

APLICAÇÃO DE COMPLEXOS LANTANÍDICOS NA
PURIFICAÇÃO DO DI-ISO-BUTILSULFÓXIDO

Viktoría K. Lakatos Osório*

Sindo Antonio Quintas Martinez**

Rosa Maria Xavier da Silva

ABSTRACT

This paper deals with a new procedure for the purification of sulfoxides based on the selective precipitation of their complexes with class (a) metallic ions. A commercial sample of di-iso-butylsulfoxide containing about 5-10% of the corresponding sulfone was purified by precipitation with lanthanide perchlorates from alcoholic solutions. The recovery of the sulfoxide from the solid complex was accomplished by dissolving the complex in water and extracting the sulfoxide with chloroform. Alternatively the aqueous solution of the complex was passed successively through columns containing strongly acidic cation-exchange resin in the H-cycle and strongly basic anionic exchanger in the OH-cycle. T.L.C. - homogeneous sulfoxide was obtained simply by evaporation of the solvent at reduced pressure.

* Instituto de Química, USP, C.P. 20780, São Paulo, SP.

**Bolsista do CNPq.

1. INTRODUÇÃO

No decorrer de investigações sobre complexos de lantanídeos com sulfóxidos dialquílicos, tivemos necessidade de testar e aprimorar métodos analíticos de determinação de sulfóxidos (1). Isto nos colocou frente ao problema da dificuldade de obtenção destas substâncias em grau de pureza adequado para uso como padrões primários.

Os métodos usuais de preparação de sulfóxidos se baseiam na oxidação do sulfeto correspondente por meio de agentes oxidantes como ácido nítrico, tetróxido de dinitrogênio, ozônio, água oxigenada, etc. (2). Esta última é a mais utilizada, atualmente. Todos estes oxidantes, porém, produzem simultaneamente as sulfonas, que contaminam os produtos, constituindo impurezas difíceis de serem removidas (3). Os métodos clássicos de separação, tais como a destilação sob pressão reduzida, a sublimação ou a recristalização, nem sempre são adequados à purificação dos produtos, pois sulfóxidos e sulfonas frequentemente formam soluções sólidas (4,5) ou volatilizam-se conjuntamente. Além disso, a instabilidade térmica de diversos sulfóxidos prejudica a sua purificação por destilação ou sublimação. Um método cromatográfico descrito na literatura (6) não deu bons resultados para sulfóxidos dialquílicos em nossos laboratórios, além de consumir volumes muito grandes de solventes orgânicos.

Para evitar a formação de sulfonas, foram propostos oxidantes mais brandos, como o periodato de sódio (2), o dimetilsulfóxido (7) e o hexanitratocerato(IV) de amônio (8). O primeiro, porém, além do inconveniente do preço muito elevado, não impede a oxidação dos sulfetos até sulfonas, principalmente se a temperatura se elevar durante a reação (2). O dietilsulfóxido, por exemplo, foi obtido com um teor de 5% de sulfona(2). O dimetilsulfóxido apresenta aplicação restrita, pois não reage com diversos sulfetos, por exemplo, o di-terc-butílico e o di-iso-propílico (7). Finalmente, o hexanitratocerato(IV) de amônio não pode ser utilizado para a oxidação de sulfetos dialquílicos contendo átomos de hidrogênio em posição α , pois ocorrem reações secundárias (8). A água oxigenada, continua sendo, portanto, a melhor opção, embora se obtenha um produto contaminado com sulfona.

A diferença do comportamento dos sulfóxidos e das sulfonas, no tocante à química de coordenação, sugeriu a possibilidade de um novo método de separação visando obter sulfóxidos isentos de sulfonas. A investigação deste novo método constitui o objetivo do presente trabalho.

A basicidade dos sulfóxidos é pronunciadamente superior à das sulfonas (9,10). Com efeito, há um número apreciável de compostos de coordenação de sulfóxidos com cátions metálicos descritos na literatura, enquanto pouquíssimos complexos de sulfonas foram isolados (10), sendo totalmente desconhecidos os com lantanídeos. Conclui-se, portanto, que quando se precipitam complexos do tipo $M_x A_y \cdot nR_2SO$ (em que M = cátion metálico, A = ânion e R_2SO = sulfóxido), partindo de soluções apropriadas do sal metálico e do sulfóxido contaminado com sulfona, esta última deve permanecer em solução. O complexo sólido pode ser separado da solução-mãe, o que corresponde a separar o sulfóxido da sulfona. Por tratamentos convenientes do complexo isolado, recupera-se posteriormente o sulfóxido puro. Este procedimento deve permitir também a separação de impurezas de sulfetos eventualmente presentes, desde que se utilizem para a formação do complexo íons metálicos tipicamente duros, na classificação de Pearson. Por esta razão, foram utilizados íons lantanídicos na presente investigação.

O sulfóxido escolhido foi o di-iso-butílico, $i-Bu_2SO$, por se tratar de um sólido estável ao ar, não higroscópico, e por precipitar prontamente com percloratos lantanídicos, a partir de soluções etanólicas (11).

No presente trabalho, são descritos dois procedimentos diferentes para efetuar a recuperação do sulfóxido contido no complexo sólido, após a separação da solução-mãe contendo a sulfona. Um deles utiliza resinas trocadoras de íons para desionizar a solução aquosa do complexo e o outro se baseia na extração do sulfóxido com solvente orgânico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes

Foi utilizado o di-iso-butilsulfóxido originário da K & K Lab., Plainview, N.Y. O produto foi recristalizado a partir da solução em éter de petróleo, usando gelo seco e acetona como mistura refrigerante.

Preparou-se a di-iso-butilsulfona por oxidação do sulfóxido com permanganato de potássio em presença de ácido sulfúrico (12). A sulfona é um líquido viscoso, de ponto de ebulição 265°C à pressão de 750 mmHg (13).

Utilizaram-se os solventes tetracloreto de carbono, tolueno e éter de petróleo 30-60°C, de qualidade analítica. Os demais solventes foram purificados pelos procedimentos convencionais. O clorofórmio foi submetido a tratamentos sucessivos com ácido sulfúrico concentrado, lavado abundantemente com água e destilado a 56-57°C. O acetato de etila foi aquecido sob refluxo com anidrido acético e ácido sulfúrico concentrado e destilado a 64-70°C. O éter dietílico foi submetido ao tratamento para a remoção de peróxidos e a seguir aquecido sob refluxo com ácido sulfúrico e destilado.

Foram utilizadas as resinas trocadoras Amberlite IR-120 H⁺ e IR-400 Cl⁻, da Rohm & Haas. A resina aniônica foi convertida para a forma OH⁻ por tratamento com solução de hidróxido de sódio.

2.2 Preparação dos complexos

Os complexos foram preparados por Teixeira (11), conforme o seguinte procedimento geral: 1,0 milímol de perclorato lantanídico hidratado e 9 milimoles de di-iso-butilsulfóxido foram dissolvidos separadamente em porções de 1 ml de etanol. Juntando-se as duas soluções, ocorre precipitação imediata do complexo. O sólido obtido foi separado por filtração, lavado com éter e seco em dessecador a vácuo contendo pentóxido de fósforo. A composição dos complexos preparados correspondeu a Ln(ClO₄)₃.6 i-Bu₂SO e os rendimentos oscilaram entre 65 e 90%. A secagem

do sólido pode ser efetuada em dessecador a pressão ambiente, com sílica-gel, obtendo-se complexos aparentemente não higroscópicos, contendo cerca de 2 moléculas de água de hidratação (11).

Os rendimentos mencionados foram calculados em relação ao lantanídeo. Como foi usado excesso de sulfóxido, os rendimentos em relação ao mesmo são menores (43 a 60%). Visando aumentar a fração de sulfóxido recuperada, o procedimento foi modificado, usando-se proporção molar Ln- $i\text{Bu}_2\text{SO}$ estequiométrica (1:6) e adicionando-se éter dietílico (20 ml) ao sistema antes de efetuar a filtração. O rendimento foi de 80%. Concentrando-se o filtrado obteve-se uma 2ª fração de complexo e o rendimento total passou a 90%.

2.3 Medidas físico-químicas

Os espectros de absorção no infra-vermelho, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 337. Foram registrados espectros do sulfóxido em pastilha de KBr, suspensão em Nujol e soluções em tetracloreto de carbono, clorofórmio e éter de petróleo e espectros da sulfona em filme líquido e em solução em tetracloreto de carbono. As soluções foram contidas em celas com janelas de cloreto de sódio e caminho óptico 0,0095 cm, determinado experimentalmente pelo método das franjas de interferência (14). Uma cela idêntica contendo solvente foi colocada no feixe de referência.

Os espectros de absorção do sulfóxido no ultra-violeta, na região de 240 a 200 nm, foram registrados em um espectrofotômetro Cary, modelo 17. As soluções aquosas foram colocadas em celas retangulares de quartzo, de caminho óptico 1,000 cm.

Os intervalos de fusão das substâncias foram obtidos num aparelho de ponto de fusão da Fisher-Johns, usando aquecimento lento.

2.4 Determinação dos coeficientes de partição

Uma amostra de massa conhecida (ca. 0,1 g) do sul-

óxido recristalizado foi dissolvida num volume medido de água. Adicionou-se igual volume do solvente não aquoso e agitou-se vigorosamente durante 2 minutos. Deixou-se o sistema em repouso até as fases se separarem e retirou-se uma amostra de uma das fases para a determinação espectrofotométrica de sua concentração.

No caso do solvente ser o éter de petróleo, os volumes de água e éter usados foram iguais a 25,0 ml. Após o estabelecimento do equilíbrio de partição, retirou-se uma amostra da fase aquosa, diluiu-se com água na proporção de 1:60 e tirou-se o espectro de absorção no ultra-violeta, conforme descrito em 2.3. Na cela de referência foi colocada uma solução preparada misturando-se solução aquosa saturada de éter de petróleo e água na proporção de 1:60.

No caso dos solventes clorofórmio e tetracloreto de carbono, foram utilizados na extração volumes de 10 ml de água e solvente clorado. Tirou-se o espectro de absorção da solução não aquosa, no infra-vermelho, conforme secção 2.3, colocando-se na cela de referência o solvente saturado com água.

2.5 Cromatografia em camada delgada (CCD)

A pesquisa da presença de sulfona nas diversas amostras de sulfóxido foi efetuada por CCD em placas de vidro recobertas por uma camada de sílica-gel 60 G, da Merck, de espessura 0,25 mm. Amostras de ca. 0,1 g foram dissolvidas em 1,0 ml de clorofórmio, aplicando-se, na placa, 25 µl das soluções, com auxílio de micropipeta. Como fase móvel utilizou-se uma mistura 1:1, em volume, de tolueno e acetato de etila (15) e, como revelador, vapor de iodo. O teor aproximado de sulfona foi determinado pela intensidade da coloração da mancha, comparativamente às manchas produzidas por quantidades conhecidas de sulfona aplicadas sobre a placa. O limite de detecção da sulfona foi de 17 µg, o que equivale a um teor de ca. 0,7% em peso de impureza de sulfona na amostra do sulfóxido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O di-iso-butilsulfóxido comercial utilizado apresenta cerca de 5 a 10% em peso de sulfona, conforme estimativa feita por CCD e com base em dados dos espectros de absorção no infra-vermelho (Fig. 1). A Tabela 1 reúne as frequências características e as absorvidades molares para as duas substâncias.

Tabela 1. Frequências características de absorção no infra-vermelho

Composto	Atribuição	Valores observados (cm^{-1})	Meio	Ref.
$\underline{1}$ -Bu ₂ SO	ν_{SO}	1039	CCl ₄	16
		1019	nujol	16
		1013	nujol	11
		1012	pastilha KBr	*
		1042	éter de petróleo	*
		1038 ($\epsilon \approx 325$)	CCl ₄	*
		1022 ($\epsilon \approx 320$)	CHCl ₃	*
$\underline{1}$ -Bu ₂ SO ₂	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	1295	filme líquido	17
		1304	CCl ₄	17
		1310	CCl ₄	18
		1308 ($\epsilon \approx 290$)	CCl ₄	*
		1142	filme líquido	17
$\underline{1}$ -Bu ₂ SO ₂	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	1138	CCl ₄	17
		1139	CCl ₄	18
		1140 ($\epsilon \approx 250$)	CCl ₄	*

* Este trabalho

A recristalização do produto comercial não elimina totalmente a impureza de sulfona, porém diminui o seu teor para cerca de 2 a 3%, podendo ser detectada por CCD e nos espectros no infra-vermelho (Fig. 1).

Foram utilizados, no presente trabalho, os comple-

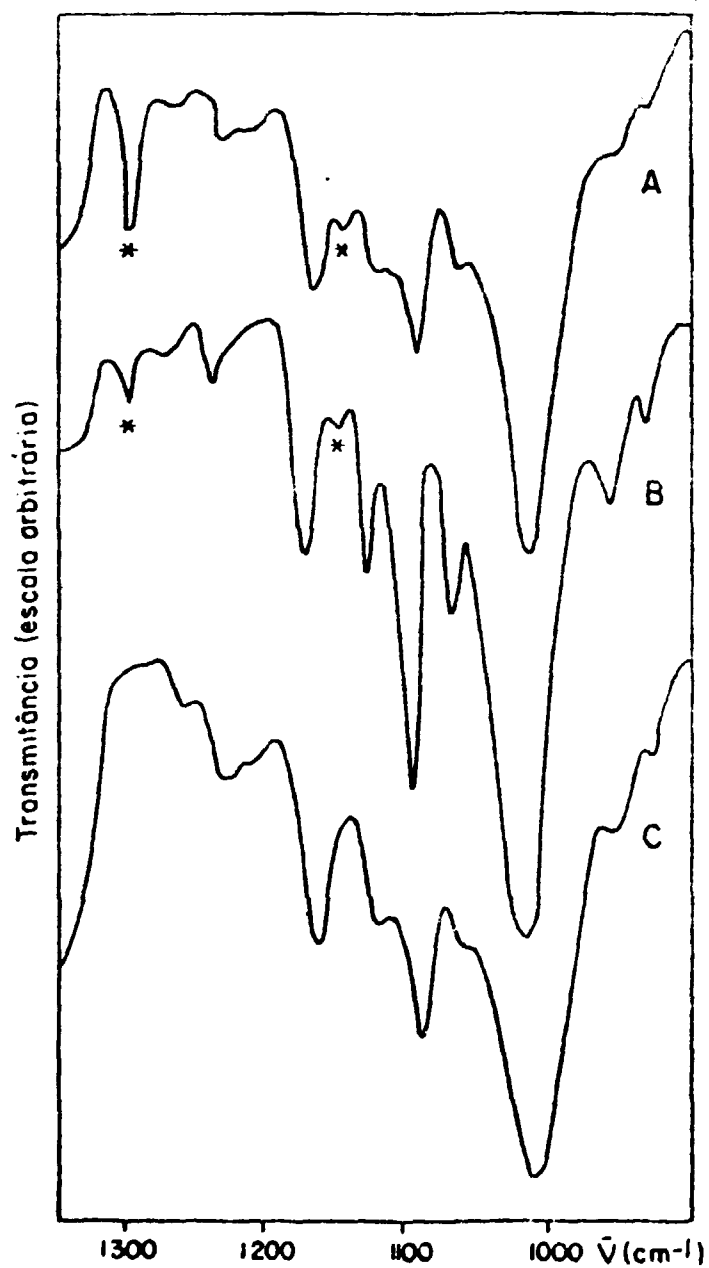


Fig. 1 Espectros de absorção no infra-vermelho do di-iso-butil-sulfóxido. (A) Amostra comercial (pastilha KBr), (B) amostra recristalizada (suspensão em nujol), (C) amostra purificada pela formação de complexo (pastilha KBr), (*) impureza de sulfona.

xos de di-iso-butilsulfóxido com percloratos de lantânio, cêric, neodímio e ítrio sintetizados por Teixeira (11). Foram escolhidas estas terras raras por razões de abundância na monazita brasileira e/ou preço mais acessível. Os complexos, quando dissolvidos em água, dissociam-se, liberando o sulfóxido. Foram investigados dois procedimentos diferentes para a recuperação do sulfóxido contido na solução aquosa do complexo.

3.1 Procedimento usando resinas de troca iônica

Este procedimento, esquematizado na Fig. 2, consiste em passar a solução aquosa do complexo por colunas contendo resina catiônica fortemente ácida na forma H^+ e resina aniônica fortemente básica na forma OH^- . O eluído da segunda coluna é uma solução aquosa do sulfóxido, desionizada. Evaporando-se a água num evaporador rotatório, sob pressão reduzida, obtém-se o sulfóxido puro. Não se recomenda a remoção da água por fervura à pressão ambiente pois podem ocorrer decomposição térmica e perdas por volatilização do sulfóxido.

3.2 Procedimento baseado em extração com solvente

A escolha do solvente para a extração do sulfóxido deve levar em conta os requisitos de baixa miscibilidade com água, boa capacidade solvente em relação ao sulfóxido, disponibilidade no comércio e facilidade de manipulação. Além disso, deve apresentar ponto de ebulição relativamente baixo, para permitir a separação sulfóxido-solvente por destilação deste em temperaturas não muito elevadas. A escolha recaiu nos solventes éter de petróleo, tetracloreto de carbono e clorofórmio, que já foram utilizados na literatura para extração ou recristalização de sulfóxidos. Não há, porém, dados quantitativos a respeito destes processos. Foram efetuadas, então, estimativas dos coeficientes de distribuição do di-iso-butilsulfóxido entre água e os solventes escolhidos. Volumes iguais do solvente e de uma solução aquosa de concentração conhecida do sulfóxido foram agitados até o estabelecimento do equilíbrio de partição. Ensaio com tempos variados demonstraram que 2 minutos de agitação são suficientes. Determinou-se, a seguir, a concentração de uma das fases, no equi-

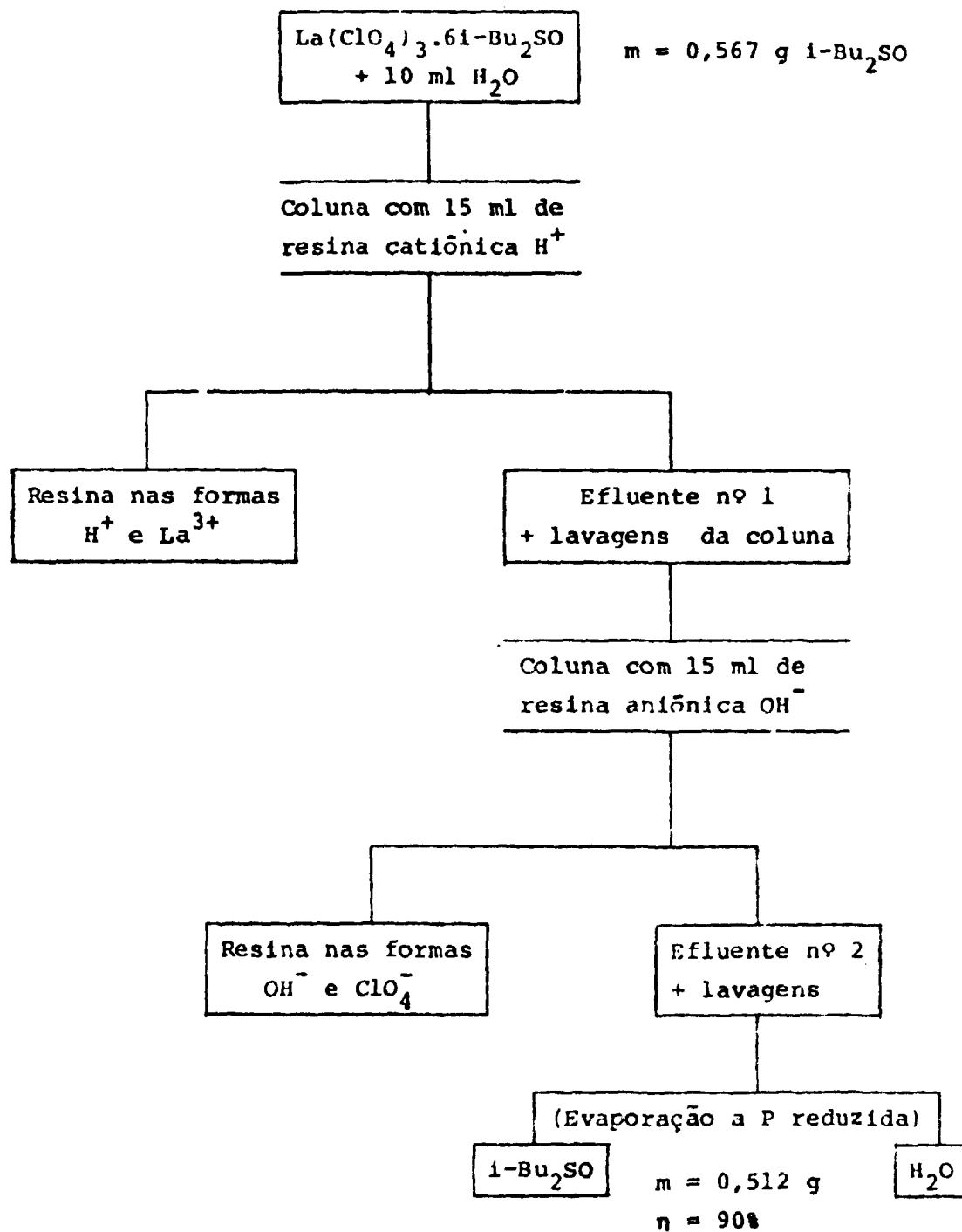


Fig. 2 Recuperação do sulfóxido usando resinas trocadoras de íons. O efluente nº 1 contém HClO_4 e $i\text{-Bu}_2\text{SO}$ e o efluente nº 2 contém $i\text{-Bu}_2\text{SO}$.

líbrio, através da medida da absorbância da solução, em cela de caminho óptico conhecido. O coeficiente de partição K de um soluto molecular S é dado pela expressão (19)

$$K = \frac{(a_S)_o}{(a_S)_w} = \frac{[S]_o}{[S]_w} = \frac{YV_w}{(X-Y)V_o}$$

onde os subscritos o e w se referem respectivamente às fases orgânica e aquosa, em equilíbrio; a = atividade; X = número de moles de soluto S inicialmente dissolvidos em V_w ml de água; Y = número de moles de S extraídos em V_o ml de solvente orgânico.

As concentrações das soluções em clorofórmio e tetracloreto de carbono foram determinadas por absorciometria no infra-vermelho, enquanto para o éter de petróleo foi necessário analisar a fase aquosa, na região do ultra-violeta, devido à volatilidade da fase etérea. Para cada solvente, verificou-se experimentalmente a obediência à lei de Beer, nos comprimentos de onda selecionados (Tabela 2). Na falta de melhor padrão primário, as soluções para estes estudos foram preparadas com amostras recristalizadas do sulfóxido comercial. As figuras 1 e 3 reproduzem os espectros infra-vermelho e ultra-violeta do sulfóxido recristalizado.

Tabela 2. Determinação das absortividades molares de soluções de di-iso-butilsulfóxido

Solvente	Conc. máxima investigada	λ ou $\bar{\nu}$	ϵ	Estimativa do desvio padrão
Éter de petróleo 30-60°C	1,17 x 10 ⁻³ M	204 nm	665	25
		213 nm	915	60
Tetracloreto de carbono	0,200 M	1090 cm ⁻¹	100	4
		1038 cm ⁻¹	325	14
Clorofórmio	0,269 M	3000 cm ⁻¹	380	7
		1022 cm ⁻¹	320	13

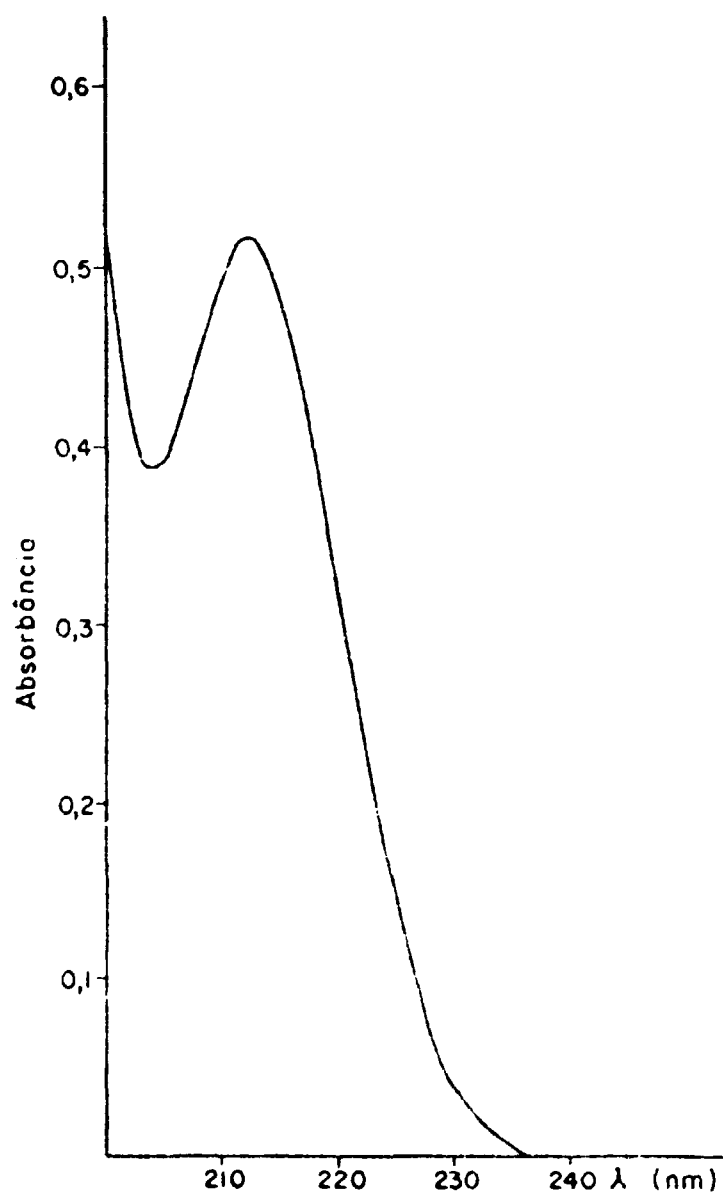


Fig. 3 Espectro de absorção do di-iso-butilsulfóxido no ultravioleta (solução aquosa $5,25 \times 10^{-4}$ M).

Os valores obtidos para os coeficientes de partição (Tabela 3) mostram que o solvente mais eficiente para a extração do sulfóxido é o clorofórmio. Isto se deve à formação de associações por pontes de hidrogênio entre soluto e solvente, que aumenta a solubilidade do sulfóxido neste solvente, comparativamente aos outros dois. A formação de pontes de hidrogênio é a causa também do deslocamento da frequência ν_{SO} para valores mais baixos (Tabela 1). Os valores de K obtidos para o clorofórmio são os mais imprecisos (Tabela 3) porque o termo (X-Y) da expressão de K é pequeno, sendo muito afetado pelas flutuações da determinação experimental de Y. Admitindo $K = 7,5$, o valor calculado da fração de sulfóxido extraída usando volumes iguais de água e clorofórmio é 88%. Fazendo-se duas extrações, com nova porção de clorofórmio na 2ª etapa, extraem-se 98,6% do sulfóxido e com mais uma extração, 99,8%.

Foi então efetuada a recuperação do sulfóxido contido nos complexos de terras raras, conforme o procedimento esquematizado na Figura 4. A destilação do clorofórmio dos extratos reunidos pode ser feita à pressão ambiente ou reduzida. O diisobutilsulfóxido é estável à temperatura de ebulição do clorofórmio à pressão ambiente (cerca de 57°C), conforme foi verificado aquecendo-se sob refluxo, durante 4 horas, uma solução do sulfóxido em clorofórmio. Em intervalos de 30 minutos, foram retiradas amostras para o registro dos espectros de absorção no infra-vermelho. Não houve evidência de alteração do sulfóxido, nem de formação de sulfona.

Caso a destilação do clorofórmio seja efetuada à pressão ambiente, recomenda-se porém que a retirada da porção final do solvente seja feita à pressão reduzida (trompa d'água), para evitar eventuais superaquecimentos e decomposição térmica(20) do sulfóxido residual.

3.3 Conclusões

Os espectros de absorção no infra-vermelho das amostras de sulfóxido, purificadas pelos procedimentos propostos neste trabalho, demonstraram a ausência das bandas de sulfona, que aparecem nos espectros do produto comercial e recristalizado(Fig.1).

Tabela 3. Estimativa dos coeficientes de partição K do di-iso-butilsulfóxido
(t = 25°C)

Solvente não-aquoso	Conc. inicial fase aquosa (M)	Conc. equilíbrio ^a			K
		Fase	Conc. (M)	λ ou $\bar{\nu}$ da medida de A	
Éter de petróleo	2,55x10 ⁻²	aquosa	1,79x10 ⁻²	204 nm	0,42
		aquosa	1,76x10 ⁻²	213 nm	0,45
CCl ₄	5,58x10 ⁻²	não-aquosa	3,79x10 ⁻²	1090 cm ⁻¹	2,4
		não-aquosa	3,85x10 ⁻²	1038 cm ⁻¹	2,1
CHCl ₃	6,13x10 ⁻²	não-aquosa	5,29x10 ⁻²	3000 cm ⁻¹	6,3
	6,13x10 ⁻²	não-aquosa	5,47x10 ⁻²	1022 cm ⁻¹	8,3
	6,33x10 ⁻²	não-aquosa	5,46x10 ⁻²	1022 cm ⁻¹	6,3
	0,144 ^b	não-aquosa	0,127	1022 cm ⁻¹	7,5

^a Equilíbrio estabelecido a partir de volumes iguais da solução aquosa e do solvente não-aquoso.

^b Solução contendo Y(ClO₄)₃ 0,024 M (força iônica 0,14).

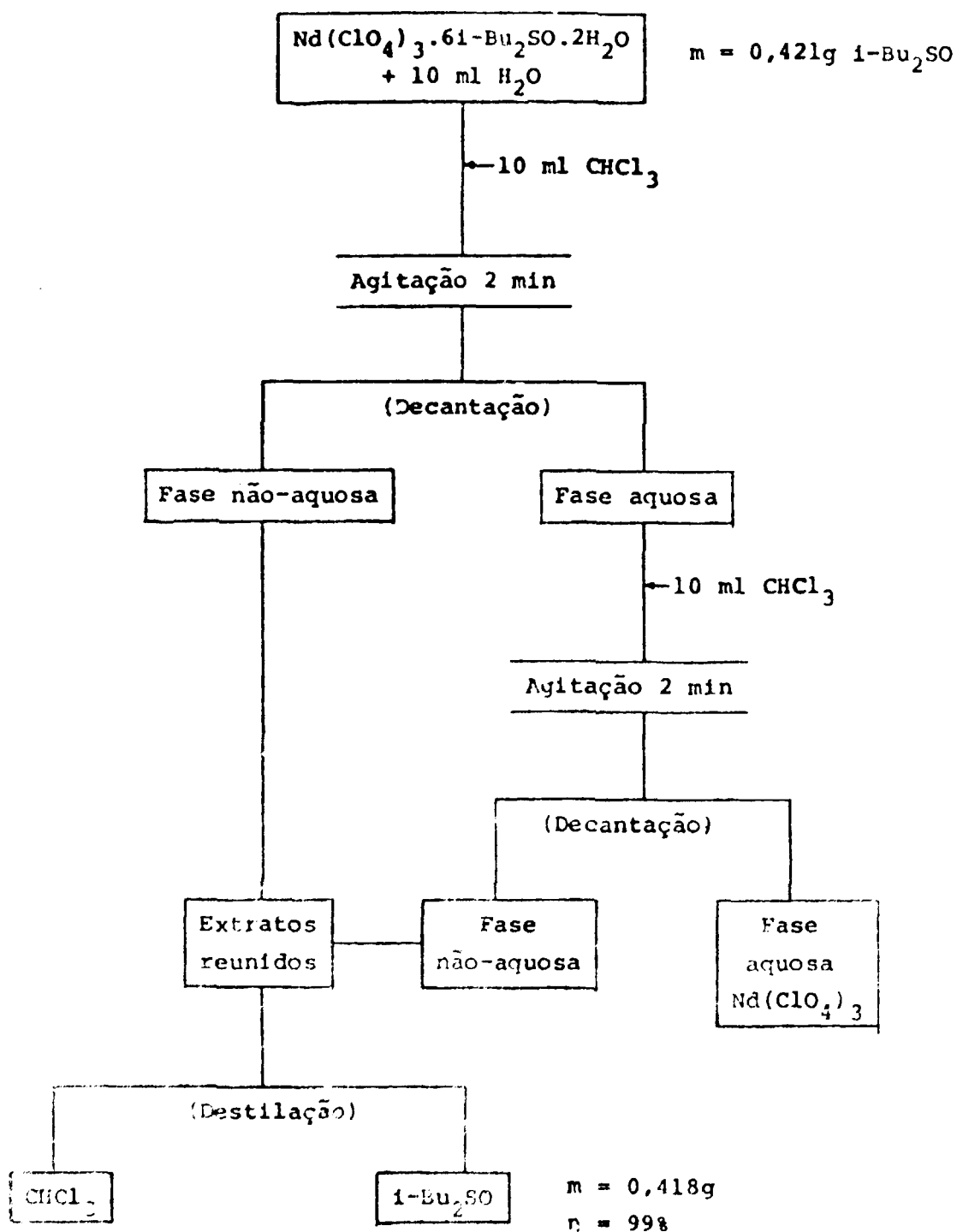


Fig. 4. Recuperação do sulfato de níquel por extração com solvente.

Os intervalos de fusão (Tabela 4) diferem também entre si. Os testes com CCD efetuados com o sulfóxido purificado permitem concluir que o teor de impureza de sulfona é inferior a 0,7%.

Tabela 4. Intervalos de fusão do di-iso-butilsulfóxido

Amostra	Temperatura (°C)
comercial	64,0 - 70,0
recristalizada	65,0 - 70,0
purificada pelo procedimento proposto	70,0 - 71,5
Valor da literatura (21)	65 - 67

Comparando os dois procedimentos propostos para recuperar o sulfóxido contido nos complexos, conclui-se que ambos permitem porcentagens de recuperação muito boas (90 a 99%). A extração com clorofórmio apresenta vantagens, pois o volume da solução final de sulfóxido, bem como o ponto de ebulição do solvente, são menores, o que facilita a etapa de remoção do solvente. Além disso, adapta-se melhor para sulfóxidos higroscópicos, pois os extratos reunidos podem ser secos com secantes apropriados, antes da destilação do solvente. Entretanto, a sua utilização se restringe aos complexos contendo ânions com baixa capacidade de coordenação, que é o caso do perclorato. A presença de ânions como cloreto e nitrato pode levar à formação de complexos neutros que seriam extraídos juntamente com o sulfóxido. Se a precipitação inicial do sulfóxido for efetuada sob a forma de complexos deste tipo, deve ser utilizado o procedimento baseado na desionização com trocadores iônicos para obter o sulfóxido puro.

O fator limitante do rendimento do processo de purificação de sulfóxidos descrito neste trabalho encontra-se na etapa de precipitação do complexo. No caso do di-iso-butilsulfóxido, foi possível alcançar bons rendimentos (ca. 90%), trabalhando-se com o solvente misto etanol-éter dietílico para isolar o complexo. Recomenda-se a adição de éter para reduzir a solubi-

lidade do complexo.

BIBLIOGRAFIA

1. OSORIO, V.K.L. & GONÇALVES, V. (1982) - Caracterização de complexos de lantanídeos com sulfóxidos. II. Método permanganométrico versus potenciométrico para dimetilsulfóxido - Química Nova, 5, 25, resumo 26-I.
2. LEONARD, N.J. & JOHNSON, C.R. (1962) - Periodate oxidation of sulfides to sulfoxides. Scope of the reaction. - J. Org. Chem., 27, 282-284.
3. Dialkyl sulfoxide intermediates provide routes to surface-active compounds (1967) - Chem. & Eng. News, 45, 48-49.
4. RHEINBOLDT, H. & GIESBRECHT, E. (1946) - The configuration of sulfoxides. Mixed crystals of sulfoxides with sulfones - J. Amer. Chem. Soc., 68, 973-978.
5. CAIRNS, T., EGLINTON, G. & GIBSON, D.T. (1964) - Infrared studies with sulfoxides. Part I. The S=O stretching absorptions of some simple sulphoxides - Spectrochim. Acta, 20, 31-43.
6. HORÁK, V. & PECKA, J. (1964) - The isolation and purification of aliphatic sulphoxides on a strongly acidic cationic exchanger - J. Chromatog., 14, 97.
7. SEARLES, S., Jr. & HAYS, H.R. (1958) - Oxidation of organic sulfides with dimethyl sulfoxide - J. Org. Chem., 23, 2028-2029.
8. TSE-LOK HO & WONG, C.M. (1972) - Ceric ammonium nitrate oxidation of diaryl sulfides - Synthesis, 561-562.
9. SZMANT, H.H. (1971) - The sulfur-oxygen bond. In: SENNING, A., ed., Sulfur in organic and inorganic Chemistry, Marcel Dekker, N. York, v. 1, cap. 5, 142.

10. REEDIJK, J., VRIJHOF, P. & GROENEVELD, W.L. (1969) - Complexes with ligands containing S=O. VII. Sulfolane as a ligand - *Inorg. Chim. Acta*, 3, 271-277.
11. TEIXEIRA, L.S. (1980) - Influência da ramificação da cadeia C₄H₉ na estequiometria e propriedades de complexos formados entre sulfóxidos di-butílicos e percloratos de terras raras - Tese de doutoramento, Instituto de Química da USP, São Paulo.
12. GRAY, H.L. & GUTEKUNSK, G.O. (1920) - A study of the sulfur derivatives of butyl alcohol - *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 856-860.
13. GIPSTEIN, E., WELLISCH, E. & SWEETING, O.J. (1964) - The effect of β -hydrogen atoms and hydrocarbon structure on the thermal stability of sulfones - *J. Org. Chem.*, 29, 207-209.
14. EWING, G.W. (1972) - Métodos analíticos de análise instrumental - E. Blücher e EDUSP, S. Paulo, v. 1, 115-116.
15. FISHBEIN, L. & FAWKES, J. (1966) - Detections and thin-layer chromatography of sulfur compounds. I. Sulfoxides, sulfones and sulfides - *J. Chromatog.*, 22, 323-329.
16. CYMERMAN, J. & WILLIS, J.B. (1951) - The infra-red spectra and chemical structure of some aromatic disulphides, disulphones and thiolsulphonates - *J. Chem. Soc.*, 1332-1337.
17. FEAIRHELLER, W.R., Jr. & KATON, J.E. (1964) - The vibrational spectra of sulfones - *Spectrochim. Acta*, 20, 1099-1108.
18. GHERSETTI, S. & ZAULI, C. (1963) - Frequenza ed intensità delle bande vibrazionali sulfoniliche in derivati alifatici - *Annali di Chimica*, 53, 710-717.
19. LAITINEN, H.A. (1960) - *Chemical Analysis*, McGraw-Hill, N. York, 483-486.

20. SHELTON, J.R. & DAVIES, K.E. (1973) - Decomposition of sulfoxides. I. Factors which influence the rate of thermolysis - Int. J. Sulfur Chem., 8, 197-204.
21. BISCARINI, L. et alii (1971) - Oxidation of addition compounds between organic sulphides and mercury(II) chloride - J. Chem. Soc., 1128-1131.