos (6-11).

Neste trabalho são preparados e estudados adutos sólidos de trifenilfosfinóxido (tupo), tribenzilfosfinóxido (tbpo), trifenilarsinóxido (tfaço), trimetilaminóxido (tmao), piridina-N-óxido (py-o) e 1-fenil-3,5-dimetilpirazol (fdmp) com HI, HNO₃ e HClO₄.

Parte Experimental

As bases orgânicas utilizadas, todas disponíveis em nossos laboratórios, apresentaram os seguintes pontos de fusão:

P.F. = 215- 7°C
 P.F. = 152- 4°C
 P.F. = 194- 6°C
 P.F. = 89-90°C
 P.F. = 63- 6°C

Os adutos obtidos são todos brancos e cristalinos. No caso dos compostos com HI verificou-se que ocorre decomposição gradativa, com escurecimento do sólido e possível formação de iodo (I₂).

Não foram obtidos compostos sólidos de dibenzilfosfinóxido com os ácidos citados. Com tfaço e py-o obtivemos somente sólidos estáveis com HNO₃. Com tupo foram obtidos compostos estáveis dos tipos 1:1 e 2:1 com HNO₃ e HClO₄; com HI forma-se somente um óleo escuro; Hadzi (12) obteve somente o aduto 1:1 de tupo com HNO₃.

b) *Pontos de fusão*

Os pontos de fusão foram obtidos num aparelho Mettler FP-2 e estão representados na Tabela I.

TABELA I Fórmulas dos adutos, intervalos de fusão e resultados analíticos.

Aduto	Intervalos de Fusão ou de Decomposição em °C	Análise % de ácido calc.	Análise obs.
fdmp.HClO ₄	120-172(?)	36,86	35,4
fdmp.HNO ₃	100-104	26,80	27,0
fdmp.HI	124-137	42,64	42,1
2tbpo.HClO ₄	211-215	13,56	12,5
2tbpo.HNO ₃	(148)212-217	8,96	8,5
2tbpo.HI	(185)207-213	16,65	16,6
tupo.HClO ₄	67-81	26,54	26,5
2tupo.HClO ₄	101-106	15,30	14,9
tupo.HNO ₃	51-55	18,47	18,1
2tupo.HNO ₃	176-206	10,18	10,1
tmao.HClO ₄	71-174(?)	57,26	57,0
tmao.HNO ₃	50-68	45,65	44,9
tmao.HI	121-144	63,03	61,1
tfaço.HNO ₃	109-114	16,36	16,6
py-o.HNO ₃	50-67	39,87	37,6

Em muitos casos ocorre a decomposição do aduto com liberação do ácido volátil (HI e HNO₃). Nestes casos o intervalo de fusão é muito grande e o ponto de fusão propriamente dito corresponde em geral ao da base orgânica utilizada (exceção do fdmp).

Os adutos de fdmp e de tmao com HClO₄ são os que apresentam maior intervalo de fusão e se decompõem a temperaturas mais elevadas em relação aos adutos correspondentes com HI e HNO₃.

c) *Análises*

Foram feitas as análises dos adutos obtidos dissolvendo-se os compostos em pequena quantidade de etanol, juntandose água para a dissociação e titulando-se o ácido liberado com solução padroni-

zada de NaOH 0,10N. Utilizou-se fenolftaleína como indicador em todos os casos.

Os resultados analíticos estão representados na Tabela I.

Conforme se pode verificar, os adutos de fdmp, tfaço, tmao e py-o correspondem a compostos com a proporção molar 1:1. Já os adutos com tpo são do tipo 2:1 (base: ácido).

d) Espectros no infravermelho

Os espectros dos adutos na região 4000-200 cm^{-1} foram registrados num espectrofotômetro Perkin Elmer 457, utilizando as técnicas de pastilhas em KBr e de suspensão em nujol ou fluorolube entre janelas de KBr. Os espectros dos adutos foram comparados com os das bases puras.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os compostos sólidos obtidos são de dois tipos: (I) L.HA (L = fdmp, tmao, tpo, tfaço e py-o, A = I^- , NO_3^- ou ClO_4^-) e (II) 2L.HA (L = tpo ou tpo; A = I^- , NO_3^- ou ClO_4^-).

Quando duas moléculas da base (L) estão associadas a uma molécula do ácido HA deve ocorrer a transferência efetiva do próton H^+ com a formação de um cátion do tipo $[\text{L} \dots \text{H}^+ \dots \text{L}]$ e do ânion A^- . O composto neste caso se comporta como um sal.

Quando o composto é do tipo 1:1, ou seja L.HA, ocorre a formação de um aduto típico podendo a ligação HA ter caráter iônico ou covalente.

É interessante observar que com tpo ocorrem somente adutos do tipo 2L.HA e com tpo podem ocorrer os dois tipos de adutos.

Parris e Long (13), na tentativa de preparar complexos sólidos de tribenzil-sinóxido (tbaço) com cloretos, nitratos e percloratos hidratados de Cr (III), Fe (II), Fe (III) e Ni (II) obtiveram somente compostos de associação dos dois tipos acima citados, ou seja, tbaço.HA e 2tbaço.HA (A = I^- , NO_3^- ou ClO_4^-). Com tpo, Hadži (12) obteve os dois tipos de adutos, tanto com HCl como com HBr, mas com HNO_3 só se formou o tpo. HNO_3 .

Hadži (12) estudou, principalmente por espectroscopia no infravermelho, adutos sólidos de várias bases, incluindo-se o tpo, o tfaço e o py-o, com HCl, HBr, HNO_3 e ácido tricloracético (TCA). O tpo formou adutos do tipo (I) com HNO_3 e TCA e dos tipos (I) e (II) com HCl e HBr. Com tfaço ele obteve somente o aduto com TCA e com o py-o foram obtidos somente adutos do tipo (I) com HCl HBr e TCA. Hadži não obteve os adutos de tfaço e py-o com HNO_3 . A formação de ponte de H^+ simétrica do tipo $\text{O} \dots \text{H}^+ \dots \text{O}$ é proposta pelo autor para os adutos do tipo (II).

A presença de cátions do tipo $[\text{L} \dots \text{H}^+ \dots \text{L}]$ foi confirmada por Harris e col (14) no complexo $[(\text{tfaço})_2\text{H}^+]_2 [\text{Hg}_2\text{Br}_6]^{2-}$ através da determinação da estrutura do composto por difração de raios-X.

Espectros no infravermelho

- a) Adutos de fdmp com HClO_4 , HNO_3 e HI
fdmp.HClO₄

No espectro deste aduto em pastilha de KBr aparece uma banda larga na região 2.200-3.200 cm^{-1} , com várias componentes correspondente ao estiramento $\text{N} \dots \text{H}$ (15) e resultante da ligação formada entre o N-pirazólico e o hidrogênio do HClO_4 . O centro da banda está em 2.800 cm^{-1} .

As principais bandas do fdmp aparecem também no espectro i.v. do aduto.

No grupo perclorato, quando iônico (ClO_4^-), ocorrem somente duas bandas ativas no i.v., uma em 1.110 cm^{-1} e outra em 626 cm^{-1} , e quando monodentado (simetria C_{3v}) as bandas ativas no i.v. aparecem em 1.160, 1.030, 930, 638, 620 e 482 cm^{-1} (16).

No espectro do fdmp.HClO₄ encontramos uma banda forte e larga em 1.110 cm^{-1} aproximadamente e outra em 1.055 cm^{-1} . Em 1.030 cm^{-1} o ligante livre também absorve. Outras bandas ocorrem no fdmp. HClO_4 em 930 cm^{-1} e 630 cm^{-1} (com ombros); a banda em 640 cm^{-1} aparece também no ligante livre, mas é intensificada no aduto. Em 462 cm^{-1} ocorre uma banda fraca atribuída ao ligante, não sendo observada no aduto nenhuma banda em 482 cm^{-1} . Outra banda de intensidade média, em 820 cm^{-1} , ocorre somente no aduto.

A análise do espectro do fdmp.HClO₄ em relação ao fdmp livre, permite concluir que é mais provável a presença do grupo perclorato monodentado, de modo que o aduto parece ser não iônico no estado sólido.

fdmp.HNO₃

São observadas no espectro do aduto as principais bandas do fdmp, além de uma banda larga centrada em 2.500 cm^{-1}

correspondente ao estiramento $\text{N} \dots \text{H}$. A banda larga se estende de 2.200 a 3.000 cm^{-1} e apresenta várias componentes. O estiramento $\text{N} \dots \text{H}$ neste aduto ocorre em energia mais baixa do que do aduto com HClO_4 , o que indica que a ligação $\text{N} \dots \text{HNO}_3$ é mais fraca do que a ligação $\text{N} \dots \text{HClO}_4$.

As frequências ativas no infravermelho do grupo NO_3^- da literatura (16) são as seguintes:

NO_3^- (iônico): 1390, 830 e 720 cm^{-1}
— ONO_2 (monodentado) $\left\{ \begin{array}{l} 1480-1530, 1250-1290, 970-1030, \\ 780-800, \sim 740, \\ \sim 715 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$

Bandas do NO_3^- , observadas no aduto: 1380, 1285, 1025, 830, 715 cm^{-1}

Deve-se observar também que ocorre forte absorção do fdmp livre em 1.500 cm^{-1} e em 780 cm^{-1} , frequências correspondentes também ao NO_3^- monodentado.

As três frequências de NO_3^- iônico aparecem no espectro do aduto (1.380, 830, 715 cm^{-1}). Por outro lado, algumas frequências típicas do NO_3^- monodentado também ocorrem no espectro do aduto (1.285 e 1.025 cm^{-1}). No entanto, a banda forte em 1.285 cm^{-1} não ocorre no fdmp livre, mas ocorre no aduto com HNO_3 . Também em 1.030 cm^{-1} ocorre uma banda média no fdmp livre.

fdmp.HI

O espectro deste aduto é muito semelhante ao do fdmp livre na região

TABELA II Frequências no infravermelho das ligações (N-H), (O-H), (P-O), (N⁻O) e (As-O) e dos ânions ClO₄⁻ e NO₃⁻

Adutos	ν(N-H) ou	ν(P-O)	Frequências de ClO ₄ ⁻ e	
	ν(O-H)cm ⁻¹	ν(As-O) ou ν(N-O)cm ⁻¹	NO ₃ ⁻ cm ⁻¹	
fdmp.HClO ₄	3200-2200	—	1110, 1055, 930, 640, 630	
fdmp.HNO ₃	3000-2200	—	1380, 1285, 1025, 830, 715	
fdmp.HI	3000-2500	—	—	
2tbpo.HCl	—	920-940	1090, 625	
2tbpo.HNO ₃	—	920-940	1430, 1385, 1330, 1240	
		520	1005, 815, 725	
2tbpo.HI	—	920-940	—	
tfpo.HClO ₄	(?)	900(?)	1100, 630	
2tfpo.HClO ₄	—	900(?)	1100, 630	
tfpo.HNO ₃	(?)	1060	1640, 1420, 1260, 955, 788	
		652		
2tfpo.HNO ₃	—	1090, 900	1390, 830, 720	
tmao.HClO ₄	(?)	960	1100, 930, 640, 630, 490	
tmao.HNO ₃	3200-2300	950	1480, 1380, 1040, 830	
tmao.HI	3300-2700	945, 930	—	
tfaso.HNO ₃	3000-2100	745	1385, 810 (820, 830), 715	
pv/o.HNO ₃	2700-2200	1225	1380, 1285, 1025, 950, 830	
			810, 715	

1.650-500cm⁻¹. Algumas bandas do fdmp sofreram pequenos deslocamentos (5-10cm⁻¹). A banda larga de N...H ocorre a ~2.500-3.000cm⁻¹ com centro em 2.750cm⁻¹.

As bandas dos três adutos na região 2.500-3.500cm⁻¹ estão representadas, para efeito de comparação, na fig. 1.

Duas bandas adicionais a 1.115 e a 1.285cm⁻¹, que não foram identificadas, ocorrem também no espectro deste aduto; o fdmp livre apresenta uma banda em 1.130cm⁻¹ que não ocorre no aduto.

b) Adutos de tbpo com HClO₄, HNO₃ e HI

2tbpo.HClO₄

A banda correspondente ao estiramento O...H que deve ocorrer acima de 1.700cm⁻¹ não foi observada no espectro deste aduto; trata-se de um composto do tipo (II) com ligação simétrica [tbpo...H⁺...tbpo]. Hadzi (12) e Harris e col. (14) também não observaram a banda de O-H nos espectros dos compostos do tipo (II) por eles estudados.

No espectro do 2tbpo.HClO₄ ocorre uma banda relativamente larga na região 1.300-1.600cm⁻¹ que pode estar relacionada com a formação da ponte de H⁺ simétrica. Banda semelhante foi também observada nos adutos do tipo (II) de tbpo com HNO₃ e HI.

As frequências correspondentes ao ClO₄⁻ iônico foram observadas em 1.090 e 625cm⁻¹. Uma banda adicional, além das bandas principais do tbpo livre, foi encontrada no espectro do aduto em 920-940cm⁻¹. A banda é relativamente larga

e de intensidade média-forte e foi por nós atribuída ao estiramento ν(P-O) devido à associação do oxigênio com o próton H⁺. A frequência ν(P-O) no tbpo livre ocorre em 1.185-90cm⁻¹ (1) e desaparece no aduto.

2tbpo.HNO₃

O espectro deste aduto é bastante complicado em vista do elevado número de bandas. Neste caso, novamente, observou-se uma banda larga, com várias componentes, na região 1.300-1.700cm⁻¹, correspondente à formação do aduto. Nesta região aparecem bandas do grupo NO₃⁻ e do tbpo.

As frequências do grupo NO₃⁻ ocorrem em 1.430 (larga), 1.385, 1.330, 1.240cm⁻¹ (o tbpo livre também absorve em 1.240cm⁻¹), 1.005, 815(825) e 725cm⁻¹. Tais frequências sugerem a existência de NO₃⁻ iônico, como era de se esperar uma vez que o composto é do tipo (II). Por outro lado, pela análise do espectro não se pode desprezar a possibilidade de existência de NO₃ monodentada (16).

Além dessas bandas ocorre outra a 920-940cm⁻¹ atribuída a ν(P-O) associada ao H⁺, além de uma larga em 520cm⁻¹. A banda correspondente a ν(P-O) em 1.185-90cm⁻¹ do tbpo livre desaparece no aduto.

2tbpo.HI

Novamente observou-se a ocorrência da banda larga em 1.300-1.600cm⁻¹, com várias componentes correspondentes do tbpo.

Neste caso também foi atribuída ν(P-O) à banda larga e forte que ocorre em 920-40cm⁻¹. A banda correspondente

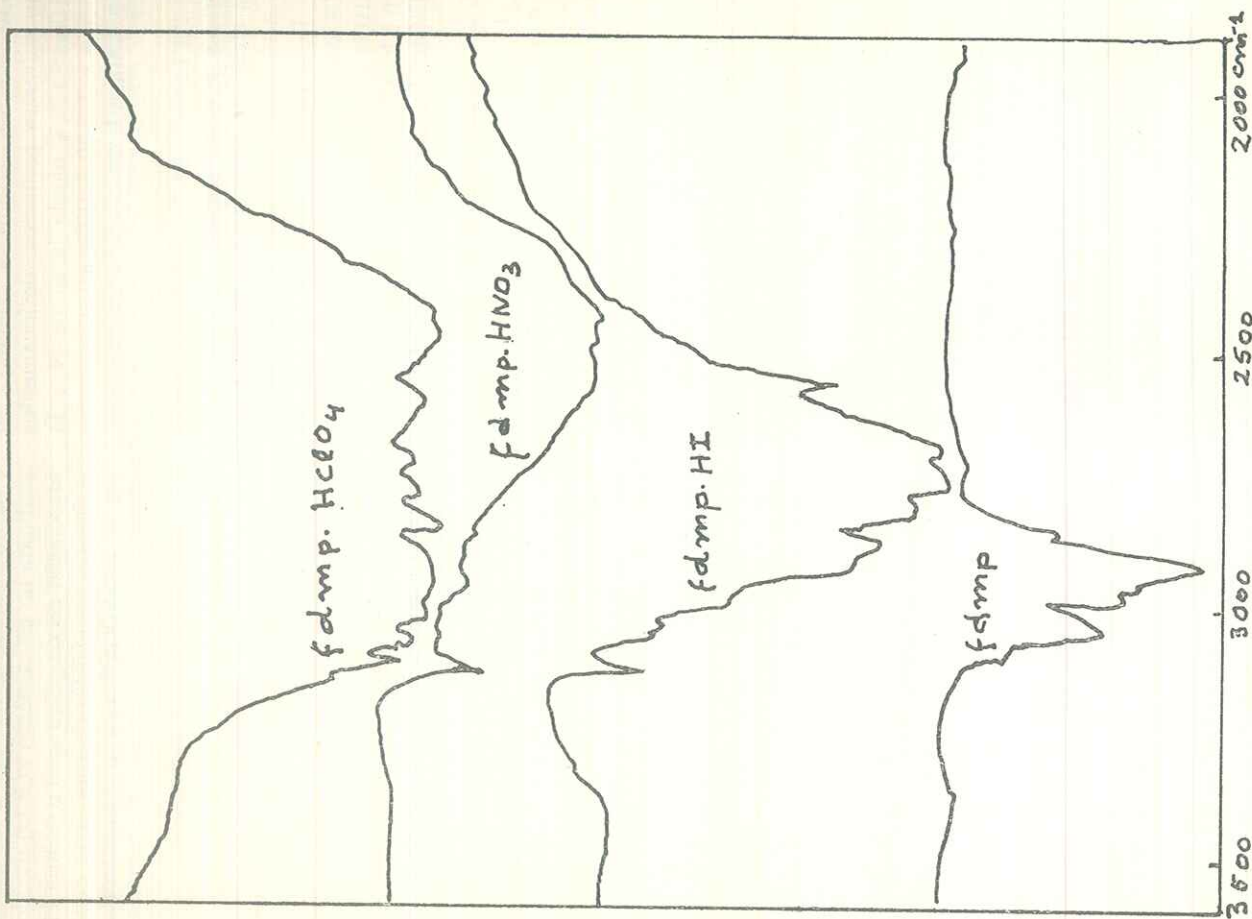


Figura 1 — Espectros no Infravermelho na região 2500-3500 cm⁻¹ (pastilha KBr). Adutos fdmp.HClO₄, fdmp.HNO₃, fdmp.HI e fdmp.

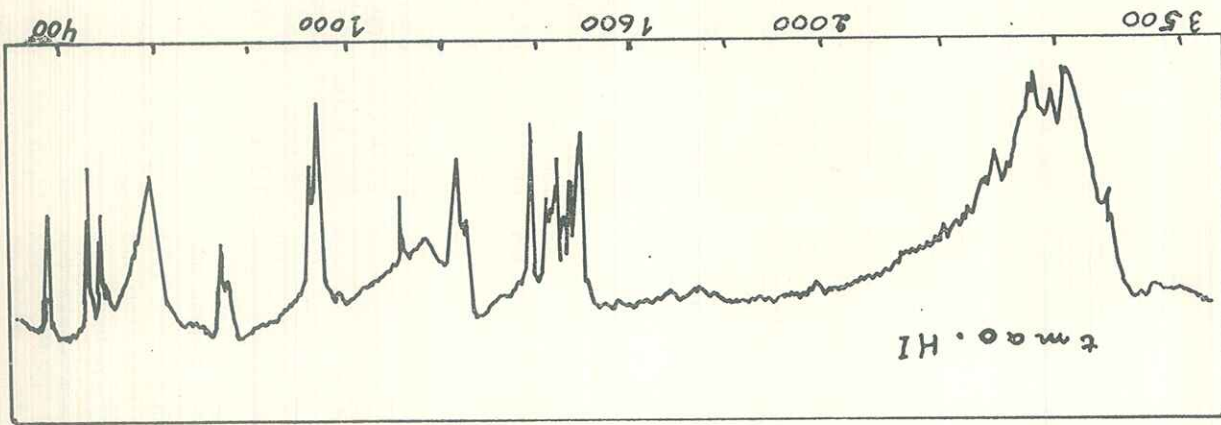


Figura 2 — Espectro no Infravermelho do Aduto tmao.HI (pastilha de KBr).

ao ν (P-O) do tpo livre também desaparece no aduto como nos casos anteriores. As demais bandas que ocorrem são todas do tpo.

c) *Adutos de tpo com HNO₃ e HClO₄ tipo .HNO₃ e 2tpo .HNO₃*

Hadži (12) preparou o aduto 1:1 e observou bandas nas seguintes frequências: 1.640 (estiramento assimétrico NO₂), 1.420 (N-OH "bending"), 1.260 (estiramento simétrico NO₂), 955 (estiramento N-OH), 788 (deformação fora do plano ONO₂), 652 e 1.060cm⁻¹ (estiramento P=O).

No aduto, por nós preparado, foram observadas as bandas encontradas por Hadži com algumas pequenas alterações. As bandas de nitrato correspondem ao NO₃ monodentado. Não foram observadas as bandas em 1.850 e 2.250cm⁻¹, citadas por Hadži (12) para o estiramento O...H.

No aduto 2:1 observamos frequências em 1.090cm⁻¹ do estiramento ν (P-O), e em 900cm⁻¹ (larga). Esta última banda deve estar relacionada com a formação da ponte O...H⁺...O como no aduto 2tpo .HNO₃.

A única frequência nitidamente observada para o grupo NO₃ é a 830cm⁻¹. Nas demais regiões de absorção do NO₃ iônico (1.390 e 720cm⁻¹) o ligante livre apresenta várias bandas. As frequências de NO₃ monodentado não foram observadas.

tpo .HClO₄ e 2tpo .HClO₄

Os espectros desses dois adutos são muito parecidos. Em ambos ocorrem ban-

das em 1.100 e 630cm⁻¹ correspondentes ao grupo ClO₄ iônico. No entanto, nos dois casos esta última banda aparece dobrada. A banda correspondente ao estiramento ν (P-O) não foi observada porque deve estar encoberta pela banda do ClO₄ em 1.100cm⁻¹. Nos espectros dos dois adutos ocorre uma banda bastante larga em 900cm⁻¹, que deve estar relacionada com a formação da ponte de hidrogênio.

d) *Adutos de tmao com HClO₄, HNO₃ e HI*

tmao .HClO₄

No espectro deste aduto a frequência de estiramento ν (N-O) corresponde à banda em 960cm⁻¹ (18).

As bandas em 1.100, 930 (ombro), 640, 630 e 490cm⁻¹ correspondem provavelmente às frequências do ClO₄ monodentado.

No espectro ocorre uma banda larga em 3.400cm⁻¹ que poderia ser interpretada como de estiramento da ligação O-H. No entanto, a banda pode ser de água residual proveniente do tmao.

tmao .HNO₃

Na região 3.200-2.300cm⁻¹ aparece uma banda larga, composta de várias bandas menores, com centro em 2.750cm⁻¹, que corresponde ao estiramento O...H. Aqui também ocorre a banda larga em 3.400cm⁻¹. O estiramento ν (N-O) localiza-se em 950cm⁻¹(18).

As bandas de NO₃ do tmao .HNO₃ se confundem com algumas do tmao livre (ambos possuem ligação N-O). No en-

tanto, é possível observar no aduto as bandas de NO₃ monodentado(16) em 1.480, 1.040 e 830cm⁻¹, além da banda forte em 1.380cm⁻¹, característica de NO₃ iônico.

tmao .HI

Neste aduto, na região de 3.300-2.700cm⁻¹, aparece uma banda larga, composta de várias pequenas bandas, com centro em 2.950cm⁻¹, que pode ser atribuída ao estiramento O...H. Aqui não ocorre a banda larga em 3.400cm⁻¹.

As bandas em 945 e 930cm⁻¹ correspondem ao estiramento ν (N-O)(18). O espectro deste aduto está na fig. II.

e) *Adutos de tfaço e py-o com HNO₃ tfaço .HNO₃*

A análise do espectro i.v. deste aduto demonstrou que o NO₃ é iônico. As bandas em 1.385, 810 (820, 830) e 715cm⁻¹ são características do íon NO₃ (16).

Na região 2.100-3.000cm⁻¹ ocorre uma banda larga, composta de várias outras bandas, associada à formação do aduto e poderia ser atribuída ao estiramento da ligação O-H formada. Além desta banda, outra que deve estar relacionada à formação do aduto é a banda, também larga, que aparece em 1.670 cm⁻¹.

A frequência de estiramento ν (As-O) que ocorre no tfaço livre em 885cm⁻¹(17) parece que foi deslocada no aduto para 745cm⁻¹. Esta atribuição é difícil de ser efetuada por que o tfaço livre também apresenta uma banda forte nessa frequência.

py-o .HNO₃

Observe-se no espectro do aduto as principais bandas de py-o, e uma banda larga na região 2.700-2.200cm⁻¹, com centro em 2.450cm⁻¹ correspondente à ligação O-H. Hadži (12) atribui o estiramento (O-H) em 1.700cm⁻¹ para o aduto py-o. TCA.

Uma das dificuldades de se atribuir o estiramento ν (N-O) do grupo NO₃ do py-o .HNO₃ é o fato de ocorrer a mesma ligação tanto na base como no aduto.

São observadas todas as bandas descritas na literatura do grupo NO₃(16), mas as bandas em 950cm⁻¹ e 810cm⁻¹ de NO₃ monodentado aparecem somente no aduto.

A banda observada por Hadži (12) em 1.230cm⁻¹ no aduto py-o. TCA, aparece em 1.225cm⁻¹ no aduto py-o .HNO₃; essa mesma banda ocorre no py-o hidratado.

Os espectros dos adutos de py-o e tmao são difíceis de interpretar, devido à absorção de água que ocorre nas bases livres.

Também a diferenciação, em todos os adutos, de NO₃ monodentado e iônico torna-se duvidosa, quando se utiliza somente a espectroscopia no infravermelho. Além disso, os espectros dos adutos 1:1 e 1:2 envolvendo os mesmos componentes, são muito semelhantes e com um número muito grande de bandas, o que torna difícil a diferenciação.

Na Tabela II estão representadas as principais frequências observadas nos espectros dos adutos.

DERBLI PINTO, A. & MASSABNI, A.C. — Solid adducts of organic bases with inorganic acids. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 5:17-28, 1980.

ABSTRACT: In this work, solid adducts of triphenylphosphine oxide (tpo), tribenzylphosphine oxide (tbpo), triphenylarsine oxide (tfaço), trimethylamine oxide (tmao), pyridine-N-oxide (py-o) and 1-phenyl-3,5-dimethylpyrazole (pdmp) with iodidric, nitric and perchloric acids were prepared.

Analytical results showed the formation of molar proportion 1:1 compounds for the adducts of pdmp, tfaço, tmao and py-o; tpo formed adducts of 2:1 (base: acid) type only. The two types of adducts were obtained with tpo.

Assignments were made in the infrared spectra due to the N...H and O...H stretching frequencies, in the 1:1 adducts, and due to the symmetric hydrogen bond formation of the type O...H+...O in the 2:1 adducts.

Stretching frequencies shifts of $\nu(\text{P-O})$, $\nu(\text{N-O})$ and $\nu(\text{As-O})$ in relation to the pure bases were also observed.

Assignments of the ClO_4^- and NO_3^- groups showed that these anions can be ionic or monodentate.

UNITERMS: Solid adducts, organic bases, inorganic acids, infra-red spectrometry.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MASSABNI, A.C. & SERRA, O.A., J. *Coord. Chem.*, 1977, 7, 67.
2. DAVOLOS, M.R.. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1977. [Tese-Mestrado].
3. FRANCISCO, R.H.P., LECHAT, J.R., MASSABNI, A.C., MELIOS, C. B. & MOLINA, M., *J. Coord. Chem.* (em publicação).
4. MASSABNI, A.C.: In: ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA, 1, São Carlos, 1979.
5. SANTOS, R.H.A., FRANCISCO, R. H.P., LECHAT, J.R. & MASSABNI, A.C. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE CRISTALOGRAFIA, 8., Recife, 1979 — Resumos.
6. SENEGACNIK, M., KLOFUTAR, C., PALJK, S. & SMREKAR, L. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, 32, 1659.
7. BUCHER, J.J., ZIRIN, M., LAUGEN, R.C. & DIAMOND, R.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1971, 33, 3869.
8. BUCHER, J.J. & DIAMOND, R.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, 34, 3531.
9. MARIN, B., *Bull. Soc. Chim. France*, 1974, 3-4, 389.
10. BUCHER, J.J., CONOCCHIOLI, T.J., HELD, E.R., LABINGER, J.A., SUDBURY, B.A. & DIAMOND, R.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, 37, 221.
11. M. SCHRODER-NIELSEN, *Acta Pharm. Suec.*, 1976, 13(2):133-44.
12. HADZI, D., *J. Chem. Soc.*, 1962, 5128.
13. PARRIS, G.E. & LONG, G.G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, 32, 1585.
14. HARRIS, G.S., INGLIS, F., MCKECHNIE, J. & CHEUNG, K.K., *Chem. Comm.*, 1967, 442.
15. TSOUCARIS, G., *J. Chim. Phys.*, 1961, 58, 619.
16. MASSABNI, A.M.G. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1976. [Tese-Mestrado].
17. PHILLIPS, D.J. & TYREE JR., S.Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 1806.
18. GIGUERE, P.A. & CHIN, D., *Can. J. Chem.*, 1961, 39, 1214.

Recebido em 10-6-79