

COMPOSTOS DE ALTA SIMETRIA  
UMA ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA

LEONILDE MARIA CÂMARA JATAHY

Dr. Sêrgio Maia Melo  
Orientador da Dissertação

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA,  
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA - 1982

Esta Dissertação foi submetida como parte dos requisitos necessários a obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e encontra-se a disposição dos interessados na Biblioteca Central da referida Universidade.

A citação de qualquer trecho desta Dissertação é permitida, desde que seja feita de conformidade com as normas da ética científica.

---

Leônilde Maria Câmara Jatahy

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 29/06/82

---

Dr. Sérgio Maia Melo  
Orientador da Dissertação

---

Dr. Osvaldo Antonio Serra

---

Dr. Airton Marques da Silva

---

Dr. Airton Marques da Silva  
Coordenador

Para

Jatahy

Paulo e

Ana

## Meus agradecimentos

Ao Prof. Dr. Sêrgio Maia Melo, Orientador desta Dissertação, pelo incentivo constante, confiança e interesse que sempre manifestou na realização deste trabalho.

Aos colegas da Área de Química Geral e Inorgânica em especial a Dra. Letícia Tarquínio de Souza Parente pelo empenho entusiasta quando da implantação deste curso de Mestrado.

Ao Prof. Dr. José Evangelista de Carvalho Moreira, do Departamento de Física da UFC, pela ajuda na obtenção dos espectros de fluorescência.

Ao Dr. Eduardo Ernesto Castellano, do Instituto de Física e Química da USP (São Carlos), pelos estudos de raio-X.

Ao Dr. Rolt Pohling, pela ajuda na utilização do espectrofotômetro de absorção atômica existente no Laboratório de Análises da Superintendência de Desenvolvimento do Estado do Ceará (SUDEC).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica, pelo apoio financeiro na impressão dessa Dissertação.

## SUMÁRIO

1 - <u>CONSIDERAÇÕES GERAIS</u> .....	1
2 - <u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u> .....	3
2.1 - <u>Propriedades da Tetrametilurêia (TMU)</u> .....	3
2.2 - <u>Estrutura da Tetrametilurêia (TMU)</u> .....	3
2.3 - <u>Compostos de Adição da Tetrametilurêia (TMU)</u> ...	5
2.4 - <u>Compostos de Adição entre a TMU e Sais de Ions Lantanídios</u> .....	5
2.5 - <u>O Ion Hexafluoroarsenato (<math>AsF_6^-</math>)</u> .....	8
2.6 - <u>Compostos de Coordenação Contendo o Ion <math>AsF_6^-</math></u> ...	10
2.7 - <u>Algumas Propriedades do Anion <math>AsF_6^-</math></u> .....	14
3 - <u>PARTE EXPERIMENTAL</u> .....	16
3.1 - <u>Reagentes Usados</u> .....	16
3.2 - <u>Aparelhagem e Técnica Experimental</u> .....	18
3.2.1 - <u>Medidas de Condutividade</u> .....	18
3.2.2 - <u>Espectros de Absorção na Região do Infravermelho</u> .....	18
3.2.3 - <u>Espectros de Emissão</u> .....	19
3.2.4 - <u>Intervalos de Fusão</u> .....	21
3.2.5 - <u>Curvas Termogravimétricas</u> .....	21
3.2.6 - <u>Espectros de Absorção Atômica</u> .....	22
3.2.7 - <u>Difratograma de raios-X</u> .....	22
3.3 - <u>Métodos de Preparação</u> .....	22
3.3.1 - <u>Preparação de Percloratos de Lantanídios</u> .....	22
3.3.2 - <u>Preparação do <math>Ln(AsF_6)_3 \cdot nH_2O</math></u> .....	23
3.3.3 - <u>Síntese dos Compostos de Adição</u> .....	23
3.3.4 - <u>Recristalização</u> .....	23
3.3.5 - <u>Crescimento de Cristais</u> .....	24
3.4 - <u>Procedimentos Analíticos</u> .....	24
3.4.1 - <u>Determinações de Ions Lantanídios <math>3+</math> e Ítrio</u> .	24
3.4.2 - <u>Determinação Quantitativa de Nitrogênio</u> .....	25

3.4.3 - Solubilidade .....	25
4 - <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u> .....	27
4.1 - <u>Complexos Obtidos e Resultados Analíticos</u> .....	27
4.2 - <u>Medidas de Condutância Molar</u> .....	27
4.3 - <u>Solubilidade</u> .....	30
4.4 - <u>Estudos Espectrais na Região do Infravermelho</u> ..	34
4.4.1 - <u>Introdução</u> .....	34
4.4.2 - <u>Bandas de Absorção do Íon Hexafluoroarsenato</u> .	34
4.4.3 - <u>Bandas de Absorção da TMU</u> .....	39
4.4.4 - <u>Posição de Coordenações da TMU</u> .....	42
4.4.5 - <u>Análise dos Espectros dos Complexos na Região</u> <u>4000 - 160cm<sup>-1</sup></u> .....	44
4.5 - <u>Considerações Espectroscópicas Sobre os Íons</u> <u>Ln<sup>3+</sup> - Fluorescência</u> .....	63
4.5.1 - <u>Modelo aproximado do Campo Cristalino</u> .....	71
4.5.2 - <u>Cálculo dos Elementos de Matriz do Campo Cris-</u> <u>talino</u> .....	74
4.5.3 - <u>Espectros de Emissão dos Compostos [Eu(TMU)<sub>6</sub>]</u> <u>(AsF<sub>6</sub>)<sub>3</sub></u> .....	78
4.5.4 - <u>Cálculos dos Parâmetros de Campo Cristalino</u> ..	89
4.6 - <u>Intervalo de Fusão</u> .....	98
4.7 - <u>Termogravimetria</u> .....	98
4.8 - <u>Difração de raios-X</u> .....	107
5 - <u>CONCLUSÃO GERAL</u> .....	109
6 - <u>RESUMO</u> .....	110
<u>ABSTRACT</u> .....	111
7 - <u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u> .....	112

## 1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

As amidas atuam como doadores de pares eletrônicos, formando compostos de coordenação com uma variedade de espécies químicas "acceptores", tais como, íons metálicos, dentre os quais estão os íons de elementos lantanídeos.

Os estudos sistemáticos de síntese e caracterização de complexos metálicos, com amidas e derivados da uréia por grupos alquila substituídos, são relativamente recentes. Os primeiros datam de 1946 e foram executados por RYABCHIKOV & TERENTIEVA<sup>1</sup>; outros relevantes trabalhos foram publicados por CAVALCA, NARDELLI & COGHI<sup>2</sup>.

Atualmente, existe uma série muito grande de trabalhos publicados sobre amidas e derivados substituídos, com elementos da primeira e segunda séries de transição e íons lantanídeos.

Os primeiros trabalhos com íons lantanídeos foram desenvolvidos com amidas cíclicas<sup>1,5</sup>. No entanto, somente em 1960 foi que MOELLER & GALASYN<sup>6</sup> estudaram os compostos de coordenação de lantanídeos com amidas acíclicas. A partir dessa época, alguns trabalhos foram desenvolvidos por MOELLER & Col.<sup>6,7</sup>, MOELLER & VICENTINI<sup>8</sup>, posteriormente estudados por grupo do Instituto de Química da USP<sup>9,12</sup>.

As informações catalogadas na literatura sobre estas espécies de substâncias são muito amplas e comportam um estudo mais cuidadoso acerca das propriedades dos complexos obtidos em função das diferentes amidas utilizadas.

Um estudo da provável influência do ânion sobre os níveis eletrônicos dos íons de terra rara é viável, desde que um mesmo cátion complexo possa ser precipitado por diferentes ânions.

Os relatos sobre o assunto, existentes na literatura, demonstraram que a tetrametiluréia possui tendências a

formar com os íons lantanídios trivalentes cátions complexos com microssimetria octaédrica ou próxima desta.

As estruturas octaédricas são úteis em estudos espectroscópicos pela simplicidade com que desvelam alguns dos níveis discretos da configuração  $4f^n$ , criando possibilidades de se efetuar um paralelismo entre as informações reunidas nos espectros de complexos que possuem simetria levemente distorcidas do octaedro.

A idéia de reunir dados oriundos da observação de uma série de adutos de semelhantes configurações, onde é focalizada a interação do íon de terra rara com a sua circunvizinhança, encontra-se em nossos planos. No presente trabalho foram preparados compostos de coordenação entre os hexafluoroarsenatos de lantanídios e a tetrametiluréia.

Os espectros aqui estudados foram registrados com o objetivo de determinar a simetria, do complexo de  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$ , definir os primeiros níveis da configuração  $4f^n$  e encontrar os parâmetros de campo cristalino que os definem. Estes parâmetros empíricos, usualmente definidos por

$$B_k^q = A_k^q \langle r^k \rangle$$

são ajustados no sentido de obter uma boa harmonia dos dados óticos. Estes valores de  $B_k^q$  têm sido determinados tanto para íons da 1ª série de transição por CARO, FAUCHER, SAROY & PANKWSHC<sup>13</sup> quanto para íons de terras raras em matriz de  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ <sup>14</sup>,  $\text{LiYF}_4$ <sup>15</sup>,  $\text{ReOX}$ <sup>16</sup>, (Re = Y, Gd, La e X = Cl, Br, I) e nos compostos  $\text{Cs}_2\text{Na Eu Cl}_6$ <sup>17</sup>,  $[\text{Eu}(\text{HMPA})_6](\text{ClO}_4)_3$ <sup>18</sup> e  $[\text{Eu}(\text{TMPO})_6](\text{ClO}_4)_3$ <sup>19</sup>.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Propriedades da Tetrametilurêia (TMU)

A tetrametilurêia (TMU) é uma amida originária da urêia pela substituição dos hidrogênios ligados aos átomos de nitrogênio amídicos por grupos metila. Apresenta-se incolor, miscível em H<sub>2</sub>O em todas as proporções e, na maioria dos solventes orgânicos usuais, polares e apolares, odor característico, higroscópico, mantendo-se líquida em uma faixa de (-1 a 176°C) e possui momento dipolar 3,4 D<sup>20</sup>. É solvente aprótico, volumoso e de capacidade doadora relativamente alta<sup>20</sup>.

### 2.2 - Estrutura da TMU

A literatura apresenta uma série de publicações, tentando explicar a estrutura da TMU. Os trabalhos mais relevantes são os que levaram em consideração: momento dipolar elétrico em solução<sup>21</sup>, energia de ressonância<sup>22</sup>, difração de raios-X<sup>23</sup>, difração eletrônica<sup>24</sup>, propriedades doadoras de alguns compostos carbonilos<sup>25</sup>. No entanto, a estrutura mais aceita é a proposta por MIDDLETON *et al*<sup>26</sup>. Estes autores, baseando-se no modelo de FISCHER TAYLOR - HIRSCHFELDER<sup>26</sup> da TMU e, levando em consideração os impedimentos estéricos dos grupos metila em uma estrutura plana e a distorção dos ângulos de ligação CNC ou NCN, propuseram que uma rotação nos grupos NMe<sub>2</sub> para fora do plano da carbonila minimizaria tal impedimento estérico e a TMU deveria apresentar uma estrutura em que os grupos metilas fossem coplanares (FIGURA 2.1).

Esta estrutura estaria em concordância com os dados obtidos por estudos de raios-X feitos com a tetrametiltilurêia (TMTU)<sup>23</sup>. Mostraram eles que cada átomo de nitrogênio está a 0,75 Å acima do plano dos três átomos de carbono a eles ligados e concluíram que a ligação no nitrogênio seria piramidal. Esses autores sugerem que esse tipo de ligação diminui a interação  $\pi$  das ligações N-C e C-S. Como as moléculas de TMU e TMTU são semelhantes, tal efeito deve ser observado na TMU.

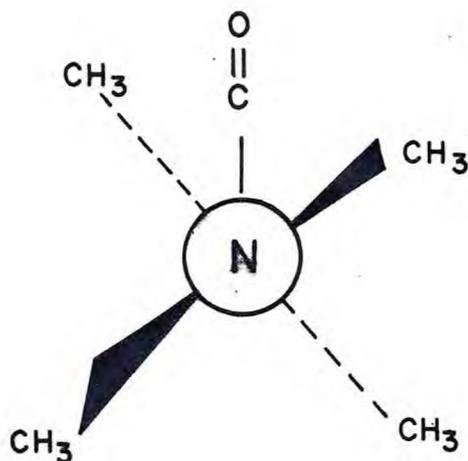


FIGURA 2.1

### 2.3 - Compostos de Adição da TMU

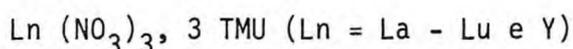
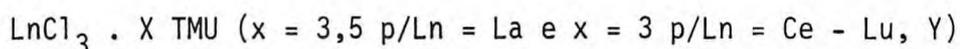
Na literatura são encontrados estudos sobre uma variedade muito grande de compostos de adição, envolvendo sais de elementos do bloco p<sup>27-35</sup> e elementos do bloco d<sup>27,35-46</sup> e a tetrametilurêia. Em recente comunicação, LOZANO & AIROLDI<sup>47</sup> prepararam compostos de adição formados entre haletos de arsênio e a TMU. Os compostos obtidos foram formulados como  $AsI_3TMU$ .

Em todos estes trabalhos, os autores sugeriram que a coordenação da TMU se faz pelo oxigênio de carbonila. Não encontramos referências à ligação pelo N, o que era de se esperar, uma vez que o átomo de nitrogênio dos grupos dimetilamino é estericamente impedido.

### 2.4 - Compostos de adição entre a tetrametilurêia (TMU) e sais de íons lantanídeos (3<sup>+</sup>)

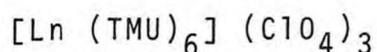
SEMINARA, MUSUMECI & CONDORELLI<sup>48</sup> prepararam os primeiros compostos de coordenação da TMU com íons lantanídeos e seus estudos envolveram os ânions  $Cl^-$  e  $NO_3^-$ . Os compostos obtidos apresentaram fórmula geral:  $LnCl_3 \cdot 3 TMU$  ( $Ln = La - Sm, Gd, Ho$ ) e  $Ln NO_3 \cdot 3 TMU$  ( $Ln = La$  e  $Ce$ ).

VICENTINI, PERRIER & NAJJAR<sup>12,49</sup>, trabalhando simultaneamente a SEMINARA *et al*, isolaram e caracterizaram compostos de fórmula geral:

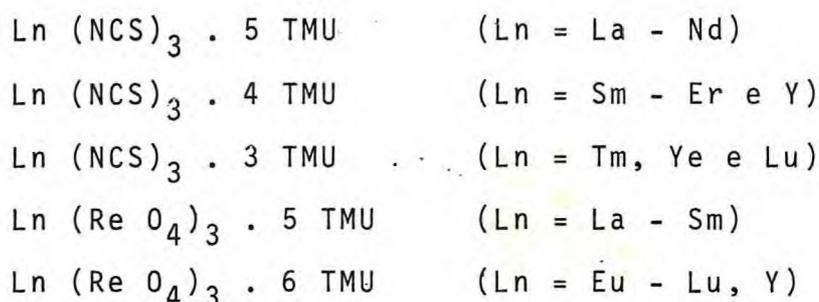


KAWASHITA<sup>50,51</sup>, em sua tese de doutoramento, entre outros, preparou adutos de perclorato de lantanídeo com a

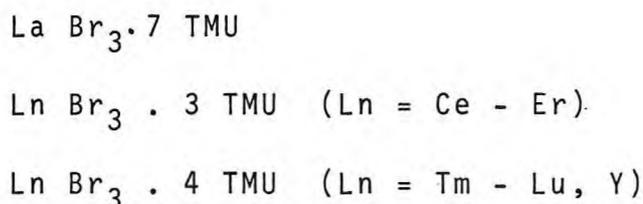
TMU. Os compostos foram formulados como:



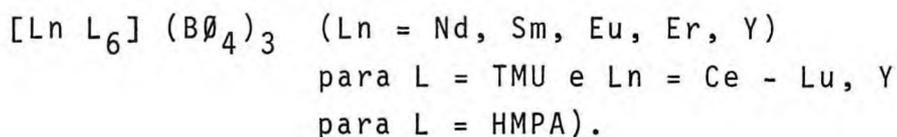
PERRIER & VICENTINI<sup>52,53</sup> descreveram a síntese entre isotiocianatos hidratados de lantanídeos e a TMU. Os compostos obtidos apresentaram estequiometria abaixo:



MATOS<sup>54</sup> isolou e caracterizou adutos entre brometos de lantanídeos e a TMU. Os complexos obtidos apresentaram composições:



KUYA, MELO & SERRA<sup>55</sup> relatam a síntese de complexos de terras raras com HMPA e com a TMU, usando o ânion tetrafenilborato ( $\text{B}\phi_4$ ) como precipitante. Foram obtidos compostos de fórmula:



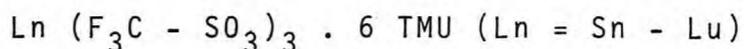
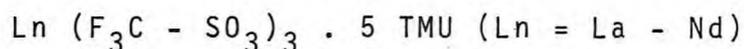
Seu trabalho teve como objetivo principal o estudo comparativo concernente às características doadoras e efeitos estéricos dos ligantes usados, e à influência do ânion com ca-

racterísticas pouco coordenantes nas propriedades dos compostos de terras raras.

Verificaram que o fator estérico deve ser mais importante que a capacidade doadora dos ligantes nesse tipo de compostos. Os resultados da análise foram consistentes com as características não-coordenantes do ânion, tetrafenilborato ( $B\bar{O}_4^-$ ), também com uma simetria próxima da octaédrica para ambos os compostos.

KUYA & SERRA<sup>56</sup>, com o objetivo de obter informação estrutural e analisar o efeito de ânions pouco coordenantes na natureza de complexos de lantanídeos, prepararam compostos de lantanídeos com a TMU, tendo como ânion o hexafluorofosfato ( $PF_6^-$ ). Os compostos preparados foram formulados como  $Ln (PF_6)_3 \cdot 6 TMU$  ( $Ln = La, Pr - Gd, Dy, Er, Y$ ).

VICENTINI & ZINNER<sup>57</sup> descrevem compostos de adição entre trifluorometanosulfonato de lantanídeos e a TMU. Esses compostos apresentaram como fórmula geral:



Eis algumas observações sobre os compostos complexos de lantanídeos e a TMU citados acima:

a) Todos esses trabalhos foram caracterizados por análise elementar, medidas de condutância, espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

b) Nos complexos com ânions  $ReO_4^-$  e  $B\bar{r}^-$ , a quantidade de ligantes, bem como o número de coordenações, aumentam com o decréscimo do raio iônico dos íons lantanídeos, ao contrário do que se observava na maioria dos complexos com íons desses elementos. Os resultados foram verificados pelos autores por meio de análises elementares e diagramas de difração de raio-X (método do pó).

c) Os ânions  $B\bar{O}_4^-$ ,  $PF_6^-$  e  $ClO_4^-$  nesses compostos apresentam-se com propriedades não-coordenantes. No entanto, o íon  $ReO_4^-$  apresenta características mais coordenantes que o íon brometo. Os íons  $Cl^-$  e  $NO_3^-$  denotam um caráter tipicamente coordenante.

Não foram apresentadas evidências que induzam concluir se o íon  $NO_3^-$  está coordenado nas formas bicoordenadas ou monocoordenada.

d) Através dos espectros na região do infravermelho, foi observado em todos os casos um decréscimo na frequência de estiramento  $C=O$  e um aumento na frequência  $N-C-N$ . Esses fatos evidenciam a existência de ligação através do oxigênio da carbonila.

Os valores de  $\Delta\nu$  variam nestes compostos de  $-60$  a  $-80\text{cm}^{-1}$ .

e) A ausência de bandas de absorção característica da água indica que os compostos obtidos são anidros, podendo esse fato ser atribuído ao efeito estérico do ligante.

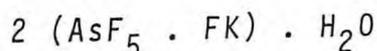
f) Dois desses trabalhos levaram em consideração as regiões de baixas frequências e obtiveram informações concernentes à interação metal-ligante. Essas bandas foram evidenciadas entre  $188$  e  $220\text{cm}^{-1}$ <sup>55</sup> e  $303$  e  $260\text{cm}^{-1}$ <sup>56</sup>.

## 2.5 - O íon hexafluoroarsenato $(AsF_6)^-$

A primeira citação, registrada na literatura sobre compostos contendo o íon hexafluoroarsenato, data de 1865, quando MARIGNAC<sup>58</sup> obteve sais hexafluoroarsenato de potássio e hexafluoroantimonato de potássio, dissolvendo os arsenatos de potássio e os antimonatos de potássio em excesso de ácido fluorídrico.

MARIGNAC<sup>58</sup> observou que os cristais de fluoroarsenato obtidos eram pequenos, puros, mais solúveis que os sais

de fluoroantimonato e apresentavam composição



Quase cem anos depois, (1956) WOOLF & EMELEUS<sup>59</sup> prepararam sais com metais e com o íon nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ). Os compostos obtidos foram hexafluoroarsenato de Bário ( $\text{BaAsF}_6$ ), hexafluoroarsenato de prata e o hexafluoroarsenato de nitrônio ( $\text{NO}_2\text{AsF}_6$ ).

O estudo da estrutura desses compostos ( $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{F}_6$ ) (onde A é um cátion monovalente e  $\text{B}^{\text{V}}$  pode ser  $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{P}^{\text{V}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ) foi feito por COX<sup>60</sup>, o qual indicou três tipos de estrutura: C = ( $\text{Cs}_7\text{Cl}$ ), N = ( $\text{NaCl}$ ), T = (Trigonal). Concluiu, no entanto, que a distribuição de estrutura dos compostos citados acima não pode ser interpretada satisfatoriamente, levando em consideração o efeito básico da relação dos raios A/B.

KEMMITT, RUSSELL & SHAP<sup>61</sup> também estudaram a estrutura adotada pelos compostos ( $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{F}_6$ ). Discutiram cinco tipos de estrutura:  $\text{C}_1$  - cúbica ( $\text{NaPF}_6$ )  $\text{R}_1$  → Romboedral ( $\text{NaAsF}_6$ ),  $\text{C}_2$  - cúbica ( $\text{CsPF}_6$ ) → Romboedral ( $\text{KAsF}_6$ ) e T - tetragonal ( $\text{KNbF}_6$ ). Sugeriram que o fator que mais contribui para o tipo de rede cristalina é o tamanho do raio do cátion, evidenciando que o aumento do número de coordenação do cátion  $\text{A}^+$  pode às vezes acarretar uma expressiva distorção do grupo  $\text{B}^{\text{V}}\text{F}_6^-$ .

Em 1964, PITTS, KONGPRICHA & JACHE<sup>62</sup> fizeram estudos espectrais desses sais com o objetivo de elucidar a estrutura do composto  $\text{IO}_2\text{F} \cdot \text{AsF}_5$ .

O composto  $\text{IO}_2\text{FAsF}_5$  foi obtido por SCHMEISSER & LANG<sup>63</sup>, os quais propuseram que o composto poderia ser formulado como  $\text{IO}_2^+ \text{AsF}_6^-$ . Entretanto quatro anos depois, AYNSLEY & SAMPAHT<sup>64</sup> tentaram obter compostos com o íon ( $\text{IO}_2^+$ ) sem resultados satisfatórios. Sugeriram que o composto de arsênio deveria ser formulado como  $\text{AsF}_4^+ \text{IO}_2\text{F}_2^-$ , em analogia com a preparação do  $\text{K}^+ \text{IO}_2\text{F}_2^-$  por HELMHOLZ & ROGERS<sup>65</sup>.

PITTS et al<sup>62</sup> observaram bandas de absorção no infravermelho para sais que continham o ânion  $\text{AsF}_6^-$ . No grupa

mento  $\text{IO}_2\text{F}_2^-$ , foram observadas bandas de absorção no infravermelho (FIGURA 2.2) em  $865\text{cm}^{-1}$  (forte)  $847\text{cm}^{-1}$  (forte)  $820\text{cm}^{-1}$  (muito forte) e  $722\text{cm}^{-1}$  (fraca). Nos sais que continham o ânion  $\text{AsF}_6^-$  constataram uma forte banda de absorção em torno de  $704\text{cm}^{-1}$  FIGURA 2.3 .

Foi evidenciada também para o  $\text{IO}_2\text{FAsF}_5$  uma banda de absorção em torno de  $704\text{cm}^{-1}$ . Em decorrência disso os autores reconheceram a natureza iônica do composto, formulando-o como  $\text{IO}_2^+\text{AsF}_6^-$ , comprovando assim a primeira fórmula proposta para esse composto.

GILLESPIE, KENT & SAWYER<sup>66,67</sup> prepararam e determinaram a estrutura cristalográfica para os compostos  $(\text{S}_3\text{N}_2)(\text{AsF}_6)$ ;  $(\text{S}_4\text{N}_4)(\text{AsF}_6)_2$  e  $(\text{S}_4\text{N}_4)(\text{AsF}_6)_2(\text{SO}_2)$ . Mostraram que o cátion no composto  $(\text{S}_3\text{N}_2^+)(\text{AsF}_6^-)$  poderá também ser formulado como um sal de cátion dímero  $(\text{S}_6\text{N}_4)^{2+}$ , cuja fórmula será  $(\text{S}_6\text{N}_4^{2+})(\text{AsF}_6)_2$ .

## 2.6 - Compostos de Coordenação Contendo o Íon $\text{AsF}_6^-$

O estudo dos compostos de coordenação, utilizando como ânion o íon  $\text{AsF}_6^-$ , é muito recente. Na literatura, três artigos são citados envolvendo metais da primeira série de transição. Nenhum composto de coordenação com elementos lanthanídeos foi encontrado, exceto o, iniciado neste Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, tendo como ligante hexametilfosforamida (HMPA)<sup>68</sup>.

Em 1976, BOLDRINI et al<sup>69</sup> descreveram a preparação de cristais de ditelúrio-octaselênio-bis(hexafluoroarsenato) dióxido de enxofre  $(\text{Te}_2\text{Se}_8(\text{AsF}_6)_2 \cdot \text{SO}_2$  e tetralerúrio-hexaselênio-bis(hexafluoroarsenato)  $\text{Te}_{3,7}\text{Se}_{6,3}(\text{AsF}_6)_2$ . A estrutura cristalina desses compostos foi elucidada pela difração de raio-X.

Os compostos formulados  $\text{Te}_2\text{Se}_8^{2+}(\text{AsF}_6)_2^- \cdot \text{SO}_2$  e  $\text{Te}_{3,7}\text{Se}_{6,3}^{2+}(\text{AsF}_6)_2^-$ , contêm cátions com estrutura bicíclica semelhantes e tal estrutura é inédita para cátions homonu-

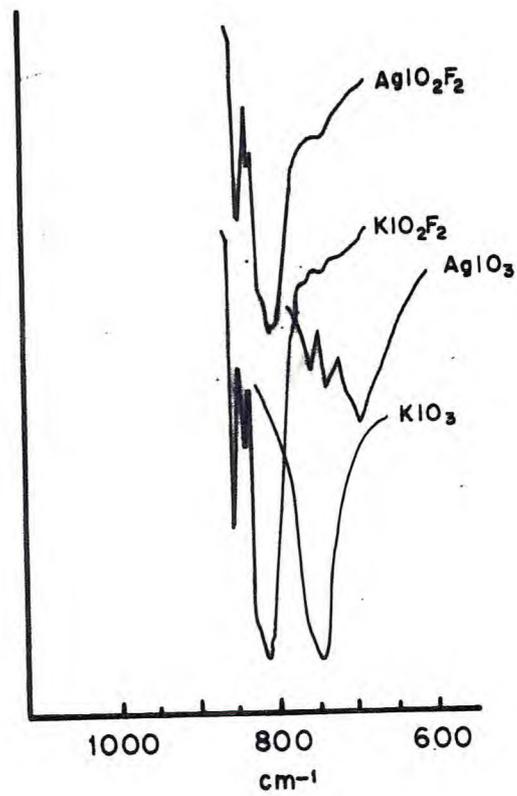


FIGURA 2.2 - Espectro de absorção do I.V. de dioxidifluoriodato de K e Ag e iodato de K e Ag.

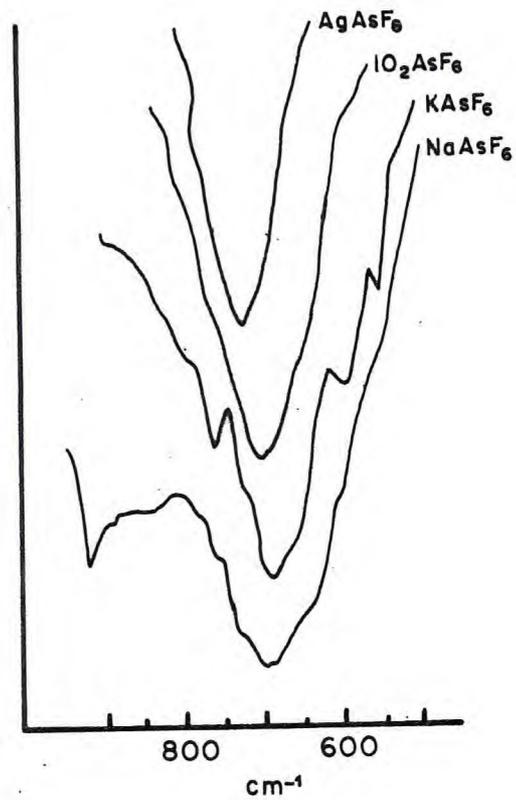


FIGURA 2.3 - Espectro de absorção do I.V. do hexafluoroarsenato iodil comparado com o hexafluoroarsenato de Ag, K e Na.

cleares de S, Se e Te. Os ânions  $\text{AsF}_6^-$  apresentam regularidade em ambos os compostos, com distâncias de ligação As-F entre 1,66 - 1,69 Å. Todas as distâncias interiônicas e intermoleculares encontradas para F-Se, F-Te, S-F, O-F são superiores a 2,85 Å. São distâncias relativamente grandes e portanto é de se esperar que sã ligações interiônicas muito fracas possam ocorrer do F para S, Se, e Te.

MORRISON & THOMPSON (1976)<sup>70</sup> sintetizaram e caracterizaram complexos de cobalto com piridina e hexafluoroarsenato, obtendo  $[\text{Co}(\text{Py})_6][\text{AsF}_6]_2$  e  $[\text{Co}(\text{Py})_4][\text{AsF}_6]_2$ . Evidências espectral e magnética são consistentes com uma estequiometria octaedral regular em torno do cátion complexo  $[\text{Co}(\text{Py})_6][\text{AsF}_6]_2$  e um envolvimento tetraédrico para o cátion  $[\text{Co}(\text{Py})_4]^{2+}$ , no composto  $[\text{Co}(\text{Py})_4][\text{AsF}_6]_2$ .

Os mesmos autores<sup>71</sup> em 1978 prepararam e caracterizaram complexos de níquel e cobalto com 4-metilpiridina, tendo como ânion o íon hexafluoroarsenato. Os compostos obtidos foram  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-mepy})_8(\text{AsF}_6)_2$ ;  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-mepy})_8(\text{AsF}_6)_2$ ;  $\text{Co}(4\text{-mepy})_4(\text{AsF}_6)_2$ ;  $\text{Ni}(4\text{-mepy})_4(\text{AsF}_6)_2$ .

Foram também sintetizados, nos dois trabalhos citados acima, complexos semelhantes com o íon  $\text{PF}_6^-$ .

Análise dos dados espectroscópicos infravermelho, sugere que possa haver uma redução da simetria  $O_h$  do íon  $\text{AsF}_6^-$ , pois bandas muito fracas surgem como desdobramento da vibração  $\nu_3$  correspondente ao íon  $\text{AsF}_6^-$ . Essas novas bandas correspondem às vibrações formalmente proibidas  $\nu_1$  e  $\nu_2$ . No entanto todas as outras evidências sobre a estrutura suportam a tese do íon não coordenante. Logo essa perturbação é improvável surgir através de uma coordenação do ânion com o metal, mas, sim, uma semicoordenação com átomos do ligante.

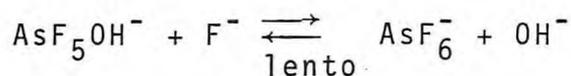
## 2.7 - Algumas propriedades do ânion $\text{AsF}_6^-$

DESSE & PARRY<sup>72</sup> estudaram a síntese e análise de alguns compostos contendo o íon  $\text{AsF}_6^-$ , encontrados na literatura.

Concluíram sobre o ânion  $\text{AsF}_6^-$  que:

- a) ele não se hidrolisa facilmente;
- b) seus sais com metais alcalinos são solúveis em  $\text{H}_2\text{O}$ , exceto Cs, que é muito pouco solúvel;
- c) ele apresenta propriedades semelhantes ao íon  $\text{PF}_6^-$ .

Os autores sugerem que a grande estabilidade deste íon à hidrólise deve ser devida à alta energia apresentada pela reação de troca entre o sexto íon fluoreto e o íon hidróxido.



O mecanismo proposto para esta reação é consistente com os mecanismos de reação propostos por PEARSON & BASOLO<sup>73</sup>.

Nos últimos anos, tem sido contínua a busca de íons não-interferentes nos estudos termodinâmicos das soluções. Estes íons devem apresentar algumas propriedades desejáveis tais como: ser inerte em relação à hidrólise, ser estável em relação à oxidação e à redução, ter carga unitária, possuir baixa polarizabilidade e ser simetricamente esférico. Os sais de vários cátions devem ser facilmente preparados, solúveis na maioria dos solventes, estáveis e facilmente analisáveis.

ATKINSON & HALLADA<sup>74</sup> determinaram a condutância de alguns sais, contendo o íon  $\text{AsF}_6^-$ , com o objetivo de compará-lo com os ânions  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{ClO}_4^-$ , cujos sais são comumente usados como eletrólitos. Apresentam, no entanto, a desvantagem de, em certos casos, complexionarem com alguns cátions.

O ânion  $\text{AsF}_6^-$  apresenta alguma das propriedades citadas acima para ânions não-interferentes, tais como ser inerte à hidrólise, univalente, formar sais solúveis.

Como resultado do trabalho citado, os autores concluíram que o  $\text{NaAsF}_6$  e  $\text{NaClO}_4$  são semelhantes a eletrólito inerte e superiores a  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NaNO}_3$ . Quanto à possível interferência do íon  $\text{AsF}_6^-$  com cátion polivalente, nada foi evidenciado.

### 3 - PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 - Reagentes Usados

##### 3.1.1 - Tetrametilurêia (TMU)

Foi utilizado o reagente procedente do K & K Laboratories, N.Y. Lote 1.5243. Verificou-se sua pureza, confrontando seu espectro na região do infravermelho com aquele registrado pela ALDRICH<sup>75</sup> e foi feita a comparação entre os valores de condutividade específica medidos e os existentes na literatura<sup>76,77</sup>.

Os valores de condutividade específica citados na literatura encontram-se na faixa de  $2$  a  $8 \times 10^{-8}$  mho  $\text{cm}^{-1}$ . O reagente utilizado apresentou-se em  $9,4 \times 10^{-8}$  mho  $\text{cm}^{-1}$ .

##### 3.1.2 - Óxidos de lantanídeos

Estes óxidos, oriundos da Ventron Corporation, Alfa Products, utilizados neste trabalho, possuíam grau de pureza 99,9%, tinham composição  $M_2O_3$  (onde M é um metal lantanídeo ou ítrio). Excetuaram-se os óxidos de prasodímio e téribio, que possuem composições  $Pr_6O_{11}$  e  $Tb_4O_7$ .

Os óxidos foram utilizados nas sínteses dos percloratos hidratados de lantanídeos. No caso do cério, foi empregado perclorato de cério (III), também procedente da Ventron Corporation.

### 3.1.3 - Hexafluoroarsenato de potássio

Utilizou-se, na forma como foi produzido, pela Ventron Corporation, Alfa Products, nas sínteses dos hexafluoroarsenatos de lantanídeos.

Verificamos sua pureza por comparação entre seu espectro de absorção na região do infravermelho e o existente na literatura<sup>78,79,80,81</sup>.

### 3.1.4 - Solventes

#### Nitrometano

Procedência Merck, apresentou condutância  $2,5 \times 10^{-6}$  mho  $\text{cm}^{-1}$ . Foi seco com cloreto de cálcio anidro e destilado, usando-se uma coluna de fracionamento de 1,5m recheada com anéis de Rashig.

A fração que destilou a  $90^{\circ}\text{C}$ , na pressão ambiental, foi utilizada nas medidas de condutância e apresentou uma condutância específica de ordem de  $8,8 \times 10^{-7}$  mho  $\cdot \text{cm}^{-1}$ .

#### Acetonitrila

Procedência Merck. Foi utilizada na recristalização de alguns compostos.

#### Etanol absoluto

Procedência Merck, 99,8%. Foi utilizado na síntese dos compostos.

## Acetona

Procedência Merck. Foi utilizada na síntese dos percloratos de lantanídeos e ítrio, excetuando-se o complexo de cério.

Os outros solventes utilizados no decorrer dos trabalhos de laboratório foram de várias procedências.

### 3.2 - Aparelhagem e Técnica Experimental

#### 3.2.1 - Medidas de condutividade

Empregou-se, para as medidas de condutância, um condutômetro de procedência alemã, marca Leitfähigkeits messer BR, utilizando-se de uma cela com  $K_c = 0,57964 \text{ cm}^{-1}$  previamente determinada por meio de solução aquosa de cloreto de potássio.

As medidas foram realizadas tomando-se soluções milimolares dos compostos em nitrometano à temperatura de  $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

#### 3.2.2 - Espectros de absorção na região do infravermelho

As medidas espectrofotométricas na região do infravermelho foram feitas por meio de espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 283B, na faixa de  $4.000$  a  $200\text{cm}^{-1}$ .

Na região de  $4.000$  a  $1200\text{cm}^{-1}$ , registraram-se espectros dos complexos emulsão em óleo fluorolube entre janelas de KBr, na faixa de  $4.000 - 200\text{cm}^{-1}$ . Usou-se emulsão de nujol entre placas de iodeto de césio.

Na faixa compreendida entre  $600$  e  $160\text{cm}^{-1}$ , as medidas foram registradas no espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 180, existente no Instituto de Química da USP, com os complexos emulsionados em nujol e colocados entre placas de polietileno de alta densidade.

### 3.2.3 - Espectro de emissão

Os espectros de fluorescência foram inicialmente registrados em um espectrofotômetro de fluorescência Perkin Elmer, modelo MPF44B. Os espectros do composto de Európio (+3) foram obtidos nas condições ambientais e na temperatura do nitrogênio líquido. As amostras no estado sólido foram excitadas com feixe de comprimento de onda de  $401\text{nm}$ , originário de uma lâmpada de xenônio com potência de  $150\text{W}$ . A região espectral investigada compreendeu a faixa de  $510$  a  $700\text{nm}$ .

Também foram obtidos espectros de emissão de fluorescência com melhor resolução, com a temperatura ambiente e a temperatura do hélio líquido, registrados na região de  $5150$  a  $7000 \text{ \AA}$  em espectrofotômetro Raman Laser dotado de um monocromador Spex modelo 1451N, fazendo-se a excitação com linhas de alta energia ( $4.880 \text{ \AA}$  e  $5.145 \text{ \AA}$ ) de um laser de argônio provenientes de uma fonte Spectra Physics, modelo 270, com potência em torno de  $100\text{mW}$ , existente nos laboratórios dos Departamentos de Física da UFPe e UFC.

A maneira pela qual estes espectros foram obtidos se encontra esquematizada na FIGURA 3.1.

Uma amostra finamente pulverizada do composto de  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$  foi introduzida e pressionada em uma cavidade de um bloco de cobre acoplado em um criostato (dedo frio) modelo (DE202), fabricado por Air Products and Chemicals Inc Displex, que opera na faixa de  $12\text{K}$  a  $300\text{K}$ . Sobre esta amostra, incidiu-se um feixe de luz monocromática proveniente de um laser de argônio modelo 171, Spectra

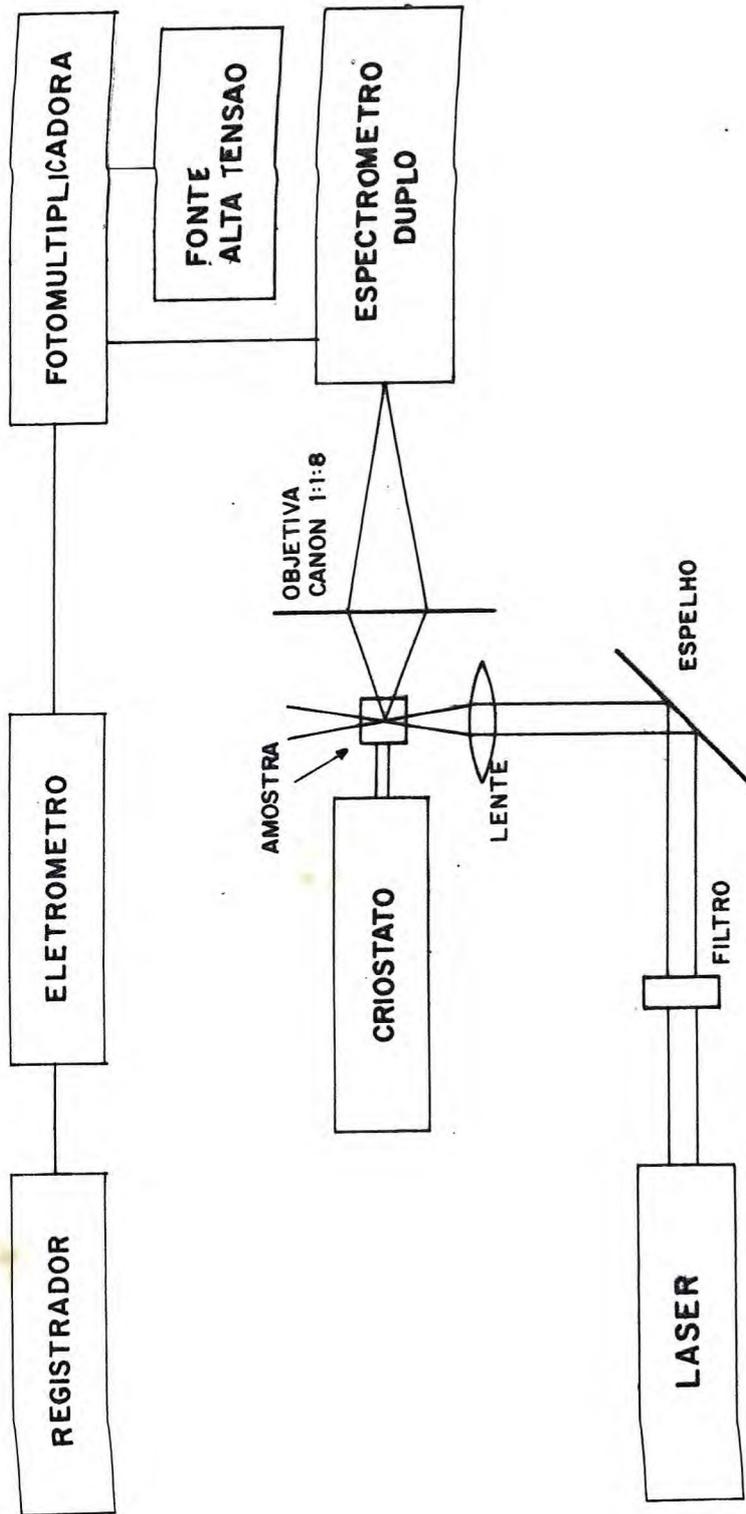


FIGURA 3.1 - Esquema da montagem do Sistema Raman utilizado para obtenção dos espectros de emissão.

Physics. Antes de iniciar o abaixamento de temperatura, foi feito o alinhamento do sistema, que consiste em deslocar o dedo frio nas direções x, y e z até que a amostra fique formando ângulo de  $45^{\circ}$  em relação ao feixe luminoso.

A amostra é excitada pela linha de laser selecionada e a luz emitida é espalhada e coletada por um conjunto de lentes que a focalizam em um espectrofotômetro de duplo monocromador, modelo (1451N) da Spex, possuindo uma trajetória ótica do tipo Czerny-Turner, distância focal de 850mm e resoluções  $18\text{cm}^{-1}$  na região do visível.

A luz analisada é detectada pela fotomultiplicadora, modelo 1431X, Spex Industries Inc. ativada por uma fonte de alta tensão, modelo 246, da Keitaley Instruments. Os sinais detectados são medidos em um eletrômetro modelo (610C), da Keithley Instruments e grafados em um registrador XY, modelo (7100BM) da Hewlett Packard.

### 3.2.4 - Intervalos de fusão

Os intervalos de fusão foram determinados com o aparelho Mettler FP5.

As amostras foram colocadas entre lamínulas finas e adaptadas ao aparelho.

### 3.2.5 - Curvas termogravimétricas

A análise térmica para obtenção das curvas termogravimétricas dos compostos de Ce, Nd e Ho foi realizada em uma Termobalança Perkin Elmer, modelo TGS-1, acoplada ao Sistema DSC-2 Perkin Elmer, com a função de programar a temperatura.

Durante as análises, o forno foi mantido sob corrente de nitrogênio seco, e utilizou-se sempre a velocidade de

aquecimento de 5<sup>0</sup>C/min e velocidade do papel de 5mm/min.

A faixa de aquecimento foi de 20<sup>0</sup>C a 900<sup>0</sup>C.

### 3.2.6 - Espectro de absorção atômica

Espectrofotômetro de absorção atômica, modelo AA-175-varian, existente no laboratório de análise da SUDEC, foi utilizado na determinação de arsênio (V). Tivemos como condições de operação: corrente da lâmpada 7mA, hidrogênio como combustível, suporte de ar e uma estereoquimetria redutora.

### 3.2.7 - Difrátogramas de raio-X

Os estudos de raio-X para o composto  $\text{Eu}(\text{TMU})_6(\text{AsF}_6)_3$  foram feitos no Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo pelo professor Carlos de O.P. Santos sobre a orientação do prof. Eduardo Ernesto Castellano, que utilizaram um difratômetro automático CAD-4 da Enraf-Nonius controlado pelo computador PDP 11/45 da digital e o programa Shelx-76 (Sheldrich, G.M.—Program for crystal structure determination. University of Cambridge, Inglaterra (1976)).

## 3.3 - Métodos de Preparação

### 3.3.1 - Preparação de percloratos de lantanídeos

Os percloratos hidratados dos lantanídeos e do ítrio foram preparados a partir de seus óxidos, os quais foram calcinados a 900<sup>0</sup>C durante uma hora e dissolvidos com

uma solução 1N de ácido perclórico aquecida.

A solução resultante foi evaporada e diluída sucessivas vezes até atingir pH = 4,5.

### 3.3.2 - Preparação do $\text{Ln}(\text{AsF}_6)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Os percloratos dos lantanídeos e o hexafluoroarsenato de potássio foram dissolvidos em 5 e 10ml de acetona respectivamente, misturados com agitação vigorosa. Houve formação imediata de precipitado branco ( $\text{KClO}_4$ ), que foi separado por filtração. O  $\text{Ln}(\text{AsF}_6)_3$  ficou retido na solução recolhida.

### 3.3.3 - Síntese dos compostos de adição

Compostos de adição entre sais de hexafluoroarsenato de lantanídeos e a TMU foram obtidos adicionando-se esse ligante (TMU) em uma relação 1:6 (metal-ligante) à solução em acetona de  $\text{Ln}(\text{AsF}_6)_3$ . Sob agitação, adicionamos 5ml de etanol absoluto. Houve precipitação imediata, exceção feita aos complexos de La, Ce e Pr que se precipitaram ao adicionarmos mais 2ml de etanol. A mistura permaneceu em agitação por aproximadamente 45min até a total precipitação. Os sólidos foram filtrados em funil de placa porosa, lavados com etanol gelado e secos, nestes mesmos recipientes, com aplicação de alto vácuo. Os compostos foram conservados no vácuo em dessecador, contendo cloreto de cálcio anidro.

### 3.3.4 - Recristalização

Os compostos de európio, lantânio, praseodímio, disprósio, térbio e neodímio foram recristalizados, dissolven-

do-os em acetonitrila aquecida e deixados em repouso na temperatura do ambiente por 48 horas. Filtramos e lavamos com etanol gelado, conservamos no vácuo em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

Verificou-se que não ocorre mudança da composição e de propriedades espectrais nos complexos submetidos a esse processo.

### 3.3.5 - Crescimento de cristais

Na tentativa de fazer crescer alguns cristais desses complexos, partimos da água-mãe dos compostos de európio e térbio, semeando-os com uma pequena porção do precipitado, deixando em repouso na temperatura de 26°C, tendo o cuidado, porém, de não deixar a solução evaporar totalmente. Para isto constantemente adicionávamos etanol lentamente com uma seringa.

Os cristais cresceram durante 15 dias e apresentaram visualmente uma octaedral forma de cristalização.

Outra tentativa de obter cristais maiores foi fazer a síntese, com um excesso de solvente. Para isto, partimos de 30ml de solução de  $\text{Ln}(\text{AsF}_6)_3$  em acetona e dissolvemos o ligante em 5ml de acetona. Não houve precipitação imediata, deixamos em repouso por 48 horas. Começaram a aparecer os cristais, com 72 horas. Os cristais apresentaram dimensões maiores que os obtidos pelo processo descrito acima.

## 3.4 - Procedimentos Analíticos

### 3.4.1 - Determinações de íons lantanídios ( $3^+$ ) e ítrio

O procedimento usado, na determinação quantitativa de íons lantanídios e ítrio, foi o da titulação com EDTA. Es

se método possui as vantagens de ser rápido e oferecer grande precisão<sup>82</sup>.

Aproximadamente 20mg do complexo foram dissolvidos em 2ml de acetonitrila e foi completado o volume para 10ml com H<sub>2</sub>O deionizada. Adicionaram-se 3ml de uma solução tampão de acetato de sódio/ácido acético de pH 5,8. Titulou-se com solução de EDTA 0,01N, tendo como indicador o alaranjado de ortoxilenol.

#### 3.4.2 - Determinação quantitativa de nitrogênio

O método Micro-Kjeldahl<sup>83</sup> foi utilizado para determinação de nitrogênio nos compostos.

Pesamos uma amostra do composto contendo aproximadamente 2mg de nitrogênio. Tal amostra foi colocada em um tubo de digestão e adicionaram-se 0,5g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 40mg de HgO e 2ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Esta mistura foi digerida durante 2 horas e meia. Deixamos esfriar e adicionamos, em seguida, uma gota de etanol. Ferveu-se novamente por uma hora e meia ou até ficar transparente. A solução foi transferida para um aparelho de destilação por arraste de vapor e adicionamos 10ml de uma solução contendo 40% de NaOH e 5% de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (em peso). A NH<sub>3</sub> destilada foi recolhida em 5ml de ácido bórico 5%.

A NH<sub>3</sub> foi titulada com HCl 0,02N. Usamos como indicador uma mistura de vermelho de metila e azul de metileno.

#### 3.4.3 - Solubilidade

Foram feitos testes qualitativos da solubilidade dos complexos, em diversos solventes, à temperatura ambiente e a quente.

Colocamos pequenas quantidades de amostra dentro de

tubos de ensaios, também pequenos, e adicionamos os diferentes solventes polares e não polares. Os tubos foram posteriormente colocados em banho-maria até quase ao ponto de ebulição.

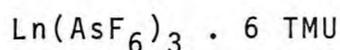
## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Complexos Obtidos e Resultados Analíticos

Foram obtidos compostos de coordenação entre hexafluoroarsenato de lantanídeos e a tetrametiluréia como ligante.

Esses compostos apresentam-se sólidos cristalinos, não-higroscópicos, pouco solúveis nos solventes usuais.

Os resultados analíticos das determinações do teor de íons lantanídeos, carbono, hidrogênio, nitrogênio, arsênio, dispostos nas TABELAS (4.1) e (4.2), indicam uma proporção metal-ligante 1:6, portanto coerente com a fórmula proposta:



Esses resultados mostram que a contração lantanídica não afeta a proporção Ln:TMU nos lantanídeos estudados, pois esta relação foi sempre 1:6.

### 4.2 - Medidas de Condutância Molar

As medidas de condutância foram feitas com o intuito de obtermos algumas informações a respeito da capacidade coordenante do íon  $\text{AsF}_6^-$ .

Na literatura, encontra-se uma revisão feita por GEARY<sup>85</sup> sobre o uso de medidas de condutividade em solventes orgânicos na caracterização de compostos de coordenação. Neste trabalho, são sugeridos intervalos aceitáveis para diferentes tipos de eletrólitos em alguns solventes, TABELA

TABELA 4.1 - Resultados analíticos dos compostos de fórmula geral  $[\text{Ln}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$ .

Composto	% C		% H		% N		% Ln		% O	
	obs.	al.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.	cal.	obs.	cal.
Ce	25,62	25,66	5,14	5,13	11,97	11,97	9,93	9,98		
Nd	25,58	25,43	5,11	4,98	12,19	11,93	10,20	10,26		
Eu	25,44	25,78	5,08	5,14	12,08	11,97	10,79	10,64		
Gd	25,66	25,35	5,12	5,07	11,80	11,83	11,12	11,07	6,50	6,76
Yb	-	-	-	-	11,65	11,70	12,23	12,05		
Lu	25,23	25,04	5,08	5,07	11,86	11,68	11,91	12,16		

\* Método micro-Kjeldahl.

TABELA 4.2 - Resultados analíticos dos compostos obtidos.

Ln(TMU) <sub>6</sub> (AsF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	As %		Ln %		N %	
	Teo	Obs	Teo	Obs	Teo	Obs
Y			6,57	6,60	12,42	12,27
La			9,90	9,60	11,98	11,06
Ce			9,98	9,93	11,97	11,97; 11,70*
Pr	16,60	15,79	10,05	9,83	11,97	11,75
Nd	15,95	14,28	10,25	10,20	11,93	12,29
Sm	15,90	15,60	10,64	10,58	11,88	11,60
Eu	15,88	14,60	10,74	10,79	11,87	12,08
Gd			11,07	11,12	11,83	11,83; 11,80*
Tb			11,17	11,26	11,81	11,73
Dy	15,74	15,97	11,40	11,60	11,78	11,60
Ho	15,72	14,99	11,53	11,44	11,76	12,02
Er			11,68	11,48	11,74	11,92
Tm			11,79	11,58	11,73	11,64
Yb			12,05	12,23	11,70	11,65; 11,45*
Lu			12,16	11,91	11,68	11,86; 11,55*

\* Valores obtidos por microanálise realizada na Galbraith Laboratories Inc. (USA).

(4.3), e contém critérios para seleção de um solvente na de terminação da condutividade de um complexo.

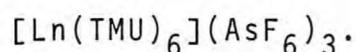
As propriedades aceitáveis para um solvente seriam:

- a) alta constante dielétrica;
- b) baixa viscosidade;
- c) baixa condutividade específica;
- d) facilidade de purificação e baixa capacidade do a dora de elétron.

Na TABELA (4.4), temos algumas propriedades dos sol ventes orgânicos mais usados em medidas de condutância de compostos de coordenação, GEARY<sup>85</sup>.

Os compostos obtidos são solúveis em nitrometano. Esse fato associado às propriedades desejáveis a um solvente para medidas de condutância levou-nos à escolha deste solvente para as determinações destas medidas eletrolíticas.

A TABELA (4.5) mostra os resultados das medidas de condutância molar as quais, admitindo a não-formação de polímeros, apresentam valores compatíveis com eletrólitos do tipo 1:3. Logo o ânion  $\text{AsF}_6^-$  está dissociado em solução, não participando, portanto, da primeira esfera de coordenação do complexo, confirmando a fórmula prevista para o complexo



Esses resultados estão coerentes com as informações da literatura<sup>71</sup> de que o ânion  $\text{AsF}_6^-$  apresenta propriedades pouco coordenantes.

#### 4.3 - Solubilidade

Os testes de solubilidade tiveram, como objetivo, obter informações que facilitassem o estudo dos compostos em soluções.

TABELA 4.3 - Intervalos sugeridos para os valores de condutância molar ( $\Lambda_m$ ) dos diferentes tipos de eletrólitos em concentração da ordem de 1 mM.

Solvente	Tipo de eletrólito	Intervalos de $\Lambda_m$ ( $\text{mho.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ )
Nitrometano	Não-eletrólitos	Abaixo de 75
	Eletrólitos 1:1	75-95
	Eletrólitos 1:2	150-180
	Eletrólitos 1:3	220-260
	Eletrólitos 1:4	290-330
Nitrobenzeno	Não-eletrólitos	Abaixo de 20
	Eletrólitos 1:1	20-30
	Eletrólitos 1:2	50-60
	Eletrólitos 1:3	70-82
	Eletrólitos 1:4	90-100
Acetonitrila	Não-eletrólitos	Abaixo de 120
	Eletrólitos 1:1	120-160
	Eletrólitos 1:2	220-300
	Eletrólitos 1:3	340-420
Metanol	Não-eletrólitos	Abaixo de 80
	Eletrólitos 1:1	80-115
	Eletrólitos 1:2	160-220
	Eletrólitos 1:3	290-350 ?

TABELA 4.4 - Propriedades de alguns solventes orgânicos

Solvente	Constante dielétrica	Viscosidade ( $\text{g}^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$ )	Condutividade específica ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
Acetona	20,7	0,295	$5,8 \cdot 10^{-8}$
Nitrometano	35,9	0,585	$6,56 \cdot 10^{-7}$
Metanol	32,6	0,545	$1,5 \cdot 10^{-9}$
Nitrobenzeno	34,8	1,634	$9,1 \cdot 10^{-7}$
Etanol	24,3	1,078	$1,35 \cdot 10^{-9}$
Acetonitrila	36,2	0,325	$5,9 \cdot 10^{-8}$
Dimetilformamida	36,7	0,796	$0,6-2,0 \cdot 10^{-7}$
Dimetilsulfóxido	46,6	1,960	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Piridina	12,3	0,829	$4,0 \cdot 10^{-8}$

TABELA 4.5 - Condutâncias molares dos compostos de fórmula geral  $[\text{Ln}(\text{TmU})_6](\text{AsF}_6)_3$  a  $25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$  em nitrometano.  $c = 10^{-3} \text{ M}$

Compostos	$\Lambda^{\text{M}}$ $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
Y	263,4
La	269,6
Ce	263,6
Pr	269,6
Nd	269,6
Sm	263,4
Eu	263,4
Gd	263,6
Tb	263,4
Dy	269,6
Ho	257,6
Er	263,4
Tm	263,4
Yb	269,4
Lu	257,6

Os compostos apresentaram-se solúveis em acetonitrila e nitrometano, pouco solúveis em acetona e insolúveis em éter etílico, etanol, clorofórmio, ciclohexano, nitrobenzeno e água.

#### 4.4 - Estudos Espectrais na Região do Infravermelho

##### 4.4.1 - Introdução

O estudo do espectro de absorção, na região do infravermelho, compreendida entre  $4.000 - 160\text{cm}^{-1}$ , nos fornece uma série de valiosas informações, quando comparamos os espectros do ligante livre e do sal com os espectros dos compostos obtidos. Essas informações são relativas à coordenação do ligante, tipo de átomo que o coordena, indicando também se o ânion está ou não coordenado e até mesmo a existência de solvente na esfera de coordenação dos complexos.

Essas informações são observadas pela ocorrência de deslocamento de algumas bandas do ligante, desdobramentos de outras e aparecimentos de novas bandas decorrentes da interação metal-ânion.

Algumas considerações sobre os dados colhidos na bibliografia relativos às bandas características do espectro vibracional da N, N, N', N' tetrametiluréia e do íon hexafluoroarsenato serão sucintamente comentados.

##### 4.4.2 - Bandas de Absorção do Íon Hexafluoroarsenato

O íon hexafluoroarsenato ( $\text{AsF}_6^-$ ) apresenta estrutura octaédrica regular e sua simetria pertence ao grupo de ponto  $O_h$ . Apresentam 15 graus de liberdade, distribuídos em

tre seis vibrações normais conforme esquema a seguir:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

sendo que destas seis, duas são ativas no infravermelho, três são ativas no Raman e uma inativa tanto no infravermelho como no Raman<sup>79,80</sup>.

$2T_{1u}$  ——— ativa no Infravermelho  
 $A_{1g}, E_g, T_{2g}$  ——— ativa no Raman  
 $T_{2u}$  ——— inativa no Infravermelho e Raman

$A_{1g}$	+	$E_g$	+	$T_{1u}$	+	$T_{1u}$	+	$T_{2g}$	+	$T_{2u}$
↓		↓		↓		↓		↓		↓
$\nu_1$		$\nu_1$		$\nu_3$		$\nu_4$		$\nu_5$		$\nu_6$
↓		↓		↓		↓		↓		↓
R		R		I.V		I.V		R		X

R ——— Raman  
 I.V ——— Infravermelho  
 X ——— Inativa

Os modos normais de vibração de íon hexacoordenado como o  $AsF_6^-$  estão representados na FIGURA 4.1 e as frequências correlatas descritas na TABELA 4.6.

Considerando a possibilidade do íon  $AsF_6^-$  coordenar, isto se ocorrer uma covalência parcial entre um dos átomos de fluor e um cátion, conclui-se que este fluor não é mais equivalente aos outros acima, e a simetria  $O_h$  é baixada para  $C_{4v}$ .

As correlações<sup>86</sup> entre as vibrações do grupo pontual  $O_h$  e  $C_{4v}$  são mostradas na TABELA 4.7.

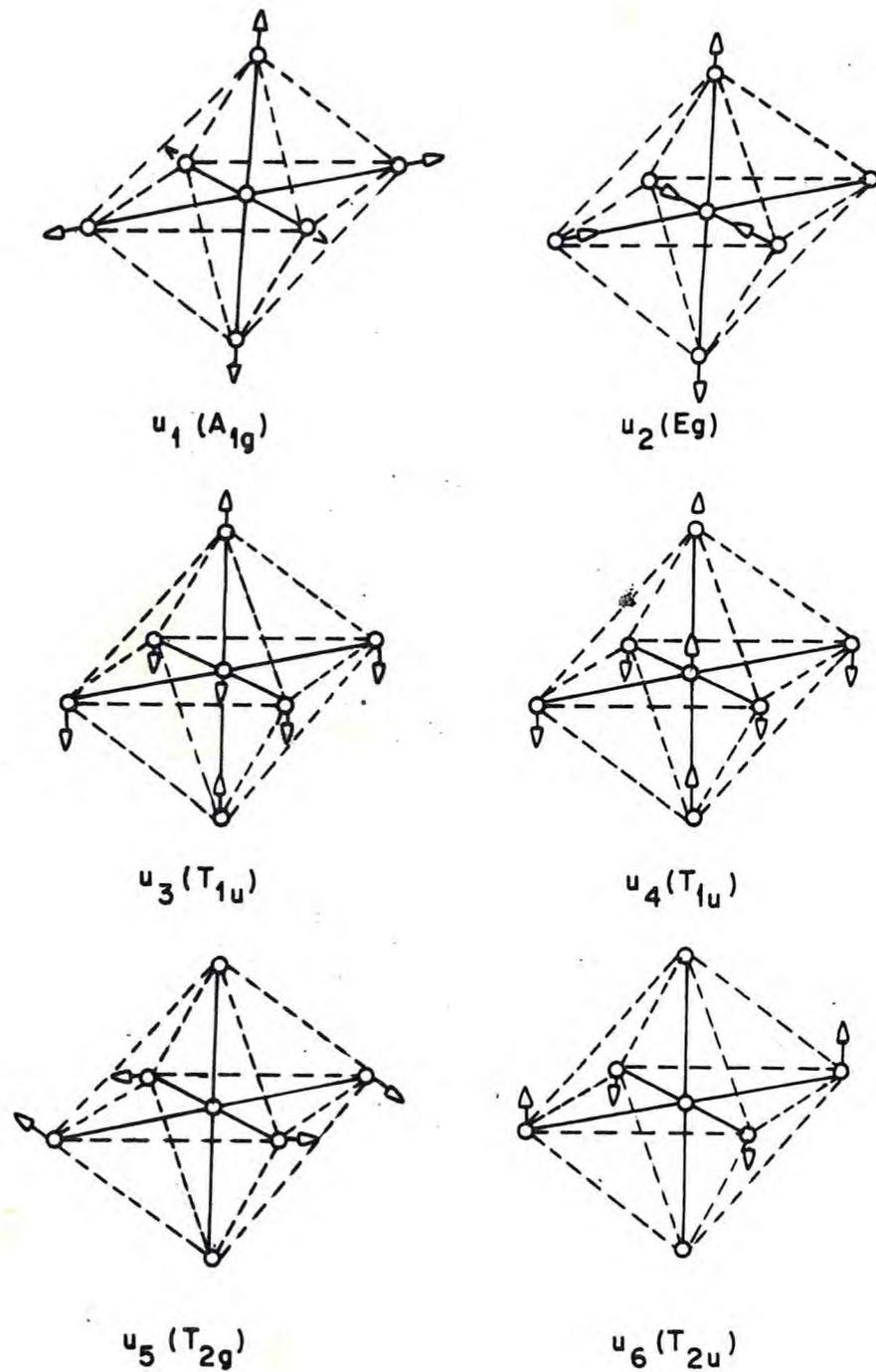


FIGURA 4.1 - Modos normais de vibração do ânion hexafluoroar<sub>s</sub>enato.

TABELA 4.6 - Valores das frequências do estiramento do íon hexafluoroarsenato livre.

Espécies	Frequências, $\text{cm}^{-1}$	Referências correspondentes
$A_{1g}(\nu_1)$	682, 679, 685	80, 79, 81
$E_g(\nu_2)$	583, 565, 576	80, 79, 81
$T_{1u}(\nu_3)$	706, 700, 699	80, 79, 81
$T_{1u}(\nu_4)$	402, 384, 400	80, 79, 81
$T_{2g}(\nu_5)$	372, 372, 372	80, 79, 81
$T_{2u}(\nu_6)$	- - -	

TABELA 4.7 - Correlação entre o grupo  $O_h$  e  $C_{4v}$ 

$O_h$	{	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
		↓	↓	↓	↓	↓	↓
		$A_{1g}$	$E_g$	$T_{1u}$	$T_{1u}$	$T_{2g}$	$T_{2u}$
		↓	↓	↓	↓	↓	↓
		$A_1$	$A_1 + B_1$	$A_1 + E$	$A_1 + E$	$B_2 + E$	$B_1 + E$
		↓	↓	↓	↓	↓	↓
$C_{4v}$	{	$aR$	$aR$ $aR$	$aR$ $aR$	$aR$ $aR$	$aR$ $aR$	$aR$ $aR$
		↓	↓	↓	↓	↓	↓
		IV	IV	IV   IV	IV   IV	IV	IV

$aR$  ——— ativa no Raman

IV ——— ativa no Infravermelho

Como mostra a TABELA 4.7, os modos de vibração do grupo  $O_h$  são alterados com o abaixamento da simetria e constatou-se que novas representações irredutíveis surgiram. O grupo pontual  $C_{4v}$  apresenta 11 modos normais de vibrações e sua representação irredutível é

$$4A_1 + 2B_1 + B_2 + 4E.$$

Apresentam-se todas ativas no Raman e oito destas ativas no Infravermelho.

#### 4.4.3 - Banda de Absorção da TMU

RAO et al<sup>14</sup>, posteriormente RAMIAH & MURTHY<sup>87</sup>, e SPELL & LAANE<sup>77</sup> estudaram as coordenadas normais das vibrações no plano da TMU. Admitiram, em seus estudos, o modelo do grupo pontual  $C_{2v}$  para a molécula da TMU, considerando os grupamentos metilas como pontos de massa. Desta maneira somente dezesseis modos de vibração foram considerados, distribuindo-se de acordo com a seguinte simetria:

$$6A_1 + 2A_2 + 5B_1 + 3B_2$$

Nestes cálculos, os autores sô levaram em consideração os modos de vibração "esqueletais". Não foram considerados os modos relativos às torções.

Na TABELA 4.8 estão compilados os valores observados por SPELL<sup>77</sup> para as frequências esqueletais da TMU.

RAO et al<sup>44</sup> mostraram que as vibrações, na estrutura da TMU, não são puras, e sim, existe uma mistura dessas vibrações.

A TABELA 4.9 mostra as contribuições das bandas vibracionais da molécula da TMU, baseadas nos cálculos de distribuições de energia potencial.

TABELA 4.8 - Frequências esqueléticas observadas e calculadas para a N, N, N', N' - Tetrametilurêia<sup>(77)</sup>.

Espécies	Nº freq*	Obs (cm <sup>-1</sup> )	Cal (cm <sup>-1</sup> )	Descrição aproximada para a vibração
A <sub>1</sub>	1	1653	1654	estiramento CO
	2	1140	1066	estiramento sim. NC <sub>1</sub> N
	3	738	836	estiramento " CN no plano
	4	557	527	angular CNC, no plano
	5	374	300	angular NC <sub>1</sub> N
	6	286	222	angular CNC <sub>1</sub> no plano
A <sub>2</sub>	7	-	1180	estiramento antissimétrico CN, no plano
	8	-	348	angular CNC <sub>1</sub> , no plano
B <sub>1</sub>	9	1503	1463	estiramento antissimétrico NC <sub>1</sub> N
	10	914	903	estiramento sim. CN, fora do plano
	11	581	540	oscilação no plano CO
	12	416	432	angular CNC, fora do plano
	13	286	225	angular CNC <sub>1</sub> fora do plano
B <sub>2</sub>	14	1373	1241	estiramento antissimétrico CN, fora do plano
	15	786	876	oscilação CO fora do plano
	16	286	246	angular CNC <sub>1</sub> fora do plano

C<sub>1</sub> → Carbono carbonila      C → outros carbonos

\* corresponde somente a modos esqueléticos.

TABELA 4.9 - Bandas na região do infravermelho atribuídas a TMU44

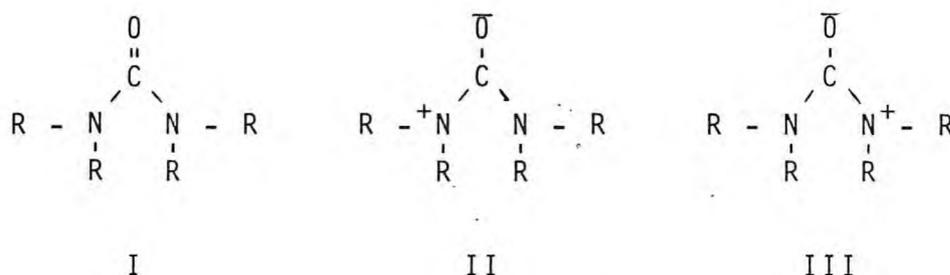
Atribuições	posições das bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )
56% $\nu(\text{CO})$ + 25% $\nu(\text{CN})$ + 19% $\delta(\text{NCN})$	1685
$\sim \nu(\text{CN})$	1498
$\delta_a(\text{CH}_3)$	1456, 1430
$\delta_a(\text{CH}_3)$	1374, 1314
39% $\nu(\text{C}'\text{N})$ + 35% $\nu(\text{CO})$ + 26% $\nu_a(\text{CN})$	1244
71% $\nu_a(\text{C}'\text{N})$ + 29% $\nu_5(\text{CN})$	1140
73% $\nu'_a(\text{C}'\text{N})$ + 13% $\nu_a(\text{C}'\text{N})$ + 13% $\delta(\text{NCO})$	913
CO angular fora do plano	783
$\nu_a(\text{C}'\text{N})$	740
38% $\delta(\text{NCO})$ + 33% $\nu_a(\text{C}'\text{N})$ + 28% $r_a(\text{NCH}_3)$	577
30% $\nu_a(\text{C}'\text{N})$ + 26% $\delta(\text{NCN})$ + 18% $\nu_a(\text{NCH}_3)$	553
84% $r_a(\text{NCH})$ + 16% $\nu_a(\text{CN})$ ou	355
69% $r_a(\text{NCH}_3)$ + 31% $\delta(\text{NCO})$	
deformações esqueléticas <sup>a</sup>	630
deformações esqueléticas	412

<sup>a</sup> Tentativa de atribuição.

## 4.4.4 - Posição de coordenações da TMU

A posição de coordenação do ligante TMU tem sido evidenciada por infravermelho com bases na comparação do seu espectro com aqueles obtidos do complexo formado.

Tal como a molécula da uréia<sup>79</sup>, a TMU pode ser considerada um híbrido de ressonância das estruturas canônicas



A coordenação entre metais e uréia e seus derivados pode ser feita através do oxigênio ou nitrogênio. Quando a coordenação na uréia ocorre através do oxigênio da carbonila, a contribuição da estrutura I irá diminuir, o que resultará num decréscimo da frequência de estiramento C - O, mas não afetará apreciavelmente a frequência do N - H. Quando a coordenação se dá através do N, a contribuição das estruturas II e III para o híbrido irá diminuir e resultará num aumento da frequência de estiramento da vibração C - O, um decréscimo da frequência de estiramento C - N e, além do mais, a frequência de estiramento N - H será deslocada para valores mais baixos<sup>79</sup>.

PENLAND e col<sup>88</sup> verificaram, nos complexos de Pt(II) e Pd(II) com a uréia, que a coordenação ocorre através do nitrogênio. Nesses compostos, a frequência da carbonila aumentou de  $1683\text{cm}^{-1}$  na uréia livre para  $1725\text{cm}^{-1}$  em ambos os casos. A frequência C - N na uréia livre foi observada em  $1471\text{cm}^{-1}$  e nos complexos de Pt(II) e Pd(II) a  $1395$  e  $1400\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Nos compostos de Cr(III), Fe(III), Zn(II) e Au(II), os autores<sup>88</sup> observaram que a coordenação se dá através do oxigênio da carbonila. A proximidade das vibrações "bending" NH<sub>2</sub> não permitiu fazer uma atribuição exata da vibração de estiramento C - O. Entretanto não observaram nenhuma banda forte acima de 1650cm<sup>-1</sup>. As duas bandas observadas em torno de 1505cm<sup>-1</sup> para o complexo de Fe(III) e 1038cm<sup>-1</sup> para o de Cr(III) foram atribuídas à frequência antissimétrica C - N (1471cm<sup>-1</sup> na uréia livre) e à simétrica C - N (1005cm<sup>-1</sup> na uréia livre) respectivamente.

Quatro regiões apresentam interesse particular quando estudamos espectro de infravermelho de complexos de metais com a TMU.

a) As vibrações de estiramento C = O

$$\text{atribuições} \left\{ \begin{array}{l} 1685\text{cm}^{-1}(44); 1653\text{cm}^{-1}(77); 1650\text{cm}^{-1}(29) \\ 1645\text{cm}^{-1}(54); 1640\text{cm}^{-1}(51); 1640\text{cm}^{-1}(35) \end{array} \right.$$

b) As vibrações de estiramento assimétrico N - C - N

$$\text{atribuições} \left\{ \begin{array}{l} 1510\text{cm}^{-1}(87); 1503\text{cm}^{-1}(51); 1498\text{cm}^{-1}(35) \\ 1498\text{cm}^{-1}(44); 1485\text{cm}^{-1}(31); 1463\text{cm}^{-1}(77) \end{array} \right.$$

c) As vibrações de deformações fora do plano do grupo C = O, que apresentam menos interesse que as outras duas acima.

$$\text{atribuições} \left\{ \begin{array}{l} 786\text{cm}^{-1}(77); 783\text{cm}^{-1}(51); 783\text{cm}^{-1}(44) \\ 781\text{cm}^{-1}(35); 781\text{cm}^{-1}(54); 780\text{cm}^{-1}(87) \end{array} \right.$$

d) As vibrações M - 0

$$\text{atribuições} \left\{ \begin{array}{l} 220\text{cm}^{-1} \text{ a } 188\text{cm}^{-1}(55) \\ 303\text{cm}^{-1} \text{ a } 260\text{cm}^{-1}(56) \end{array} \right.$$

#### 4.4.5 - Análise dos Espectros dos Complexos na Região de 4.000 - 160 $\text{cm}^{-1}$

Na TABELA 4.10 são apresentadas as frequências em  $\text{cm}^{-1}$  e as atribuições feitas às principais bandas de absorção na região do infravermelho do ligante livre e de seus complexos com íons lantanídeos e o íon hexafluoroarsenato.

Os espectros obtidos dos complexos, estudados neste trabalho, assemelham-se muito entre si. Esses fatos podem ser atribuídos aos elementos lantanídeos em razão de apresentarem configurações eletrônicas muito semelhantes ( $5s^2 5p^6 4f^n$ ), variando somente o número de elétrons da camada interna 4f, a qual, segundo ROHATGI & GUPTA<sup>89</sup>, é muito pouco afetada pelas ligações.

Na região 3.560 a 3.520 $\text{cm}^{-1}$ , não foram evidenciados os modos vibracionais de estiramento característicos da água<sup>79,90</sup>.

Observou-se, nos espectros dos compostos obtidos, um deslocamento da frequência de estiramento C = O para regiões de frequências mais baixas e NCN para regiões de frequências mais altas.

Entretanto não nos é possível determinar com precisão os valores destes deslocamentos, pois a banda de absorção correspondente aparece larga e com um máximo pouco definido, fazendo-se supor que haja uma fusão dos dois tipos de vibrações. Tal como a observada por SHAFER & CURRAN<sup>35</sup>.

No entanto, se considerarmos como máximo o ponto médio da banda, verificamos que o deslocamento da frequência

TABELA 4.10 - Principais frequências para os compostos de fórmula  $[\text{Ln}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$

$[\text{Ln}(\text{TMU})_6] \text{AsF}_6$	$\text{AsF}_6^-$		$\nu_{\text{C}} = 0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta_{\text{C}} = 0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ln - 0 ( $\text{cm}^{-1}$ )
	$\nu_3$	$\nu_4$			
TMU			1640	779	
Y	690	395	1560	755	200
La	690	395	1550	751	
Ce	690	395	1560	751	
Pr	690	395	1550	752	
Nd	690	395	1550	755	
Sm	690	395	1560	752	185
Eu	690	395	1550	753	184
Gd	690	395	1550	755	
Tb	690	395	1560	755	
Dy	690	395	1560	755	
Ho	690	395	1560	755	182
Er	690	395	1560	755	
Tm	690	395	1560	757	
Yb	690	395	1560	758	
Lu	690	395	1560	759	180
$\text{AsF}_6^-$	695	390			

de estiramento simétrico  $C = 0$  varia de 80 a  $90\text{cm}^{-1}$  e a frequência de estiramento assimétrico 45 a  $50\text{cm}^{-1}$ .

A FIGURA 4.2 mostra o espectro da TMU líquido. As FIGURAS 4.3 a 4.12 apresentam espectros dos compostos em emulsão de nujol, em fluorolube e o espectro do  $\text{KAsF}_6$ .

Para a TMU, têm-se observado, em todos os casos encontrados na literatura, deslocamentos da frequência de estiramento  $C = 0$  para regiões de frequências mais baixas e  $N - C - N$  assimétrica para regiões de frequências mais altas, o que evidencia a coordenação pelo átomo de oxigênio da carbonila.

Os deslocamentos da frequência de estiramento  $C = 0$ , observados na literatura<sup>48-57</sup> e neste trabalho, são relativamente grandes, provável evidência de que a ligação metal-ligante é muito forte. Este fato pode ser atribuído ao efeito indutivo dos grupos metila que faz aumentar a densidade eletrônica do O da carbonila e conseqüentemente sua atividade doadora.

No entanto não podemos deixar de levar em consideração a variação dos acoplamentos, uma vez que a frequência atribuída a  $(CO)$  não é uma frequência pura<sup>44</sup> e sim, uma contribuição  $CO + (CN) + (NCN)$ .

Da mesma maneira que o estiramento  $(CO)$ , as frequências devidas aos estiramentos  $(NCN)$  que sofrem deslocamentos positivos, estão acopladas.

Entretanto como esses deslocamentos são grandes, há de se supor que exista predominância do efeito de coordenação.

Comparando-se os compostos de coordenação formados entre a TMU e um mesmo metal, mas variando o ânion, podemos observar que o deslocamento da frequência de estiramento  $C = 0$  é sensível à variação do ânion e crescente na seguinte ordem:



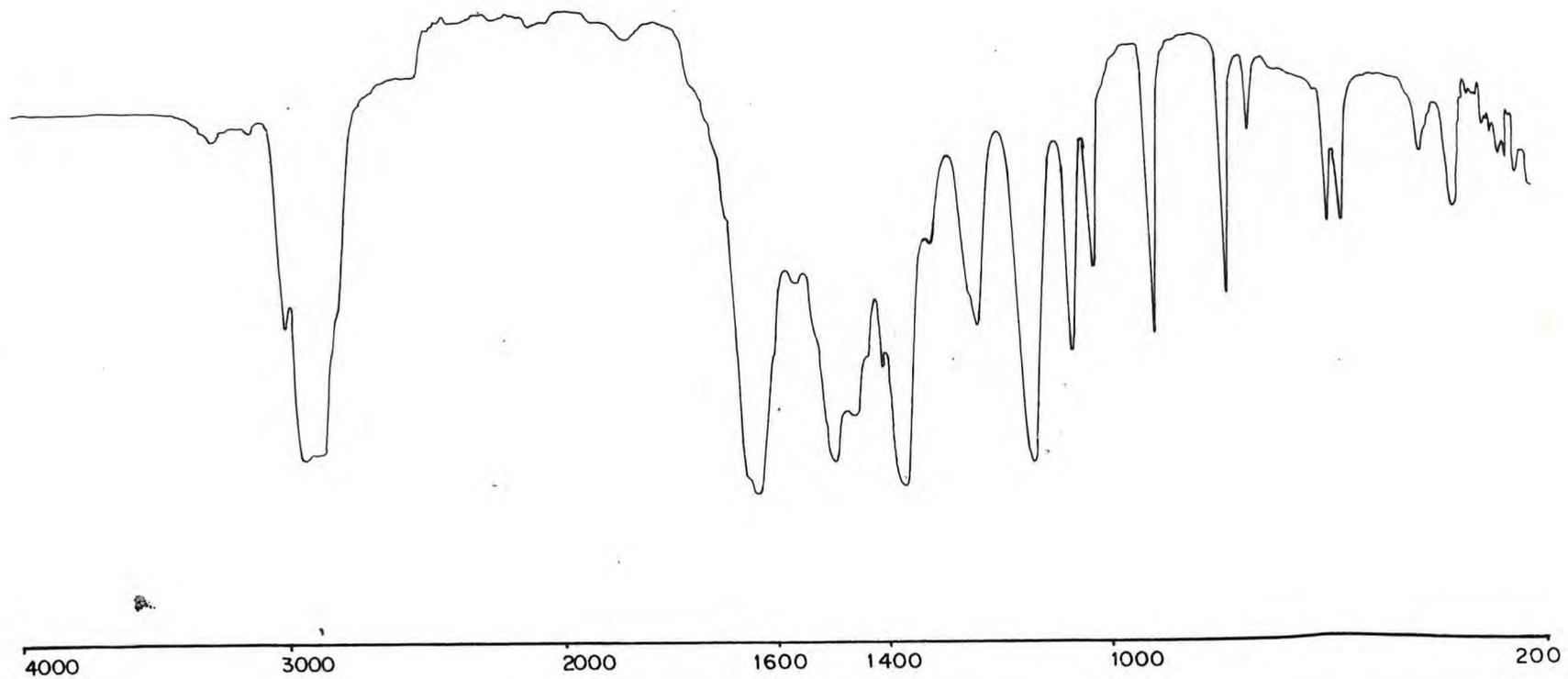
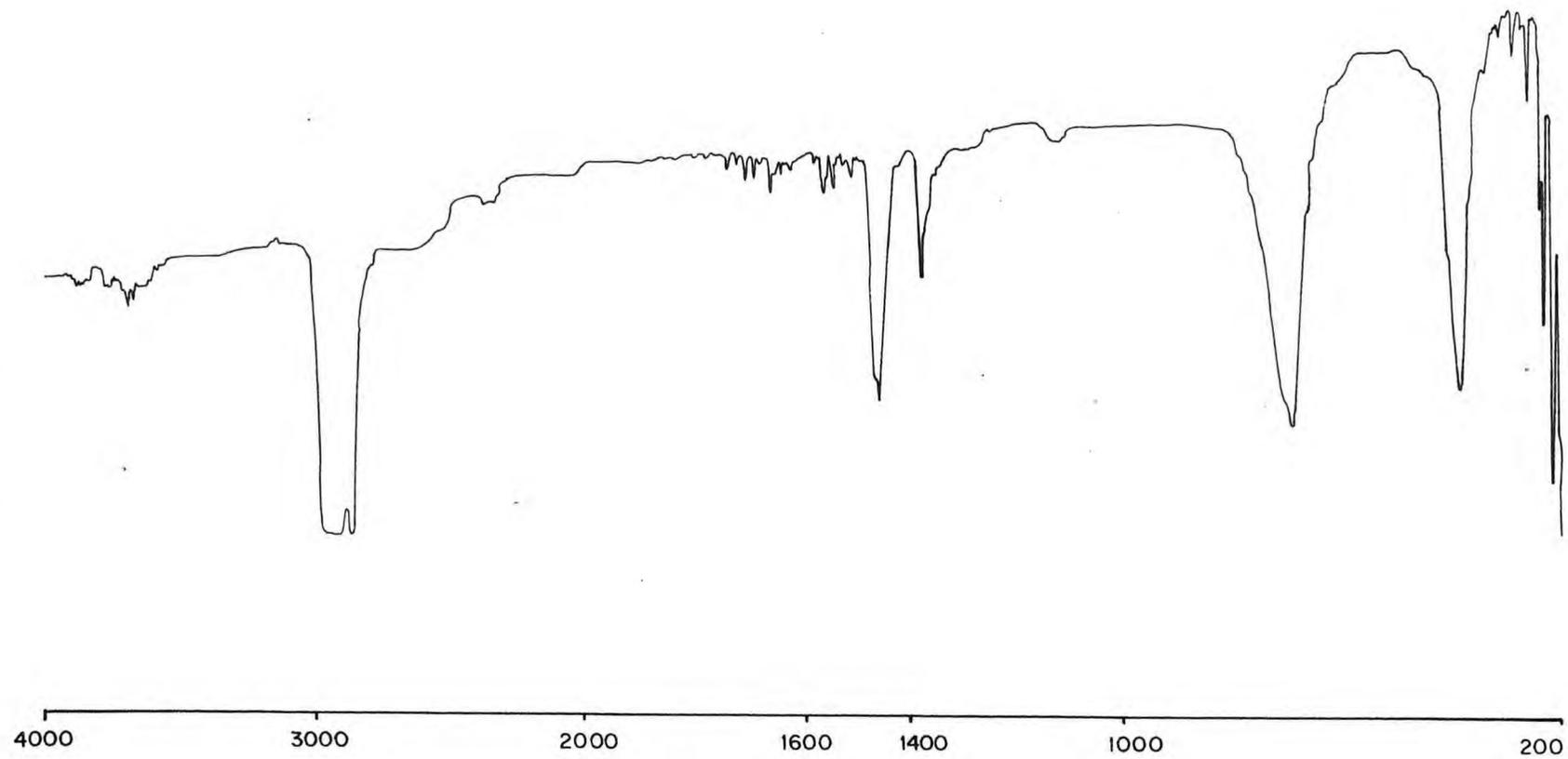


FIGURA (4.2) - Espectros do infravermelho da tetrametilurêia.



FIRUGA (4.3) - Espectro do infravermelho do hexafluoroarsenato de potássio.

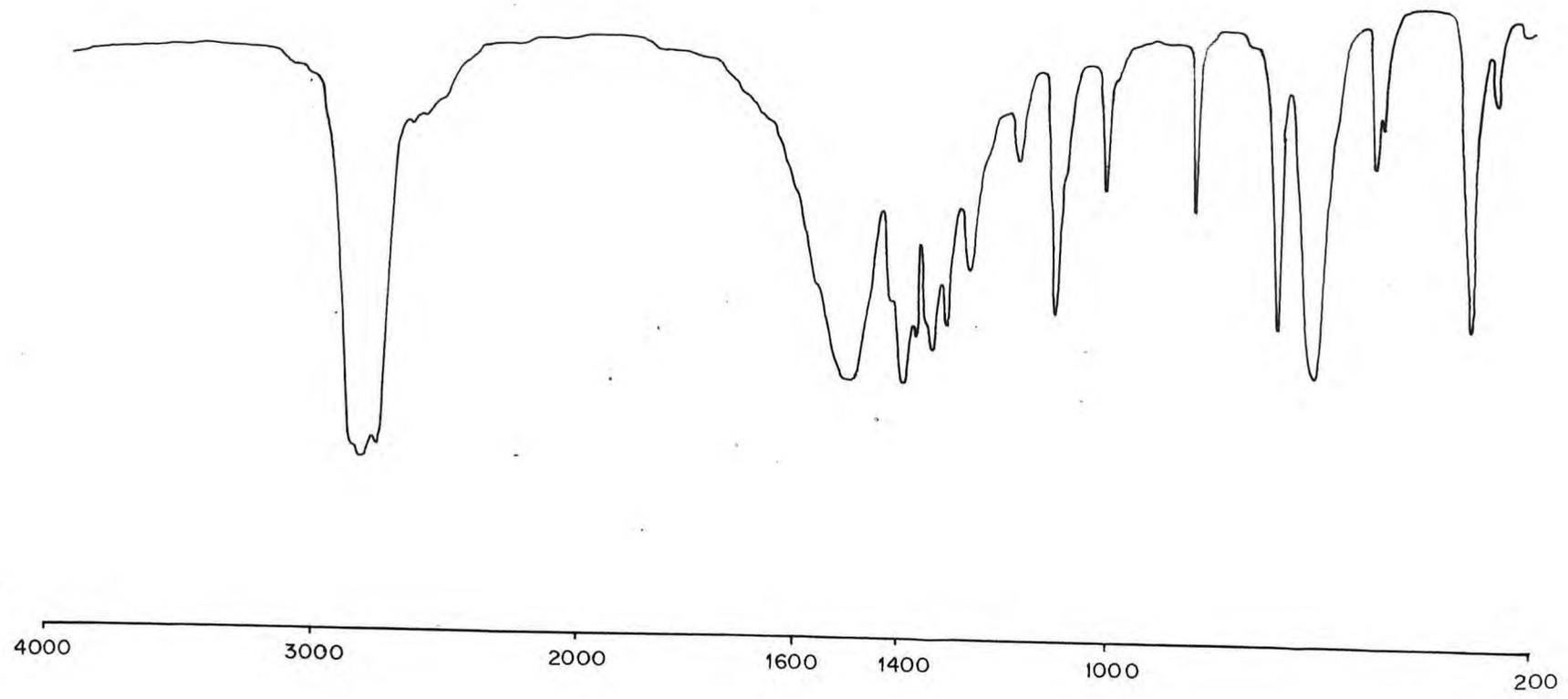


FIGURA (4.4) - Espectro do infravermelho do composto  $\text{La}(\text{TMU})_6(\text{AsF}_6)_3$

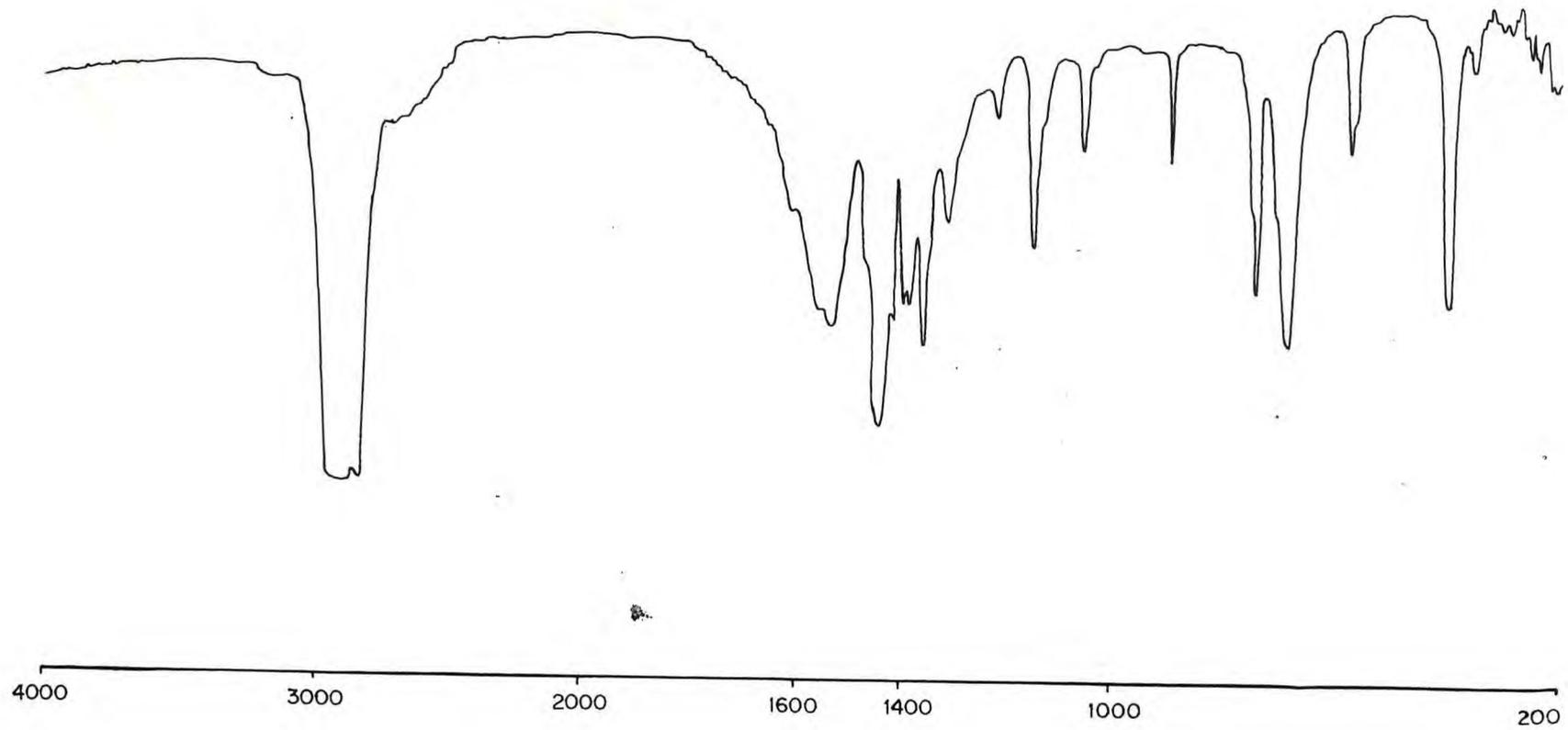


FIGURA (4.5) - Espectro do infravermelho do composto  $\text{Ce(TMU)}_6(\text{AsF}_6)_3$

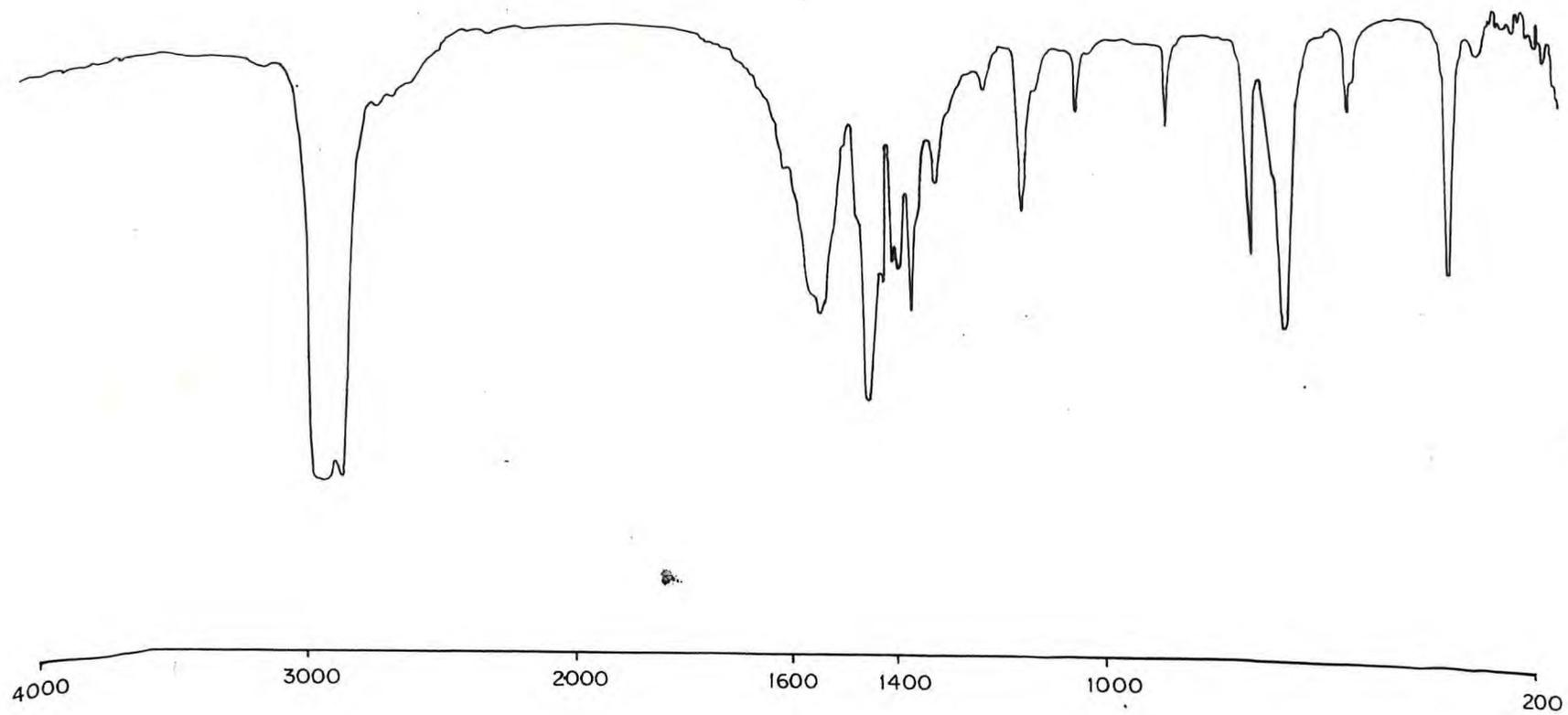


FIGURA (4.6) - Espectro do infravermelho do composto  $\text{Sm}(\text{TMU})_6(\text{AsF}_6)_3$

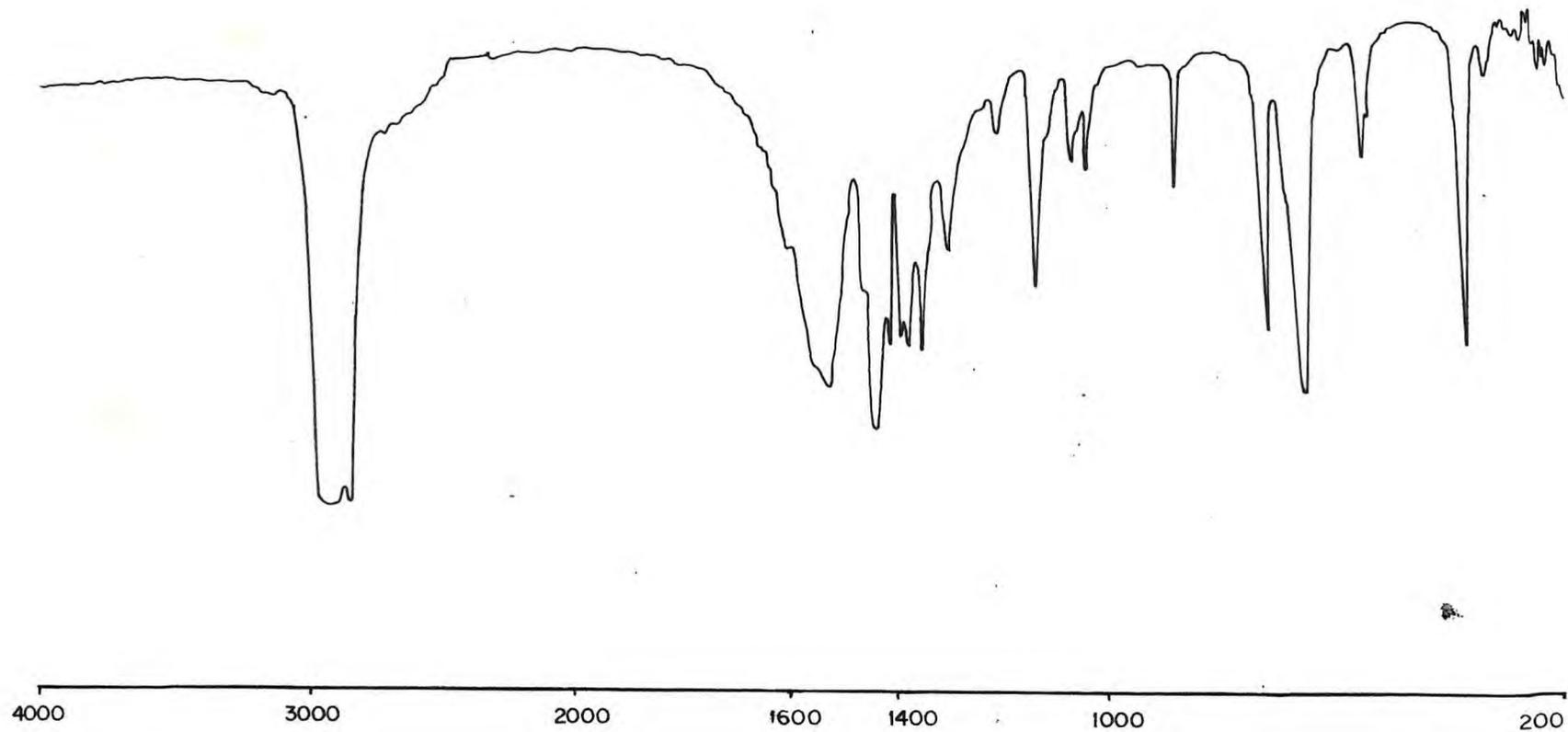


FIGURA (4.7). - Espectro do infravermelho do composto de  $\text{Eu}(\text{TMU})_6(\text{AsF}_6)_3$

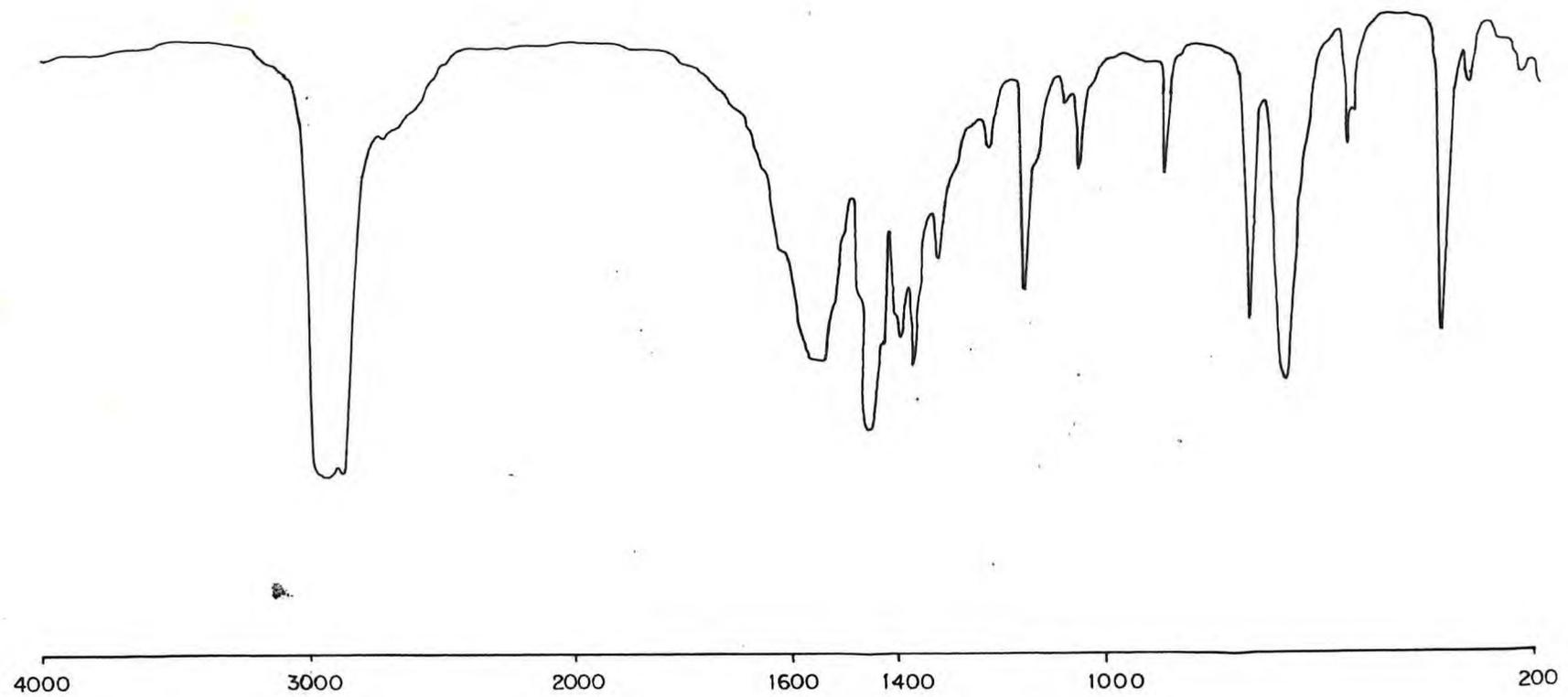


FIGURA (4.8) - Espectro do infravermelho do composto de  $\text{Ho(TMU)}_6(\text{AsF}_6)_3$

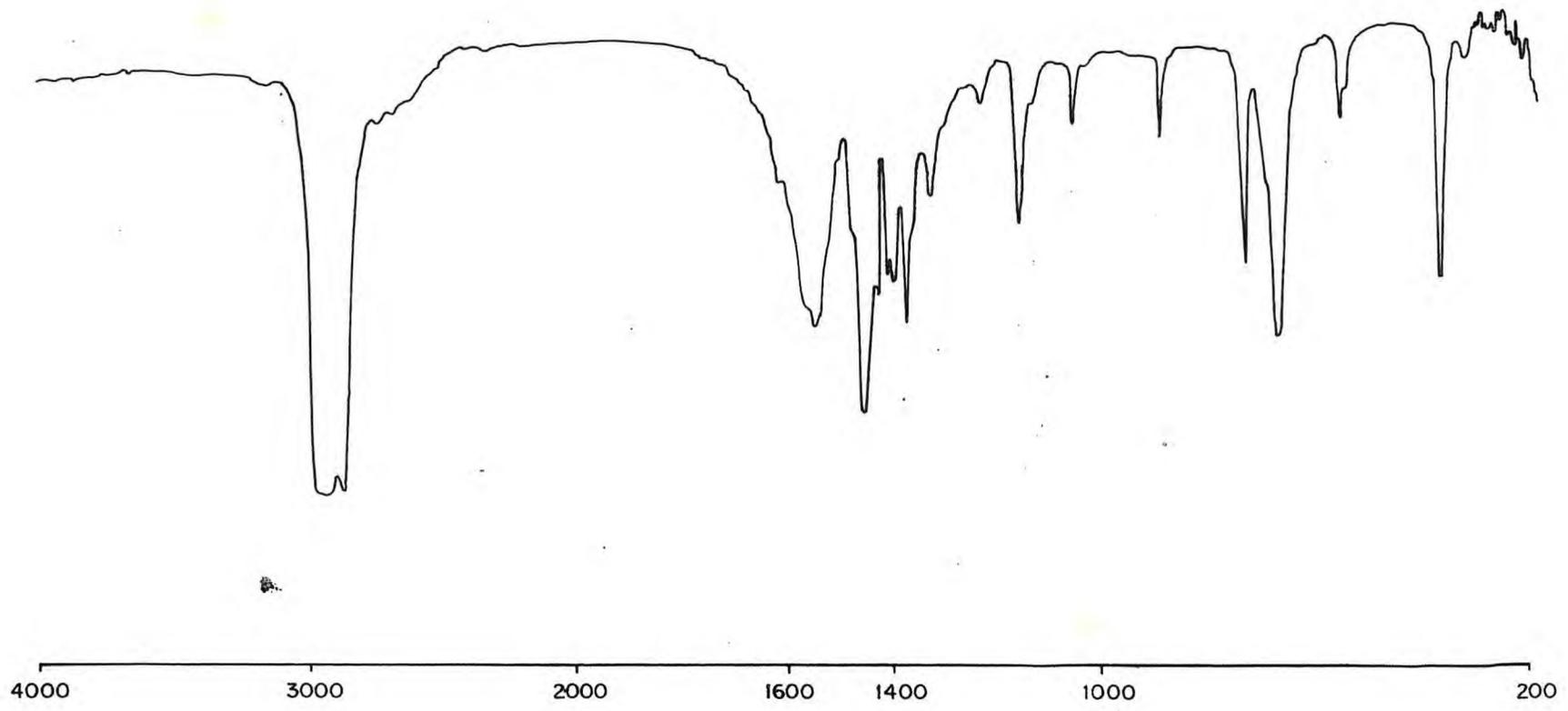


FIGURA (4.9) - Espectro do infravermelho do composto  $\text{Nd(TMU)}_6(\text{AsF}_6)_3$

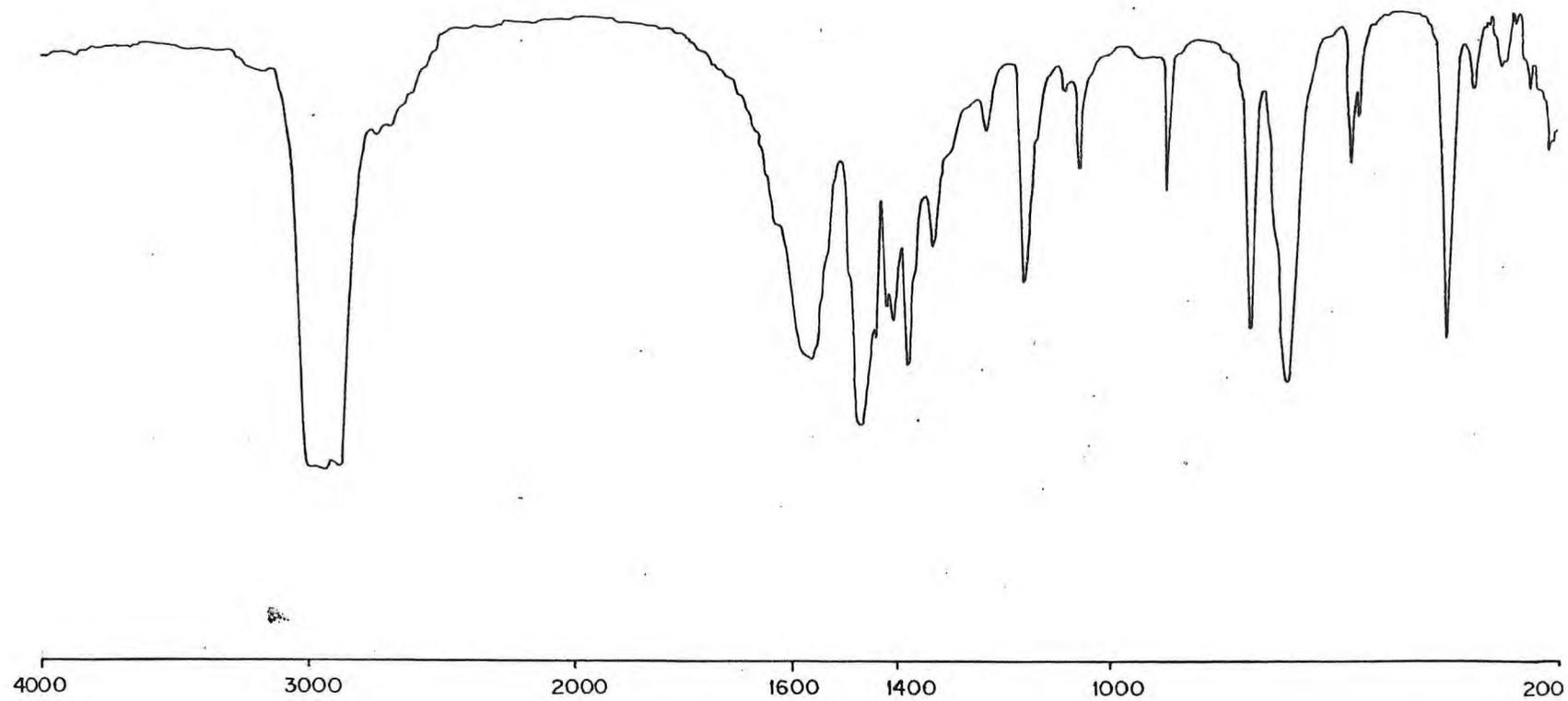


FIGURA (4.10) - Espectro do infravermelho do composto  $Y(TMU)_6(AsF_6)_3$

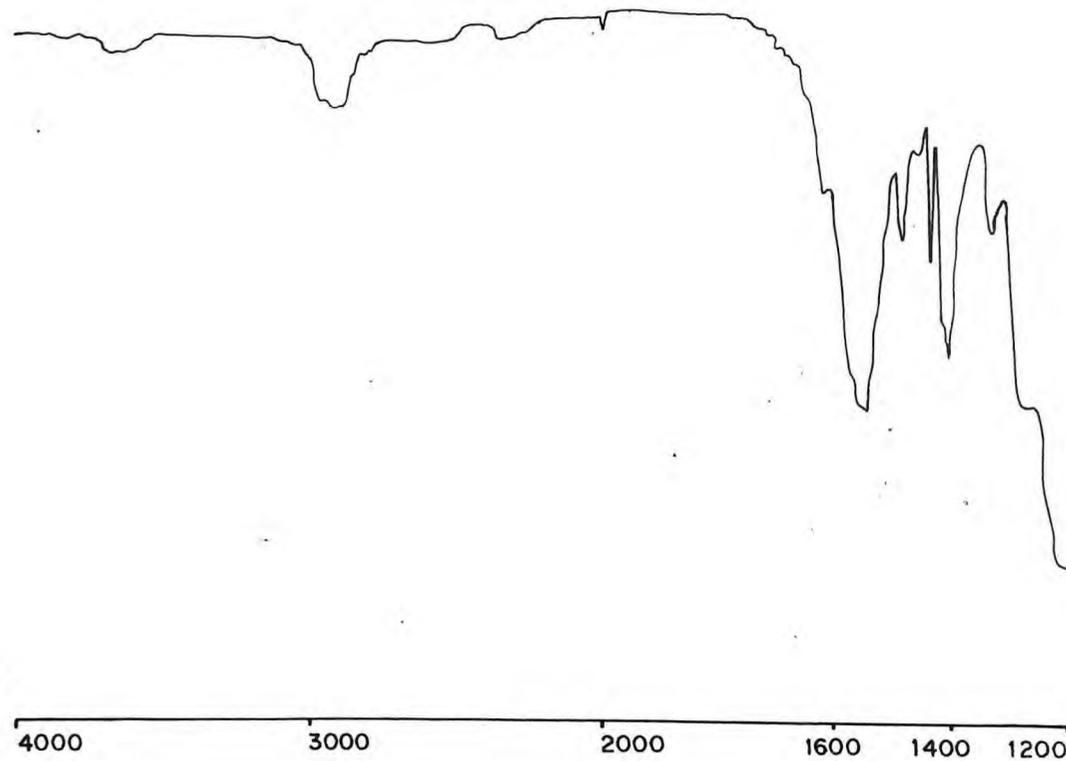


FIGURA (4.11) - Espectro infravermelho do composto de  $\text{La}(\text{TMU})_6(\text{AsF}_6)_3$  em fluorolube.

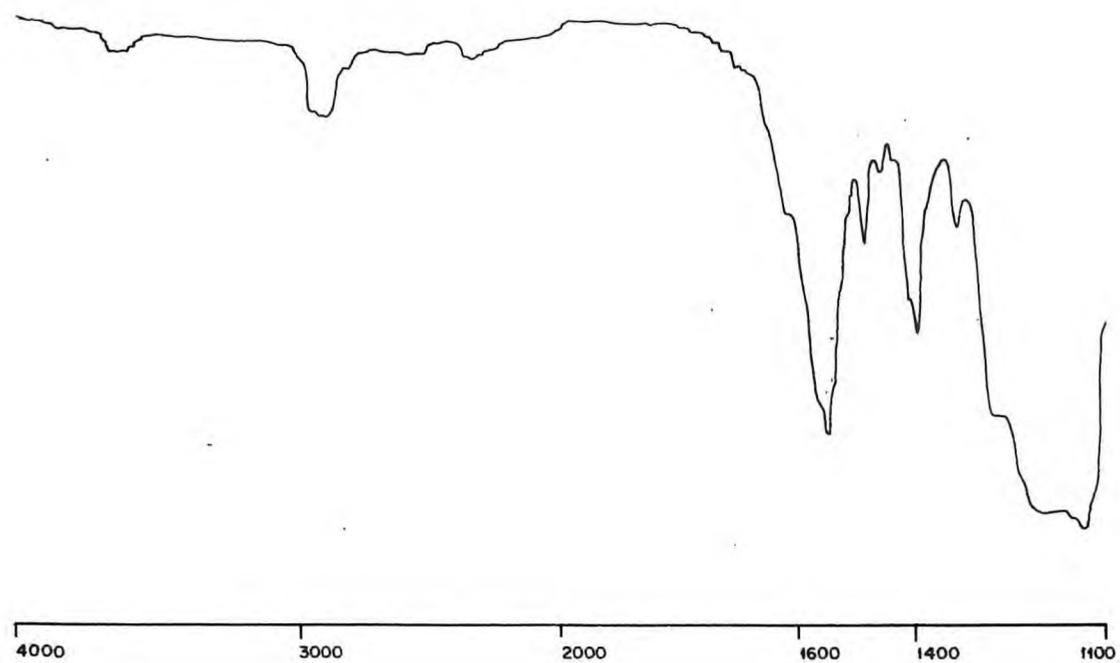


FIGURA (4.12) - Espectro infravermelho do composto de  $\text{Lu(TMU)}_6(\text{AsF}_6)_3$  em fluorolube.

Isto significa dizer que na medida em que as características não-coordenantes de um ânion se acentuam, elas favorecem a coordenação entre o metal e o ligante, ou melhor, a interação entre o metal e o ligante será mais efetiva.

Para reforçar esta idéia, seriam necessárias evidências com outros ânions ainda menos coordenantes, como é o caso do  $\text{SbF}_6^-$ . Seria de esperar que, num composto com este ânion, o deslocamento da frequência da carbonila seja maior do que aqueles observados nos complexos supracitados.

A banda em  $779\text{cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de deformação  $\text{C} = \text{O}$ , encontra-se deslocada para regiões de frequências menores  $25\text{cm}^{-1}$ .

As bandas em  $696$  e  $390\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao íon  $\text{AsF}_6^-$  livre, não foram afetadas pela complexação. Por conseguinte, este íon manteve sua simetria octaédrica nos complexos estudados.

Na região compreendida entre  $400$  e  $100\text{cm}^{-1}$ , aparecem as bandas de absorção por causa da rotação de moléculas leves, vibrações internas de moléculas, incluindo deformação e estiramento de ligação entre átomos pesados, assim como os movimentos reticulares em cristais<sup>91</sup>.

De acordo com FERRARO<sup>80</sup>, a frequência de estiramento  $\text{M} - \text{O}$  produz geralmente uma banda larga, de fraca intensidade, sensível ao metal e, principalmente, ao estado de oxidação do cátion. Assim um cátion com estado de oxidação (III) deverá apresentar a vibração  $\text{M} - \text{O}$  em frequências mais altas que o mesmo cátion com estado de oxidação (II).

As vibrações  $\text{M} - \text{O}$ , para os íons lantanídeos, encontram-se em frequências mais baixas que nos metais de transição, possivelmente em razão do caráter pouco coordenante desses íons. Estas transições têm sido evidenciadas sempre acima de  $200\text{cm}^{-1}$ <sup>(80)</sup>. No entanto, KUYA, MELO & SERRA<sup>55,56</sup> atribuíram aos compostos  $\text{Er}(\text{TMU})(\text{B}\phi_4)_3$  e

$[\text{Er}(\text{TMU})_6](\text{ClO}_4)_3$  os valores de  $186\text{cm}^{-1}$  e  $185\text{cm}^{-1}$  respectivamente, para a frequência de interação  $\text{Ln} - \text{O}$ .

As informações obtidas na região de baixa frequência ( $400 - 100\text{cm}^{-1}$ ), são muito úteis na interpretação da ligação metal-ligante. No entanto, nem sempre é possível se obterem dados precisos nesta região, pois neste intervalo é muito comum ocorrerem os acoplamentos e, raramente, estas vibrações resultam de um único movimento<sup>80</sup>.

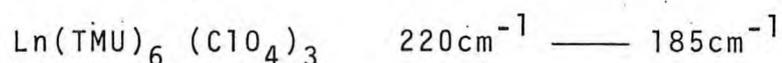
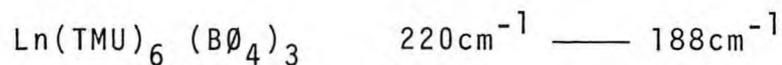
Nas FIGURAS 4.13 e 4.14, estão os espectros de infravermelho para a TMU e alguns compostos obtidos, na região compreendida entre  $400 - 100\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros aqui estudados foram registrados no intervalo de  $600\text{cm}^{-1} - 160\text{cm}^{-1}$ .

Fizemos uma comparação deles com o espectro do ligante livre e do ânion nesta mesma região.

No espectro do N, N, N', N'-tetrametilurêia, observa-se uma fraca banda de absorção em torno de  $270\text{cm}^{-1}$ . Abaixo desta frequência, nenhuma banda foi evidenciada para o ânion ou ligante, mas nos espectros dos compostos obtidos aparece uma banda em torno de  $185\text{cm}^{-1}$ . Nos espectros registrados, observou-se o valor máximo para o complexo de ítrio e o valor mínimo para o complexo de túlio.

Estes valores são concordantes com aqueles encontrados por KUYA, MELO & SERRA<sup>55,56</sup> para as vibrações  $\text{Ln} - \text{O}$  nos compostos com íons lantanídeos e o mesmo ligante.



onde  $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr} - \text{Gd}, \text{Dy}$  e  $\text{Er}$ .

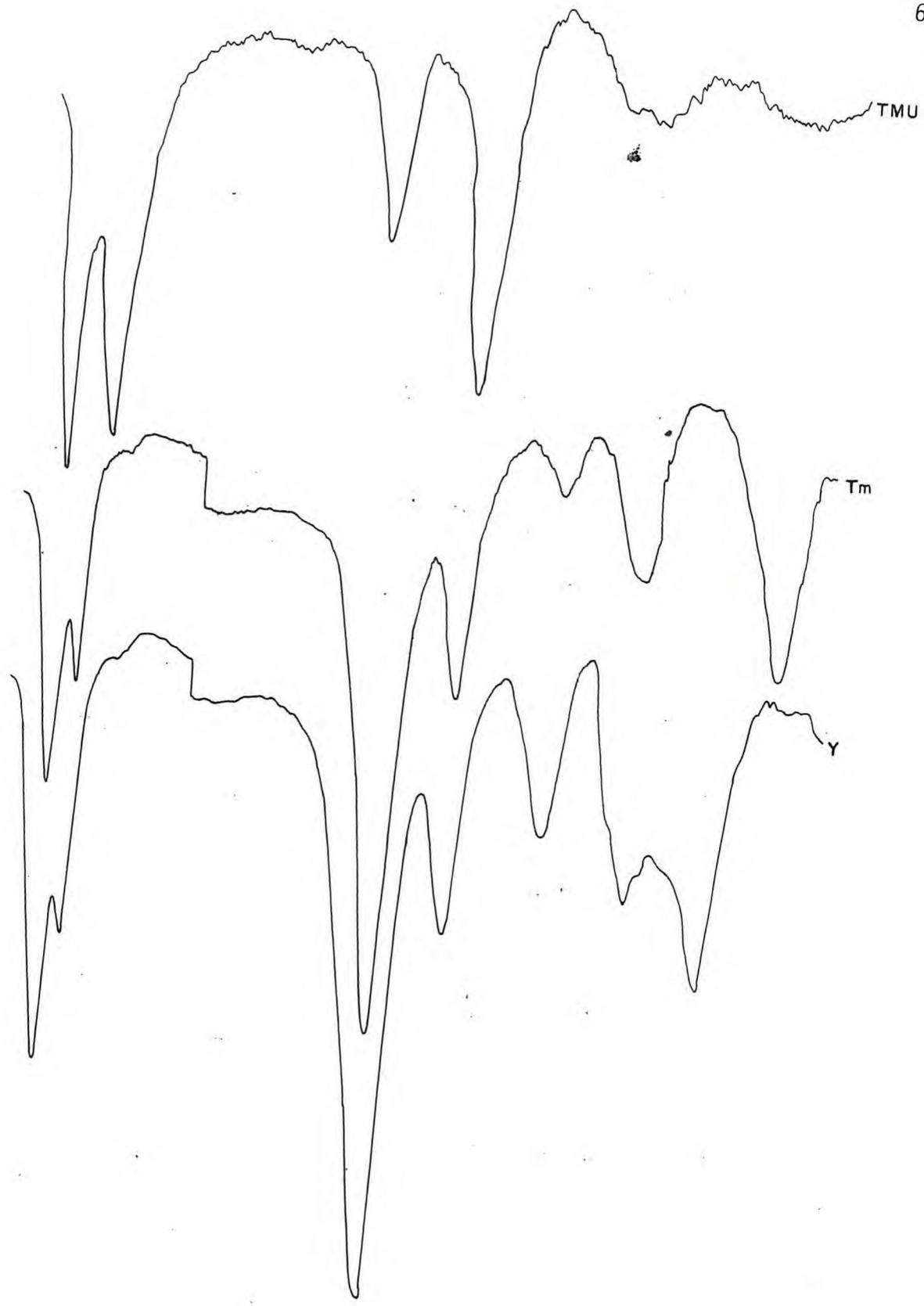


FIGURA (4.13) - Espectro infravermelho na região de 600 - 160cm<sup>-1</sup> dos compostos de Eu, Ho, Sm.

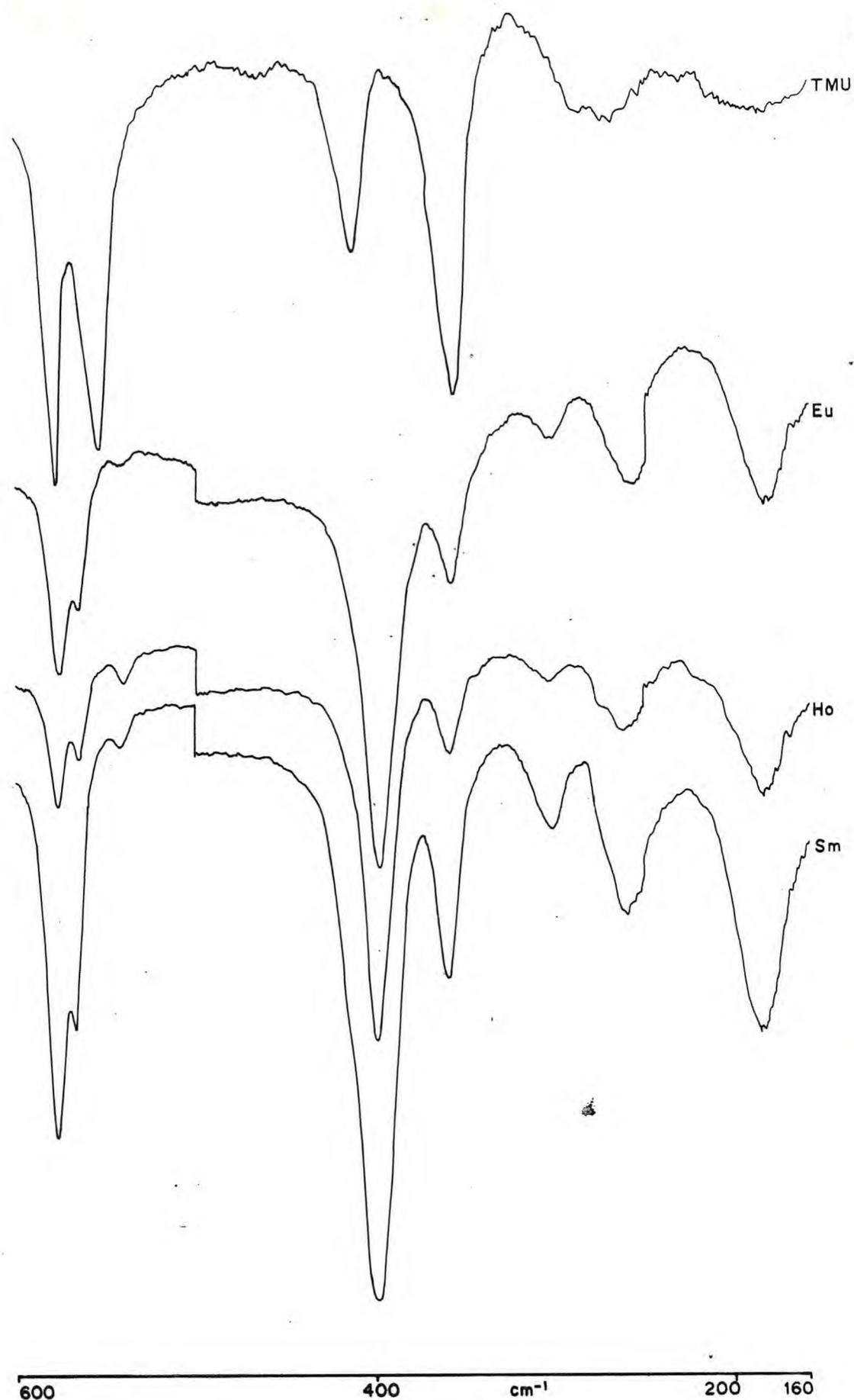


FIGURA (4.14) - Espectro infravermelho na região de  $600 - 160\text{cm}^{-1}$  dos compostos de Y e Tm.

### Conclusões:

Das análises e comparações dos espectros de absorção no infravermelho dos complexos obtidos com o do ligante livre e o referente ao ânion, bem como os existentes nas referências bibliográficas citadas, obtivemos algumas conclusões:

- a) A ausência de bandas indicativas da presença de  $H_2O$  sugere que os compostos obtidos são anidros.
- b) O deslocamento da frequência  $C = O$ , para valores energéticos mais baixos em relação ao ligante livre, indica que a coordenação de TMU ocorre através do oxigênio da carbonila. Esta conclusão é reforçada pelo fato de haver deslocamento, para frequência mais alta do estiramento  $CN$  assimétrico.
- c) Duas fortes bandas em  $690$  e  $395\text{cm}^{-1}$  atribuídas respectivamente às vibrações  $\nu_3$  e  $\nu_4$  para o ânion ( $AsF_6^-$ ) indicam o caráter iônico deste ânion no complexo, estando assim em concordância com o critério para ânions não-coordenantes descritos por MORRISON & THOMPSON<sup>71</sup>.

Essa observação é reforçada pelos valores encontrados nas medidas de condutância molar desses complexos.

- d) Nestes compostos, uma nova banda de absorção aparece em torno de  $185\text{cm}^{-1}$ . Entretanto nenhuma tendência na série é observada, mas no composto de ítrio observa-se uma banda bem mais intensa que as outras correspondentes a uma frequência em torno de  $220\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.5 - Considerações Espectroscópicas Sobre os Íons $\text{Ln}^{3+}$ - Fluorescência

Os metais lantanídeos apresentam a configuração eletrônica de valência  $4f^n 5d^1 6s^2$ . Pela utilização dos dois elétrons s e um elétron d, pode-se esperar a formação de íons trivalentes. Embora possam apresentar outros estados de oxidação, os íons lantanídeos são caracterizados pelos estados de oxidação ( $3^+$ ) encontrados em todos eles.

Os elétrons  $4f^n$  no antepenúltimo nível são eficientemente blindados pelos elétrons 5s e 5p dos efeitos externos ao átomo. Conseqüentemente, os elétrons 4f não estão envolvidos no comportamento químico normal destes elementos, porém têm influência sobre seus espectros e propriedades magnéticas.

As ligações apresentadas pelos lantanídeos são essencialmente iônicas, e a simetria dos seus compostos será determinada basicamente pelo tamanho e efeito estérico do ligante ao invés das ligações direcionais dos orbitais 4f com os ligantes<sup>92,93</sup>, como fazem os orbitais d e p.

Essa blindagem dos orbitais s e p é provavelmente responsável pelo pequeno desdobramento do campo cristalino destes elementos quando comparados com os elementos do bloco d.

A ordem de importância dos fatores de perturbação que causam os desdobramentos das bandas de absorção para íons lantanídeos<sup>92,94</sup> é:

Energia térmica  $\approx$  Campo cristalino < acoplamento  
spin orbita  $\ll$  repulsão intereletrônica.

O desdobramento do campo dependerá principalmente da simetria efetiva do grupo pontual ao redor do íon em questão.

Se entretanto utilizarmos o acoplamento Russel-Saunders, o efeito do campo cristalino é no sentido de remover a degenerescência nos valores individuais do número quântico  $J$ . Estes desdobramentos (efeito Stark) apresentam baixos valores para os íons lantanídeos, que variam entre  $100-200\text{cm}^{-1}$ . Para metais de transição do bloco d, esse desdobramento é maior que  $20.000\text{cm}^{-1}$ .

Podemos determinar a representação para a qual o número quântico  $J$  forma uma base, usando a expressão

$$x(\vartheta) = \frac{\text{sen} [(2J+1) \vartheta/2]}{\text{sen} (\vartheta/2)}$$

onde  $x$  é o caráter da representação e  $\vartheta$  é o ângulo de rotação, em torno do eixo arbitrário de quantização especial desse elemento de simetria. As representações irredutíveis são obtidas por métodos bem conhecidos<sup>86</sup>.

As transições que ocorrem com os íons tripositivos lantanídeos são transições f-f, portanto transições proibidas por LAPORTE<sup>86</sup> e, como consequência, são transições relativamente fracas.

Considerando as transições entre os níveis  $5D_J$  e  $7F_J$ , do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , verificamos que as transições de dipolo elétrico (DE) entre estes níveis são proibidas pela regra de LAPORTE<sup>86</sup> e também porque o número quântico de spin ( $S$ ) do momento angular total muda de 2 para 3<sup>95</sup>.

Transições podem ser observadas entre os múltiplos dos diversos  $J$ . Para isso, é necessário que o produto direto das representações irredutíveis do estado inicial e final contenha uma representação irredutível de dipolo elétrico de um dos componentes do operador de dipolo elétrico. Se as transições forem de dipolo magnético, para que sejam permitidas, o produto direto das representações irredutíveis do estado inicial e final deve conter uma representação irredutível de dipolo magnético de um dos componentes do operador de dipolo magnético.

Em um grupo pontual, o operador de dipolo elétrico se transforma como as translações (x,y,z) e os componentes do operador de dipolo magnético como as rotações  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$ <sup>96</sup>.

As transições observadas para os íons lantanídeos são principalmente de dois tipos<sup>97,98</sup>.

a) Transições de caráter dipolo elétrico

São todas governadas pelas regras de seleção derivadas da teoria de JUDD e OFELT<sup>98,99</sup> que obedecem às seguintes regras de seleção:

$$\Delta S = 0$$

$$|\Delta L| < 6$$

$$|\Delta J| < 6 \text{ ou}$$

$$|\Delta J| = 2, 4, 6 \text{ quando } J \text{ ou } J' = 0$$

as transições f-f que ocorrem no íon  $\text{Ln}^{3+}$  em compostos com centro de simetria são proibidas pelas regras de Laporte, mas são relaxadas, quando o ambiente químico remove o centro de simetria<sup>98</sup>. Esta remoção pode ser causada por um mecanismo vibrônico, que consiste em um potencial criado por vibrações não totalmente simétricas<sup>97</sup>.

Já as regras de seleção em J unicamente podem ser quebradas por "J-mixing", que produz efeitos muito fracos.

b) Transições de caráter dipolo magnético

Podem existir também transições f-f causadas por interações de tipo dipolo magnético. As regras de seleção são:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0$$

$$\Delta J = 0 \pm 1 \quad \text{exceto} \quad 0 \leftrightarrow 0.$$

As transições de dipolo magnético são, em geral, muito mais fracas que as de dipolo elétrico no caso de composto de  $\text{Eu}^{3+}$ . Podem aparecer bandas com intensidades, relativamente altas. Essas transições são permitidas em ambiente com centro de simetria.

No caso do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ocupar sítio cristalográfico não coincidente com o centro de simetria, tanto as transições de dipolo elétrico (DE) quanto as de dipolo magnético (DM) são possíveis de ocorrer. Essas são conhecidas como transições de dipolo elétrico induzido e são regidas pelas mesmas regras de seleção das transições de dipolo elétrico<sup>95</sup>.

Alguns complexos de lantanídeos emitem radiação visível quando excitados no ultravioleta próximo.

Nos complexos de íons lantanídeos, a radiação emitida pode originar-se<sup>100,18</sup>:

- a) do ligante excitado, perturbado pelo íon metálico;
- b) do íon excitado, perturbado pelos ligantes;
- c) de um processo de transferência de energia intramolecular, do ligante excitado a um nível excitado do íon.

O último mecanismo foi proposto por WHAN & CROSBY<sup>101</sup> e tem sido geralmente aceito. A FIGURA 4.15 representa uma maneira simplificada deste processo, o qual pode ser esquematizado como se segue:

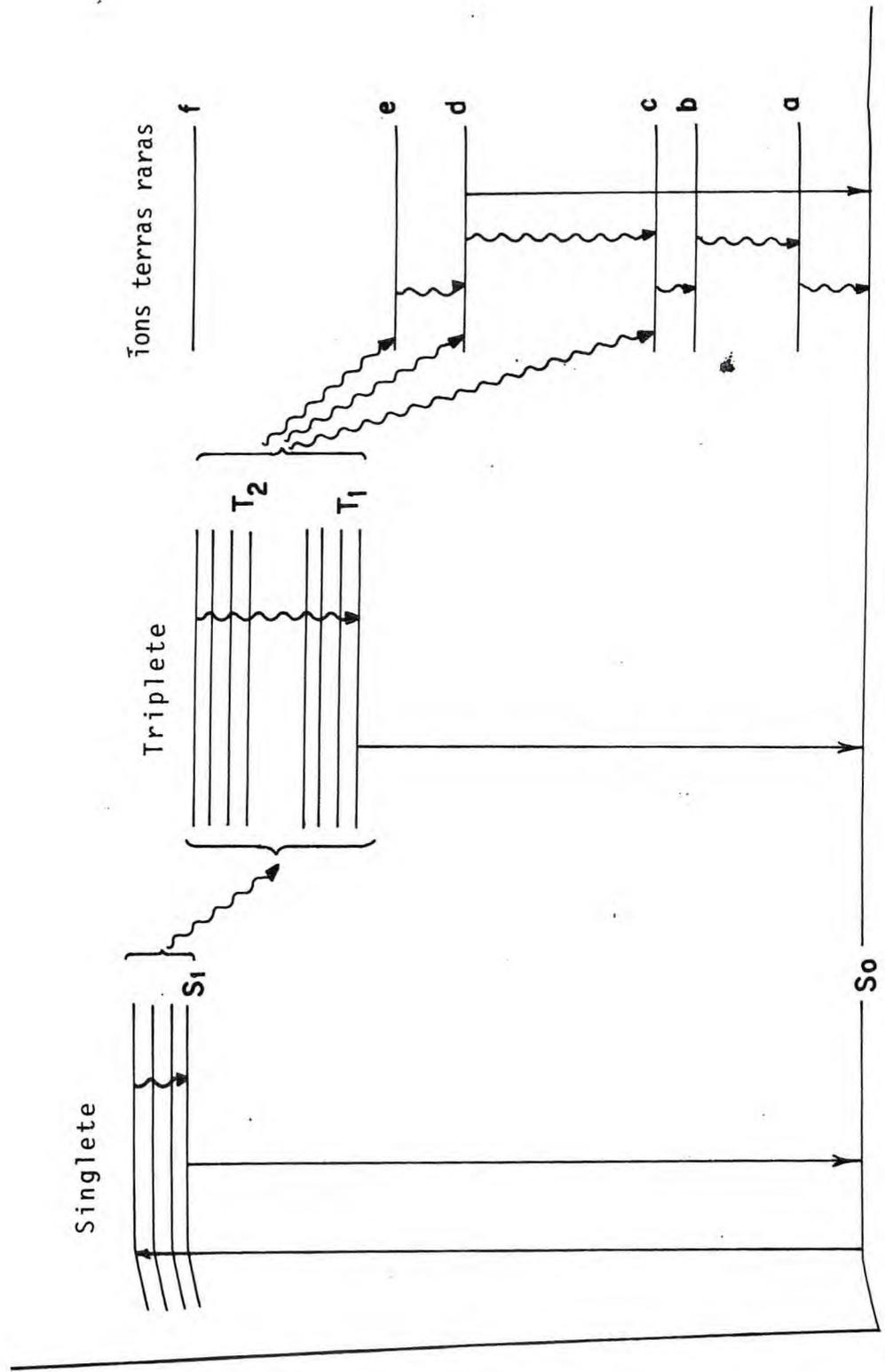
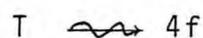


FIGURA (4.15) - Diagrama de níveis de energia.

→ transição radiativa  
~ transição não-radiativa



Convém observar que neste mecanismo existem transições que diminuem a eficiência do processo. Estas seriam:



A energia absorvida pode dissipar-se por meio de uma transição radiativa. É um caso de fluorescência do ligante.



Essa etapa seria a combinação do estado triplete com o fundamental. Provoca uma típica fosforescência que anula a eficiência do processo de transferência de energia.

Além dessas transições radiativas que diminuem a eficiência do processo, SERRA<sup>102</sup> aponta fatores de dissipação térmica de energia através do solvente ou matriz utilizada.

Muito embora este mecanismo seja o mais aplicado, existem complexos em que ele é inviável quer por inadequação da energia dos níveis do ligante e do íon lantanídeo, quer por ausência de bandas de absorção do ligante em região apropriada. Nestes casos outros mecanismos devem ser considerados, como, por exemplo, os cloretos anidros de lantanídeos que fluorescem por excitação direta destes íons<sup>103</sup>. SERRA<sup>102</sup> sugere também o mecanismo de excitação 4f-4f como o mais provável em alguns compostos por ele estudados. O mecanismo 4f-4f pode ser esquematizado como se segue:



WHAN & CROSBY<sup>101</sup> classificaram os complexos dos íons lantanídeos de acordo com suas propriedades de fluorescência em três classes:

- a) Complexos que não apresentam fluorescência. São características dos íons  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ ;
- b) Complexos que apresentam fluorescência intensa. São os complexos formados pelos íons  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ;
- c) Complexos que apresentam fraca fluorescência, formados pelos íons  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ .

Essa diferença de fluorescência apresentada por íons  $\text{Ln}^{3+}$  pode ser, em parte, explicada pelo diagrama de níveis de energia apresentados para alguns íons lantanídeos, FIGURA 4.16.

Pelo diagrama, podemos concluir que a diferença de energia entre o nível fundamental e o primeiro nível excitado não pode ser muito pequena, pois serão favorecidas as transições não-radiativas e, se forem muito grandes, dificultará os mecanismos de transferência de energia. Esses dois efeitos agem no sentido de diminuir a fluorescência. Logo se conclui que deve haver uma diferença de energia adequada entre o nível fundamental e o primeiro nível excitado para que a fluorescência seja observada.

Geralmente os espectros de fluorescência estudados são os do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , pelo fato de as transições  $5D_J \longrightarrow 7F_J$ , ocorrerem entre níveis que têm pequenos valores de J, onde

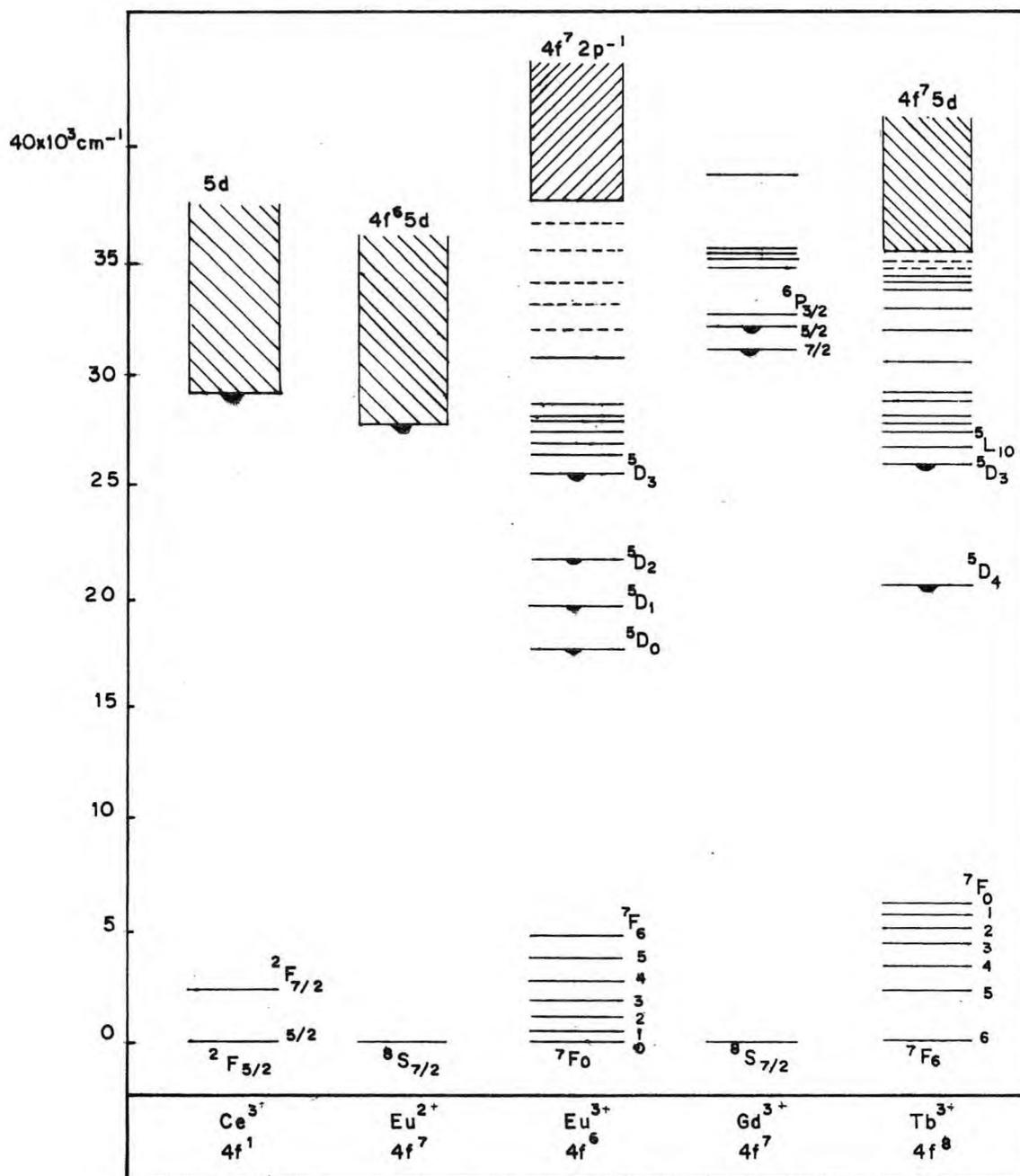


FIGURA (4.16) - Diagrama<sup>95</sup> dos níveis de energia de alguns íons lantanídeos (como óxidos). Níveis assinalados com meio círculo, são aqueles de onde fluorescência é observada.

$J = 0, 1$  e  $J' = 0, 1, 2, 3, 4$ . São importantes sobretudo as transições provenientes do nível excitado  ${}^5D_0$ , pois esse nível não é desdobrado pelo efeito do campo cristalino<sup>92,104</sup>.

O estado fundamental do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é o  ${}^7F_0$  que também não sofre desdobramento pelo campo cristalino. Por isso as transições dos estados de origem da fluorescência,  ${}^5D_J$  para o estado fundamental,  ${}^7F_0$ , são importantes para a definição da energia dos níveis de ressonância  ${}^5D_0$ ,  ${}^5D_1$  e  ${}^5D_2$ .

Considerando a emissão partindo do nível  ${}^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (nível inicial  $J = 0$ ) e, aplicando as regras de seleção acima definidas, serão esperadas as seguintes transições:

$${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2, {}^7F_4 \text{ e } {}^7F_6 \text{ (DE)}$$

$${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 \text{ (DM)}.$$

Então as transições  ${}^7F_0$ ,  ${}^7F_3$  e  ${}^7F_5$  serão de baixas intensidades, fato este observado em inúmeros espectros<sup>14,16,17</sup>.

O número de bandas que aparece em um espectro de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nos fornece informações a respeito do sítio de simetria do íon<sup>105</sup>.

#### 4.5.1 - Modelo Aproximado do Campo Cristalino

A maneira mais geral para representar a seqüência de níveis de energia de íons lantanídeos, em um envolvimento cristalino, é considerar um hamiltoniano modificado que some os elementares hamiltonianos característicos de diferentes interações.

A equação de Schorödinger<sup>106</sup> pode ser escrita genericamente por:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (4.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o chamado operador hamiltoniano.

Quando o íon livre ( $\text{Ln}^{3+}$ ) interage com a vizinhança, as energias são calculadas pelo uso do hamiltoniano total. Esse hamiltoniano consiste de dois termos:

$$H = H_{\text{íon livre}} + v_i \quad (4.2)$$

onde  $H_{\text{íon livre}}$  é o operador para o íon livre,  $v_i$  é o potencial provocado pelos campos dos ligantes, ou seja, a energia de interação entre elétrons e campo cristalino. Escrevendo o (H) hamiltoniano modificado detalhadamente teremos:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \ell_i S_i + v_i \quad (4.3)$$

onde  $-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \rightarrow$  somatório das energias cinéticas de todos os elétrons.

$-\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \rightarrow$  somatório de atração de todos os elétrons pelo núcleo.

$\sum_{i<j}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}} \rightarrow$  somatório das repulsões mútuas entre cada par de elétrons (repulsão intereletrônica).

$\sum_{i=1}^N \xi(r_i) \ell_i S_i \rightarrow$  somatório ao acoplamento magnético entre o spin e o momento orbital magnético (acoplamento spin-órbita) onde

$$\xi(r_i) = \frac{n^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i}$$

$v_i \rightarrow$  fator perturbador do campo cristalino.

Se isolarmos o último termo em  $v_i$ , o hamiltoniano da equação (4.3) será exatamente igual àquele do íon livre, ou seja:

$$H = H_{\text{íon livre}} + v_i \quad (4.4)$$

Para um sistema sobre o efeito de campo cristalino, o hamiltoniano total escrito segundo a notação de WYBOURNE<sup>106,14</sup> é:

$$H_{\text{total}} = H_0 + H_1 \quad (4.5)$$

onde  $H_0 \rightarrow$  hamiltoniano do íon livre

$H_1 \rightarrow$  hamiltoniano do campo cristalino, considerado como uma perturbação sobre o sistema do íon livre que desdobra os níveis em subníveis.

O  $H_1$  relacionado com o potencial elétrico e expresso em coordenadas polares, com o átomo central contendo  $i$  elétrons envolvidos por  $n$  íons negativos de carga  $q_n$ , pode ser representado por

$$H_1 = \sum_i v(r_i, \theta_i, \psi_i) \quad (4.6)$$

No entanto, a maneira mais geral para expressar o hamiltoniano do campo cristalino foi introduzido por WYBOURNE<sup>106</sup> e é dada em função dos operadores tensoriais  $(C_q^k)$  sendo  $B_q^k$  os coeficientes que se podem ajustar aos resultados experimentais.

Para se determinar os níveis de energia e a função de onda para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  dos estados perturbados por este campo, efetua-se a soma sobre os seis elétrons 4f, onde  $r_j$ ,  $\theta_j$  e  $\phi_j$  seriam as coordenadas do  $j$ -ésimo elétron.

Na FIGURA 4.17, está indicada a ordem de grandeza das diferenças de energia entre os estados degenerados pertencentes ao íon lantanídeo em função dos diferentes hamiltonianos que atuam sobre o íon  $\text{Eu}^{3+}$  <sup>107</sup>.

#### 4.5.2 - Cálculos dos elementos de matriz do campo cristalino

Os elementos de matriz do hamiltoniano de campo cristalino de configuração  $4f^n$  necessários para obtenção dos estados energéticos reais de um sistema atômico podem ser determinados pela aplicação dos métodos de RACAHA <sup>108</sup>, partindo da expressão

$$H_{ij} = \langle \ell^N_{\alpha SLJM_J} | H_{CC} | \ell^N_{\alpha' SL'J'M_{J'}} \rangle \quad (4.7)$$

que, pela aplicação do teorema de WIGNER-ECKART <sup>106</sup>, nos fornece

$$H_{ij} = \sum_{qk} B_q^k \langle \ell^N_{\alpha SLJM_J} | U_q^k | \ell^N_{\alpha' SL'J'M_{J'}} \rangle \cdot \langle \ell || C^k || \ell' \rangle \quad (4.8)$$

onde  $\ell^N$  representa a configuração  $S, L, J$  e  $M_J$ , que são os números quânticos de spin, orbital e angular respectivamente.

$\langle \ell || C^k || \ell' \rangle$  é um elemento de matriz reduzida que contém a dependência do elemento de matriz com a natureza dos elétrons. Sua dependência com a configuração é dada por

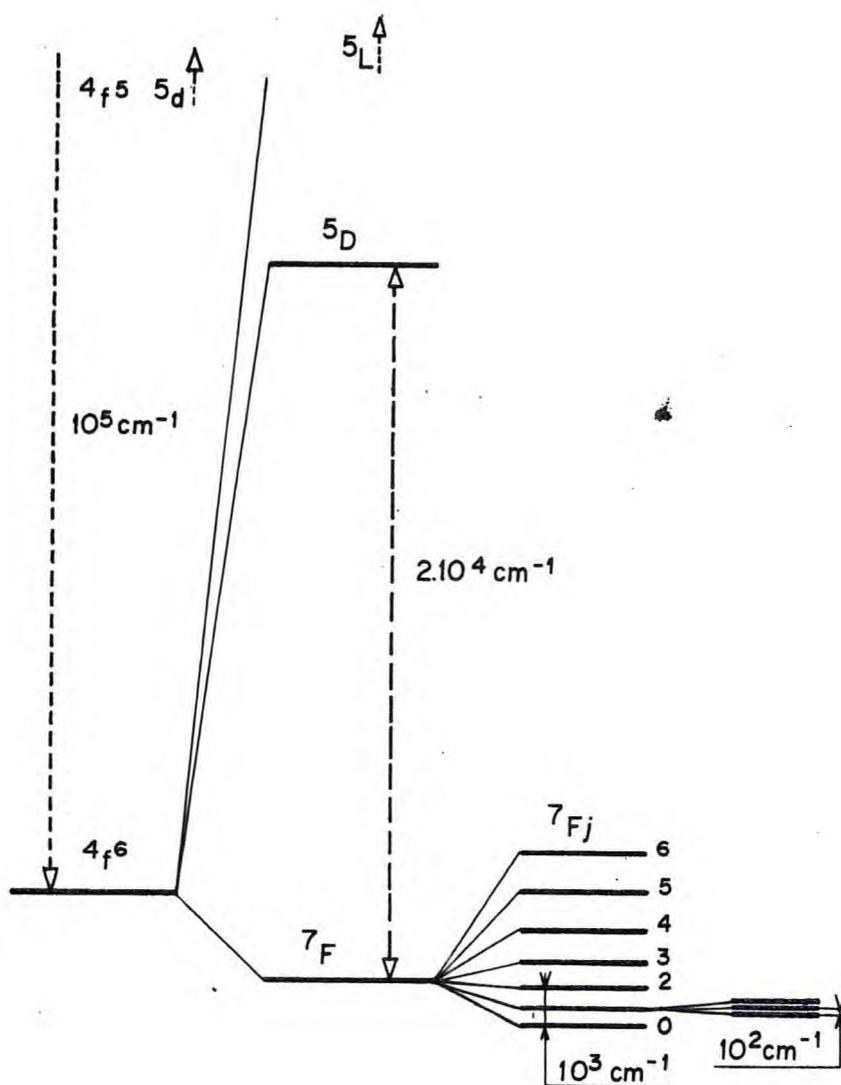


FIGURA (4.17) - Valores aproximados das energias associadas aos diferentes hamiltonianos que atuam na configuração  $4f^6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . CARO<sup>107</sup>.

$$\langle \ell || C^k || \ell' \rangle = (-1)^\ell |(2\ell+1)(2\ell'+1)|^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

onde  $\begin{pmatrix} \ell & \ell & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  é um símbolo 3J de Wigner que é encontrado tabulado<sup>108,109</sup>.

Para o caso dos lantanídeos, com configuração  $4f^n$ ,  $\ell = 3$ , temos

$$\langle 3 || C^k || 3 \rangle = -7 \begin{pmatrix} 3 & k & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

$U_q^k$  que relaciona-se com  $C_q^k$  segundo a fórmula

$$U_q^k = \frac{C_q^k}{\langle \ell || C_q^k || \ell' \rangle} \quad (4.11)$$

É um tensor cujos elementos de matriz podem ser reduzidos pela aplicação do teorema de WIGNER-ECKART<sup>107</sup>.

$$\langle \ell^\alpha_{SLJM} | U_q^k | \ell^\alpha_{SL'J'M_{J'}} \rangle = (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_J & q & M_{J'} \end{pmatrix}.$$

$$\langle \ell^\alpha_{SLJ} || U^k || \ell^\alpha_{SL'J'} \rangle \quad (4.12)$$

A expressão (4.12) é um produto de termos dependentes de  $M_J$  que estão contidos no elemento de matriz reduzida.

O elemento de matriz reduzida será dado por outra expressão que indica sua dependência sobre J para símbolos 6J

$$\langle \ell^\alpha_{SLJ} || U^k || \ell^\alpha_{SL'J'} \rangle = (-1)^{S+L'+J+k}$$

$$\sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \begin{vmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{vmatrix} \cdot \langle \ell^\alpha_{SL} || U^k || \ell^\alpha_{SL'} \rangle \quad (4.13)$$

onde  $\begin{vmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{vmatrix}$  é o símbolo 6J de Wigner, que se encontra tabulado<sup>108,109</sup>

$\langle \ell^N_{\alpha SL} || U^k || \ell^N_{\alpha' SL'} \rangle$  é o elemento de matriz duplamente reduzido ou duplamente barrado, dependente de S e L encontrados nas tabelas de NIELSON & KOSTER<sup>110</sup>.

Expressando o símbolo 3J de uma forma mais geral como

$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ , o mesmo é nulo salvo se  $m_1 + m_2 + m_3 = 0$  e se as condições de triangularidade

$$\begin{aligned} j_1 + j_2 - j_3 > 0 & \quad j_1 - j_2 + j_3 > 0 \\ -j_1 + j_2 + j_3 > 0 & \quad \text{são satisfeitas.} \end{aligned}$$

Os símbolos 3J e 6J determinam, para a configuração  $4f^6$ , as seguintes condições para os valores de k e q

$$k < 2$$

$$k < 6$$

$$k \text{ é par}$$

$$k \text{ assume os valores } k = 0, 2, 4 \text{ e } 6$$

$$q \text{ limita-se entre } -k < q < +k$$

O íon  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta configuração  $4f^6$ , logo temos

$$L = 3 \quad L - S \leq J \leq L + S$$

$$S = 3$$

$$\ell = 3 \quad 0 < J < 6$$

onde cada  $J$  possui uma degenerescência de  $2J + 1$ , que é destruída pela ação do campo magnético ou elétrico. Portanto, para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  em campo cristalino, o estado fundamental será  ${}^7F_0$ .

Os coeficientes  $B_q^k$  são empregados para determinar as energias do desdobramento produzido pelo campo cristalino sobre os níveis  ${}^7F_J$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , para a simetria mais provável.

Os parâmetros do potencial de campo cristalino dependem do grupo pontual a que pertence o íon e que PRATHER<sup>111</sup> tabelou para as simetrias não-cúbicas.

Para se calcular as diferenças de energia entre os níveis de um íon em um cristal, é necessário fazer aproximações que considerem o campo elétrico como um conjunto de cargas pontuais negativas dispostas ao redor do íon, segundo a simetria do cristal, considerando que a carga do coordenante esteja concentrada em um ponto correspondente a sua posição atômica<sup>107</sup>.

#### 4.5.3 - Espectros de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$

Com o objetivo de extrair informações sobre a simetria mais provável do ambiente químico do composto de európio, obtivemos os seus espectros de fluorescência.

O espectro de fluorescência do  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$  foi registrado primeiramente no espectrofotômetro de fluorescência Perkin Elmer, modelo MPF44B, a temperatura ambiente e a do nitrogênio líquido, FIGURA 4.18 e FIGURA 4.19. Entretanto, sabendo-se das limitações deste aparelho, tornou-se necessário um reestudo destes espectros em aparelho de resolução mais alta. Para tal fim, foram conseguidos novos espectros usando-se um espectrofotômetro Raman-Laser como descrito no item 3.2.3, fazendo-se excitação com linhas de alta energia  $5145\text{\AA}$  e  $4880\text{\AA}$  de um laser de argônio, provenientes

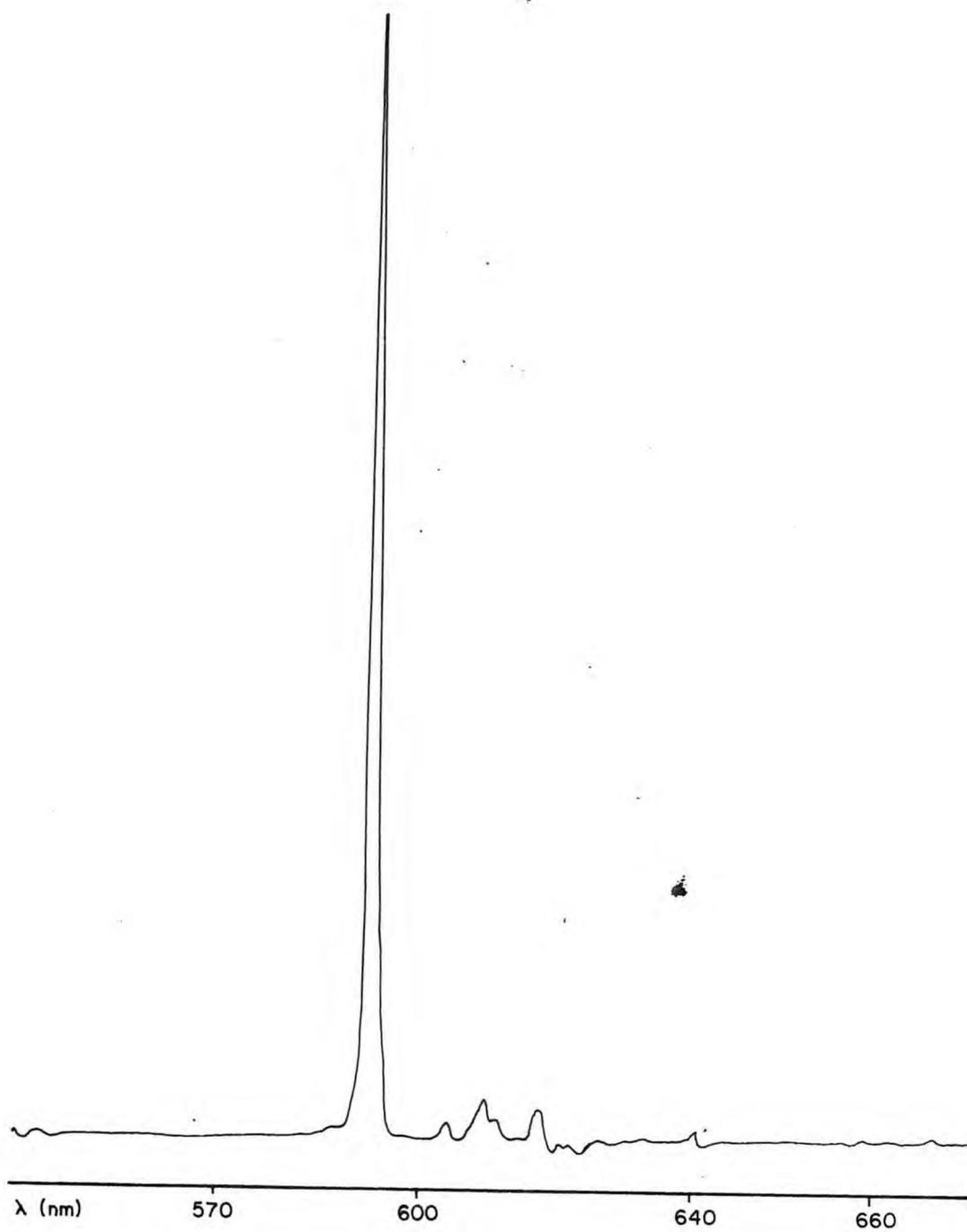


FIGURA (4.18) - Espectro de emissão de fluorescência do composto  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$  na temperatura ambiente.

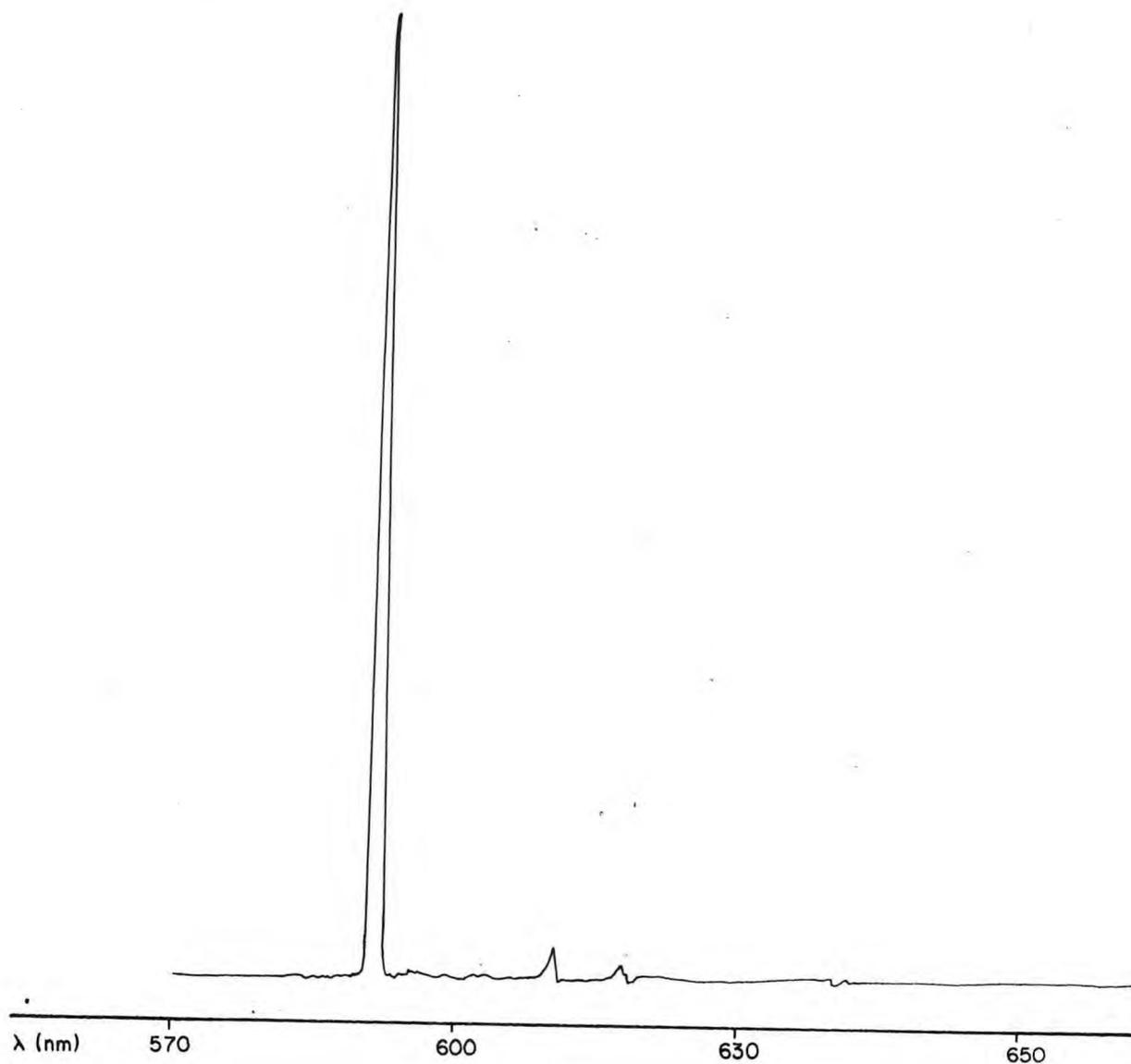


FIGURA (4.19) - Espectro de emissão de fluorescência do com posto  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$  na temperatura do nitrogênio líquido.

de uma fonte spectra physics, modelo 166, com potência aplicada em torno de 100 mW.

Os novos espectros apresentaram-se muito semelhantes aos primeiros, não se verificando desdobramento de banda, mas pequenas variações nas suas intensidades.

Nas FIGURAS 4.20 e 4.21 são mostrados os espectros do composto de  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$  nas temperaturas do ambiente e do hélio líquido obtidas por excitação com linhas de laser.

A comparação entre os espectros obtidos à temperatura ambiente e a temperatura do hélio líquido permite identificar as transições eletrônicas e as bandas por causa do acoplamento vibrônico, pois a queda de temperatura aumenta a população do nível vibracional fundamental. Assim os níveis mais altos são despovoados e diminuem a probabilidade de acoplamentos vibrônicos e, como consequência, causa uma diminuição da intensidade de bandas originárias de tais acoplamentos. Um exemplo bem significativo é visualizado no composto  $\text{Cs}_2\text{NaEuCl}$ , estudado por SERRA & THOMPSON<sup>112</sup>, onde se pode observar uma sensível diminuição das transições de caráter vibrônico na região do vermelho e uma intensificação das transições originárias de  $^5\text{D}_1$  com relação às transições que se originam de  $^5\text{D}_0$ , quando há abaixamento de temperatura.

O número de transições fluorescentes que aparece em um espectro é devido ao decaimento radiativo do nível de excitação  $^5\text{D}_1$  e é definido pelo grupo pontual de simetria cristalográfico.

As transições de dipolo elétrico (DE) em compostos que apresentam centro de inversão são proibidas pelas regras de seleção, logo se explica porque as transições de dipolo magnético (DM) que normalmente são mais fracas que as de dipolo elétrico, para compostos com centro de simetria se apresentam mais intensas por serem permitidas pelas regras de seleção.

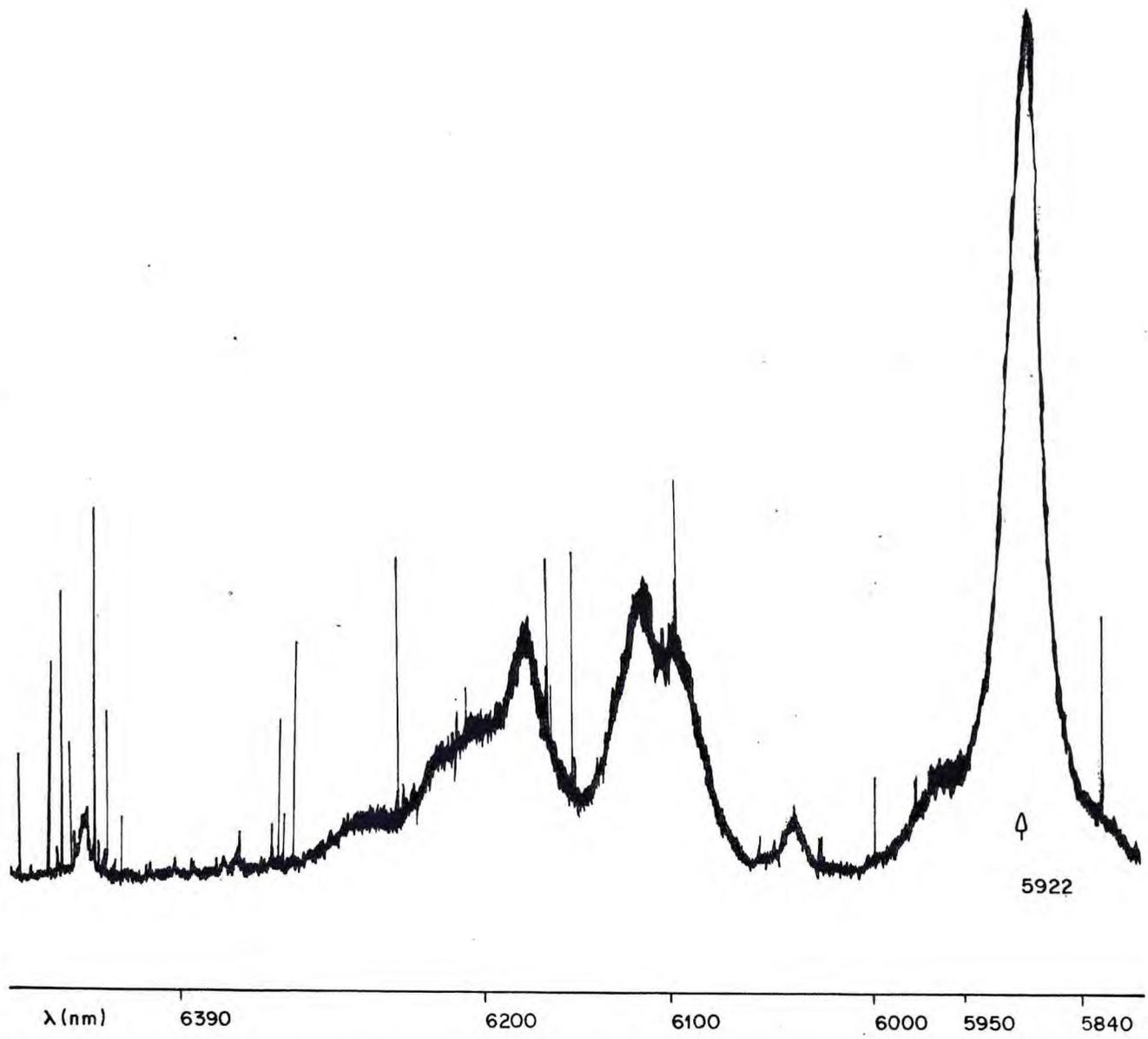


FIGURA (4.20) - Espectro de emissão de fluorescência do composto  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$  excitação 5145Å a temperatura 300K.

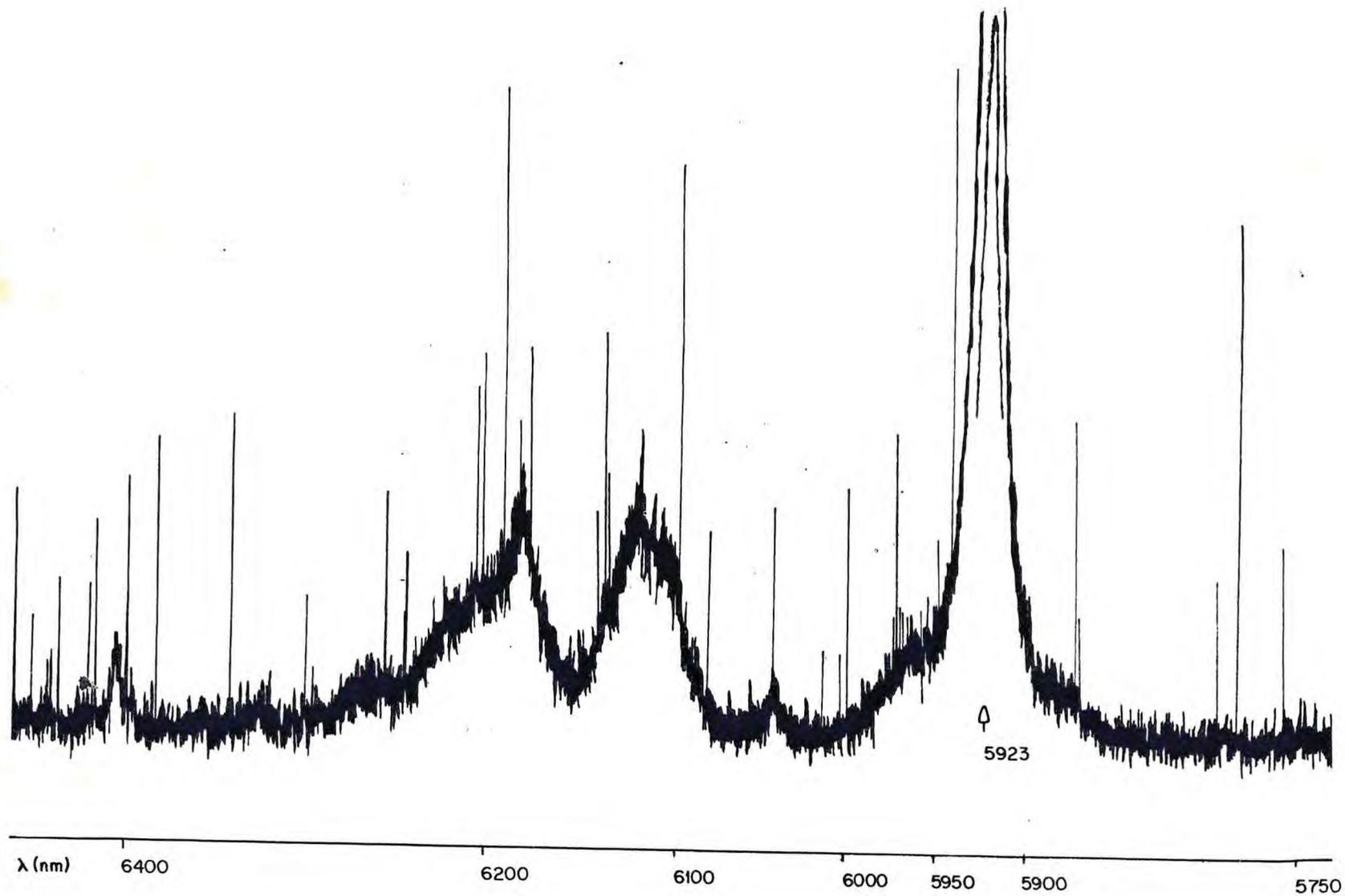


FIGURA (4.21) - Espectro de emissão de fluorescência do composto  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$  excitação  $5145\overset{\circ}{\text{A}}$  temperatura 12K.

As transições do nível emissor  $^5D_0$  para estados  $^7F_J$ , ( $J' = 0, 3, 5$ ) são teoricamente proibidas pelas regras de seleção para transições de DE e DM. Entretanto, elas podem ocorrer devido a ação do operador de campo cristalino (CC) que cria uma mistura entre diferentes estados. Já as transições oriundas de  $J = 1$  para  $J' = 0, 1$  e  $2$  possuem caráter de dipolo magnético (DM) e são permitidas em compostos com centro de inversão.

Analisando-se os espectros obtidos por excitação com a linha 5145 do "laser" de argônio, as principais transições observadas foram:

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16.883	$\text{cm}^{-1}$	(muito forte)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16.324	$\text{cm}^{-1}$	(fraca)
	16.171	$\text{cm}^{-1}$	(fraca)

outros sinais foram observados, porém com intensidades extremamente reduzidas, não puderam por isso serem medidas em virtude do nível de ruído do registro gráfico.

O  $^5D_0$  foi um dos níveis do multipletto  $^5D_J$  que não pôde ser medido diretamente, porquanto a atividade óptica da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  é proibida para o sítio de simetria com centro de inversão. Entretanto, este nível pode perfeitamente ser localizado desde que se defina a posição de alguns dos mais baixos níveis do setupletto  $^7F_J$ , e que seja identificada pelo menos uma transição envolvendo  $^5D_0$  e um destes estados  $^7F_J$ .

Para a determinação dos primeiros níveis de energia da configuração  $4f^n$  no  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$  recorreu-se ao seguinte expediente:

I) Investigou-se o espectro de absorção na região do infravermelho com o propósito de identificar possíveis transições entre os mais baixos níveis do setupletto de base. Esse incomum método de análise espectral foi escolhido

em razão da dificuldade que tínhamos em localizar transições que pudessem definir o nível  $^5D_0$  e em razão da similaridade com casos existentes na literatura.

SHAZER & DIEKE<sup>113</sup> atribuíram transições de  $J = 0$  para  $J = 4$  no espectro de absorção na região do infravermelho para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  em matriz de  $\text{LaCl}_3$ , estas bandas foram observadas em  $2751,7\text{cm}^{-1}$  e em  $2868,4\text{cm}^{-1}$ . Transições eletrônicas para íons de terras raras na região do infravermelho, também foram observadas por MANDEL, BAUMAN & BANKS<sup>114</sup>, em soluções sólidas de  $\text{CeF}_3$  em  $\text{CdF}_2$ . As transições observadas no espectro de infravermelho entre  $2100$  e  $2400\text{cm}^{-1}$  seriam bandas originárias de transições eletrônicas do estado fundamental do  $\text{Ce}^{3+}$ , provavelmente de uma transição de  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ .

No caso da série de compostos em estudo, verificou-se para o complexo com o íon  $\text{Eu}^{3+}$  uma absorção de média intensidade em torno de  $1090\text{cm}^{-1}$  não encontrada em aspecto semelhante nos demais compostos da série. Atribuímos, de início, a este sinal de frequência uma provável transição entre o nível de base  $^7F_0$  e o nível  $^7F_2$  levando em consideração os seguintes argumentos:

a) não se encontrou no espectro de infravermelho da TMU nenhuma absorção com esta frequência;

b) não se observou linhas de raman nesta posição;

c) coincidentemente o nível  $^7F_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$  possui, em inúmeros compostos estudados<sup>112,113</sup> o mesmo valor da energia observada no espectro de infravermelho;

d) investigações nesta região do infravermelho, na temperatura do nitrogênio líquido, embora instrumentalmente precárias, mostraram um leve aumento na intensidade deste sinal com relação ao apresentado pelo complexo a temperatura ambiente.

Por outro lado não podemos deixar de considerar os seguintes argumentos:

a) há a possibilidade de vir a ser uma banda de intervalência  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ ;

b) as bandas do ânion ocorrem em  $690$  e  $395\text{cm}^{-1}$ , possibilitando assim a existência de uma banda de combinação em  $1085\text{cm}^{-1}$  muito próximo do valor considerado, mas não observada com similar intensidade noutros compostos da série.

II) Outro meio a que recorreremos para a definição dos níveis energéticos foi um recurso instrumental. Elevando-se a potência da radiação da linha de "laser" ou ainda a sensibilidade da fotomultiplicadora, conseguiu-se notar pequenos sinais de emissão associados às transições de  $^5\text{D}_1$  para  $^7\text{F}_J$ , ( $J = 0, 1$  e  $2$ ).

Os valores das energias anotados permitiram posicionar os três primeiros estados e confirmar, com o valor  $1091\text{cm}^{-1}$  a atribuição feita anteriormente através da utilização da espectroscopia no infravermelho.

Na FIGURA 4.22 vemos os sinais de emissão fluorescente a partir de  $^5\text{D}_1$  e a TABELA 4.11 apresenta os valores de energias extraídos dos espectros de emissão do composto de  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6][(\text{AsF}_6)_3]$  excitado com a linha  $5145$  do "laser" de argônio. Anotamos também os valores das diferenças entre a energia de excitação e a de emissão ( $\Delta E$ ) que nos possibilitaram distinguir as bandas de fluorescência das bandas vibracionais raman que podem surgir.

Pelos argumentos expostos, podemos supor que o composto deve apresentar alta simetria, uma vez que a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  não é observada. A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  não se desdobra e a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  de caráter dipolo elétrico que é proibida por Laporte apresenta-se muito menos intensa que a transição de DM ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ).

Baseando-nos nas características observadas, podemos atribuir como simetria mais provável para esse composto a octaédrica, considerando entretanto que a transição proibida  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  para esta simetria é devida a interações vibracionais, que eliminam momentaneamente o centro de inver-

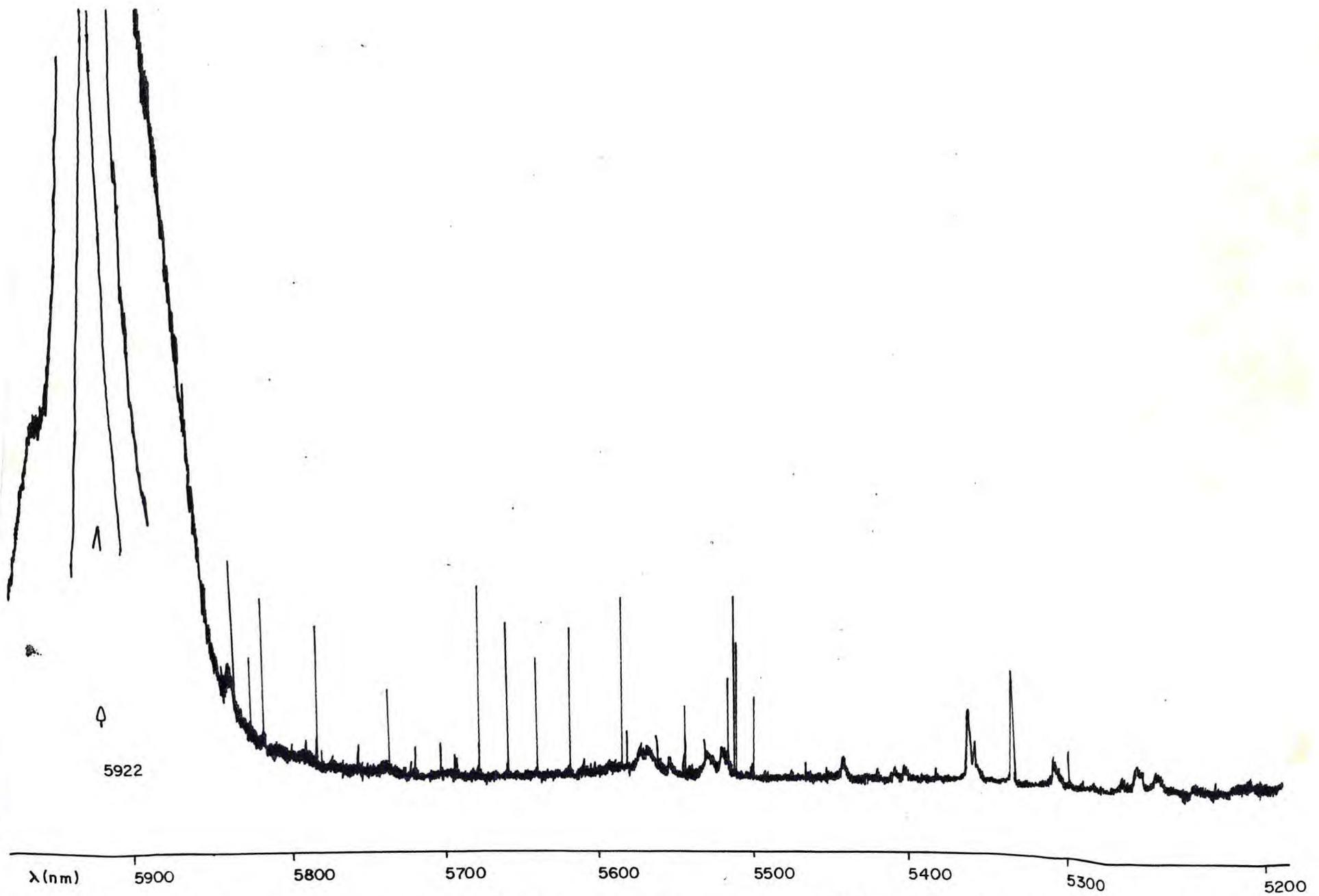


FIGURA (4.22) - Espectro de emissão de fluorescência do composto  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$  a 300K Excitação 5145Å.

TABELA 4.11 - Valores das energias das transições observadas por excitação com linha de "laser"

Temperatura ambiente ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Temperatura 12K	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
19.055	381	-		$D_1 - F_0$
19.041	385	-		$D_1 - F_0$
18.676	760	-		$D_1 - F_1$
18.662	774	-		$D_1 - F_1$
18.122	1.314	-		$D_1 - F_2$
17.964	1.472	-		$D_1 - F_2$
16.892	2.544	16.883	2.553	$D_0 - F_1$
16.324	3.112	16.324	3.112	$D_0 - F_2$
16.171	3.265	16.171	3.265	$D_0 - F_2$

\* linha  $5.145\overset{0}{\text{Å}}$  ( $19.436\text{cm}^{-1}$ )

são da molécula, permitindo que transições proibidas pelas regras de seleção ocorram com pequena intensidade.

Pelas observações acima, podemos construir o diagrama parcial de nível de energia para o composto  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$ , supondo em torno do íon  $\text{Eu}^{3+}$  uma simetria octaédrica.

Na FIGURA 4.23 está representado este diagrama.

#### 4.5.4 - Cálculos dos parâmetros de campo cristalino

Os potenciais do operador hamiltoniano do campo cristalino para a simetria octaédrica dados por WYBOURNE<sup>106</sup> são:

$$H_{\text{CC}} = B_0^4 C_0^4 + B_4^4 (C_{-4}^4 + C_4^4) + B_0^6 C_0^6 + B_4^6 (C_{-4}^6 + C_4^6)$$

No caso particular deste trabalho em que o nível  ${}^7F_3$  não se observa, só é possível determinarmos os parâmetros  $B_0^4$  e  $B_4^4$ , para  $J = 2$  que provêm do estado  ${}^7F_2$ .

Esses parâmetros estão contidos no hamiltoniano da matriz de campo cristalino para  $J' = 2$ .

Para determinarmos estes parâmetros, é necessário conhecermos os valores de níveis de energia para a simetria em questão, esses valores são determinados em função dos  $B_q^k$ , obtidos adicionando-se  $(-E)$  aos elementos na diagonal e igualando o determinante a zero.

O íon európio, com configuração  $4f^6$  o nível  ${}^7F_2$ , apresenta

$$l = 3 \quad J = J' = 2$$

$$S = 3$$

$$L = 3 \quad M_J = 2, 1, 0, -1, -2$$

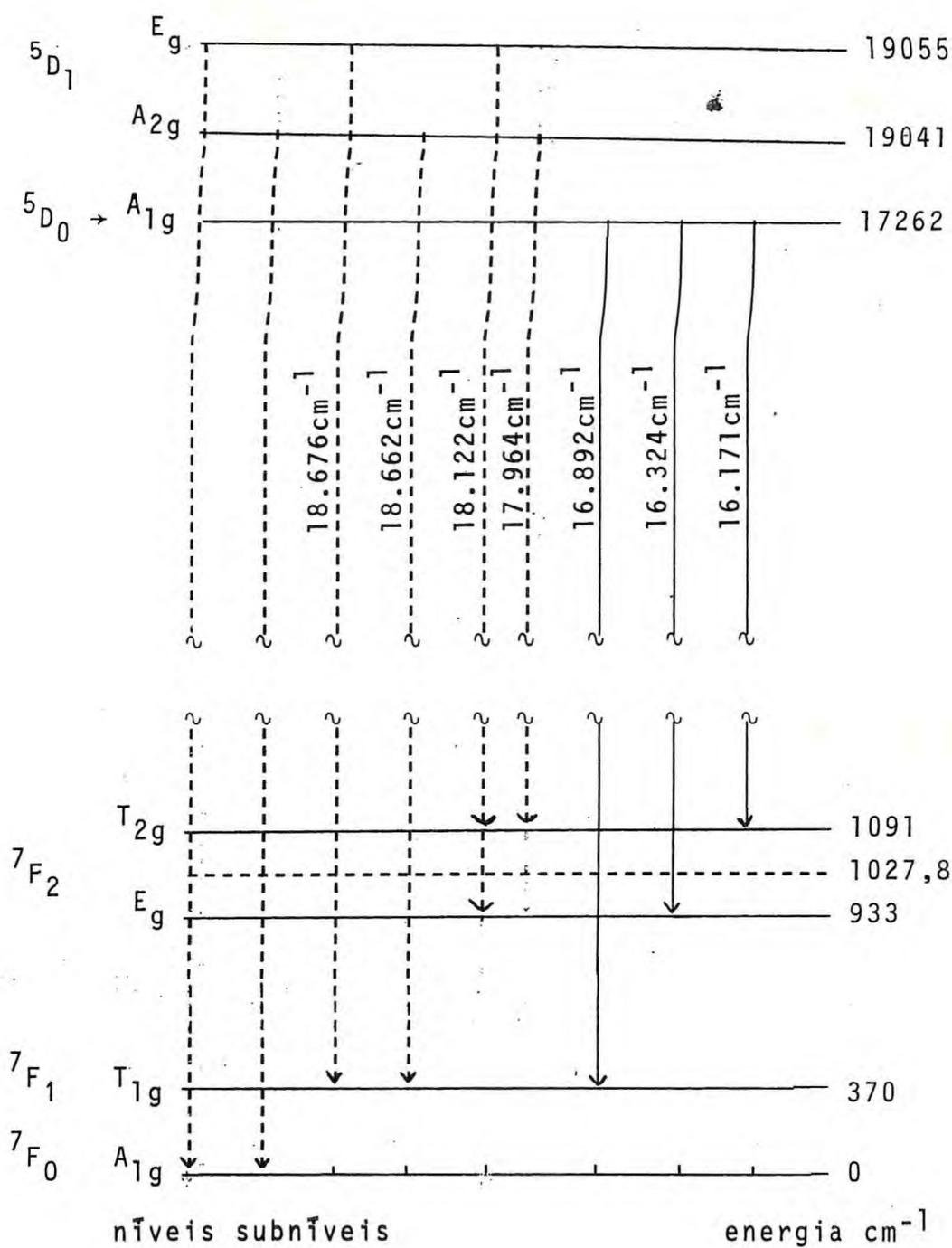


FIGURA (4.23) - Diagrama parcial de níveis de energia para o composto [Eu(TMU)<sub>6</sub>](AsF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>.

A matriz de interação  $M_J \leftrightarrow M_{J'}$ , para este nível será:

$M_{J'}$	2	1	0	-1	-2
2	$H_{22}$	$H_{21}$	$H_{20}$	$H_{2-1}$	$H_{2-2}$
1	$H_{12}$	$H_{11}$	$H_{10}$	$H_{1-1}$	$H_{1-2}$
0	$H_{02}$	$H_{01}$	$H_{00}$	$H_{0-1}$	$H_{0-2}$
-1	$H_{-12}$	$H_{-11}$	$H_{-10}$	$H_{-1-1}$	$H_{-1-2}$
-2	$H_{-22}$	$H_{-21}$	$H_{-20}$	$H_{-2-1}$	$H_{-2-2}$

Utilizando-se a equação 4.13 calculam-se os elementos da matriz e com eles podemos construir o determinante secular para os níveis  ${}^7F_2$ , obedecendo às imposições impostas sobre  $k$  e  $q$ , encontrados nos coeficientes dos hamiltonianos de campo cristalino.

$$\begin{aligned}
 H_{ij} = & \sum_{q,k} B_q^k (-1)^{J-M_J} \begin{pmatrix} H & k & J' \\ -M_J & q & M_{J'} \end{pmatrix} (-1)^{S+L'+J+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \\
 & \times \left\{ \begin{matrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{matrix} \right\} \langle \ell^{N_{\alpha}SL} || U^k || \ell^{N_{\alpha'}SL'} \rangle (-1)^{\ell_x} \\
 & [(2\ell_x+1)(2\ell'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.13)
 \end{aligned}$$

As condições triangulares do símbolo  $3J$  e  $6J$  são satisfeitas para valores de  $k = 2$  e  $4$ ;  $q = 0$  e  $4$  para  $J = 2$ .

O elemento de matriz duplamente reduzido para os mais baixos valores de  $L - S$  dos íons trivalentes de terras foi retirado de WEBER<sup>115</sup>

$$\langle \ell^{N_{\alpha}SL} || U^k || \ell^{N_{\alpha}'SL} \rangle = -1$$

$$k = 4 \text{ e } 2$$

Os valores de 3J e 6J são extraídos das tabelas de LANDOLT-BORNSTEIN<sup>109</sup>.

Substituindo esses valores na equação 4.13, temos:

$$H_{22} = B_0^4 (-1)^{2-2} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -2 & 0 & 2 \end{pmatrix} (-1)^{12} (5) \begin{Bmatrix} 2 & 2 & 4 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} (-1)(-1)^3 (7) \begin{pmatrix} 3 & 4 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$H_{22} = B_0^4 (1)(0,039841)(1)(5)(0,070630)(-1)(-1)(7) \times (-0,161165)$$

$$H_{22} = -0,015873 B_0^4$$

$$H_{22} = H_{-2-2}$$

$$H_{11} = B_0^4 (-1)^{2-1} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} (-1)^{12} (5) \begin{Bmatrix} 2 & 2 & 4 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} (-1)(-1)^3 (7) \begin{pmatrix} 3 & 4 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$H_{11} = B_0^4 (-1)(0,159364)(1)(5)(0,07630)(-1)(-1)(7)(-0,161165)$$

$$H_{11} = 0,063492$$

$$H_{11} = H_{-1-1}$$

$$H_{00} = B_0^4 (-1)^{2-0} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (-1)^{12(5)} \begin{Bmatrix} 2 & 2 & 4 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} (-1)(-1)^3(7) \begin{pmatrix} 3 & 4 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$H_{00} = B_0^4 (1)(0,239046)(1)(5)(0,070630)(-1)(-1)(7)(-0,161165)$$

$H_{00} = -0,095238$
----------------------

$$H_{2-2} = B_0^4 (-1)^{2-2} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -2 & 0 & -2 \end{pmatrix} (-1)^{12(5)} \begin{Bmatrix} 2 & 2 & 4 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} (-1)(-1)^3(7) \begin{pmatrix} 3 & 4 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$\begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -2 & 0 & -2 \end{pmatrix}$  é nulo por não satisfazer a condição  $M_{J_1} \neq M_J + q$

ou  $m_1 + m_2 + m_3 = 0$ .

Os outros elementos da matriz para  $q = 0$  e  $k = 4$  são nulos pela mesma condição.

$$k = 4$$

$$q = 4$$

$$H_{21} = B_4^4 (-1)^{2-1} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -2 & 4 & 1 \end{pmatrix} (-1)^{12(5)} \begin{Bmatrix} 2 & 2 & 4 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} (-1)(-1)^3(7) \begin{pmatrix} 3 & 4 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$\begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -2 & 4 & 1 \end{pmatrix}$  é nulo  $M_{J_1} \neq M_J + q$ .

Todos os outros elementos da matriz de interação  $M_J \neq M_{J_1}$ , exceto  $H_{2-2}$  e  $H_{-22}$ , são nulos por imposição das condições triangulares dos símbolos  $3J$  e  $6J$ .

$$H_{2-2} = B_4^4(1)(0,333333)(1)(5)(0,070630)(-1) \times (-1)(7)(-0,161165)$$

$$H_{2-2} = -0,132802$$

$$H_{2-2} = H_{-22}$$

Determinante secular para o desdobramento do nível  ${}^7F_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$  no grupo  $O_h$ :

$M_{J'}$ \ $M_J$	2	1	0	-1	2
2	$-0,015873B_0^4 - E$				$-0,132802B_4^4$
1		$0,063492B_0^4 - E$			
0			$-0,095238B_0^4 - E$		
-1				$0,063492B_0^4 - E$	
2	$-0,132802B_4^4$				$-0,015973B_0^4 - E$

Pelos dados experimentais de espectroscopia, atribuímos como mais provável para esses compostos a simetria octaédrica. Portanto é válido utilizarmos a relação de CARO<sup>107</sup> para grupo pontual  $O_h$ :

$$\frac{B_0^4}{B_4^4} = \frac{\sqrt{14}}{\sqrt{5}} = 1,67 \quad \therefore B_0^4 = 1,67B_4^4$$

Substituindo-se os valores de  $B_0^4$  por  $1,67B_4^4$  no determinante e bloqueando este determinante temos:

$$E_1 = -0,1590474B_4^4$$

$$E_{2,3} = 0,1060316B_4^4$$

$$\begin{vmatrix} -0,026508B_4^4 - E & -0,32802B_4^4 \\ -0,132802B_4^4 & 0,026508B_4^4 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned} (-0,026508B_4^4 - E)^2 - (-0,132802B_4^4)^2 &= E^2 + 0,053016(B_4^4) E + \\ + 7,02674 \times 10^{-4}(B_4^4)^2 - 0,017636(B_4^4)^2 &= 0 \end{aligned}$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$E = \frac{-0,053016B_4^4 \pm \sqrt{(0,053016(B_4^4))^2 - 4 \times (-0,016933)(B_4^4)^2}}{2}$$

$$E = \frac{-0,053016B_4^4 \pm \sqrt{2,81069 \times 10^{-3}(B_4^4)^2 + 0,067732(B_4^4)^2}}{2}$$

$$E = \frac{-0,053016B_4^4 \pm \sqrt{0,0705426(B_4^4)^2}}{2}$$

$$E_4 = \frac{-0,053016B_4^4 + 0,2655985B_4^4}{2}$$

$$E_5 = \frac{-0,053016B_4^4 - 0,2655985B_4^4}{2}$$

$$E_5 = 0,159307B_4^4$$

$$E_4 = 0,106291B_4^4$$

Procedendo da mesma maneira, temos a energia em função de  $B_0^4$

$$E_4 = 0,063650B_0^4$$

$$E_5 = -0,095396B_0^4$$

Os valores obtidos para  $E_4$  são aproximados de  $E_2$  e  $E_3$  e os valores de  $E_5$  aproximados de  $E_1$ .

As pequenas diferenças podem ser explicadas pelas aproximações feitas no valor dos símbolos  $3J$  e  $6J$  e da relação

$$\frac{B_0^4}{B_4^4} = \frac{\sqrt{14}}{\sqrt{5}} = 1,67$$

Escrevendo as expressões de energia em função de  $B_0^4$  e  $B_4^4$ , temos:

$$E_{2,3,4} = 0,063492B_0^4$$

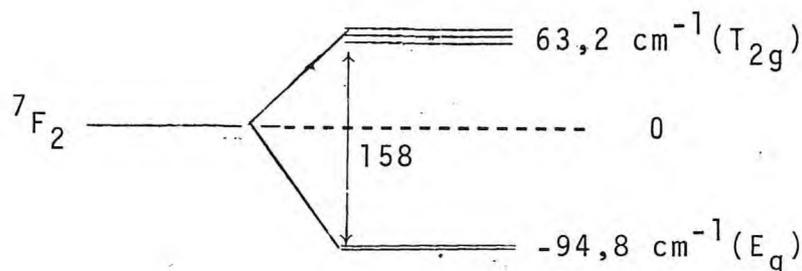
$$E_{5,1} = -0,095238B_0^4 \text{ ou}$$

$$E_{2,3,4} = 0,106031B_4^4$$

$$E_{5,1} = 0,1590474B_4^4$$

Esses valores de energia determinados vão-nos possibilitar, com ajuda do diagrama de energia da FIGURA 4.23, o cálculo dos parâmetros  $B_0^4$  e  $B_4^4$  pelos dados obtidos nos espectros do composto.

O desdobramento do nível  ${}^7F_2$  é



Podemos agora calcular o valor de  $B_0^4$  e  $B_4^4$

$$B_0^4 = \frac{-94,8}{-0,095238} = 995,4$$

$$B_0^4 = \frac{63,2}{0,063492} = 995,4$$

$$B_4^4 = \frac{-94,8}{-0,1590474} = 596,0$$

$$B_4^4 = \frac{63,2}{0,106031} = 596,0$$

Portanto os valores obtidos para  $B_0^4$  e  $B_4^4$  são

$$B_0^4 = 995,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_4^4 = 596,0 \text{ cm}^{-1}$$

Estes valores foram obtidos sem levar em consideração o efeito de "J-mixing", uma vez que o número de transi-

ções observo foi muito pouco. Logo esses valores são menos precisos que se os tivéssemos levado em consideração.

PORCHER & CARO<sup>116</sup> analisaram os valores dos parâmetros de campo cristalino para o  $KY_3F_{10}Eu$ , considerando os valores de "J-mixing" e sem os levar em consideração. Verificaram que nos cálculos usando "J-mixing", o intervalo de incerteza para cada parâmetro era inferior a  $20\text{cm}^{-1}$  e, sem considerar os valores de "J-mixing", o intervalo de incerteza era superior a  $100\text{cm}^{-1}$ .

Comparando-se os valores obtidos para o desdobramento de  $^7F_2$  no composto  $[Eu(TMU)_6](AsF_6)_3$  com os valores encontrados para os compostos  $(Cs_2NaEuCl_6)$ <sup>112</sup>,  $(PyH)_3EuCl_6$ <sup>117</sup> e  $[Eu(TMPO)_6](ClO_4)_3$ <sup>19</sup>, verificamos que o composto em questão foi o que apresentou menor efeito de campo cristalino.

#### 4.6 - Intervalo de Fusão

Ao tentarmos determinar o ponto de fusão dos compostos, observamos que tais compostos sofriam uma mudança de coloração e estrutura nas proximidades dos  $200^\circ\text{C}$ , permanecendo de aspecto aparentemente inalterado até os  $360^\circ\text{C}$ . Interessados em investigar esses fenômenos, procuramos registrar as curvas termogravimétricas.

#### 4.7 - Termogravimetria

As curvas termogravimétricas tiveram como objetivo, uma tentativa de identificar o comportamento térmico dos compostos obtidos.

As curvas termogravimétricas foram obtidas para os compostos de cêrio, neodímio e holmio. Essas apresentaram-

-se semelhantes entre si, como mostram as FIGURAS 4.24, 4.25, 4.26.

Nas TABELAS 4.12, 4.13, 4.14, encontram-se os valores aproximados dos intervalos de temperatura correspondentes à perda de massa para os compostos estudados.

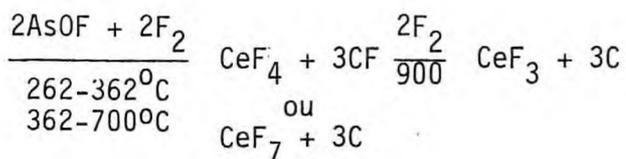
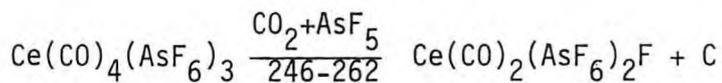
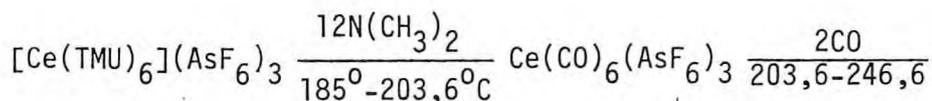
Observa-se, pelas curvas termogravimétricas, que as decomposições se processam quase consecutivas e simultâneas, sendo portanto difícil prever um composto intermediário de relativa estabilidade térmica, assim como o início e término de cada decomposição.

Nesses compostos notamos que, o intervalo de decomposição inicial e final, variaram em ordem crescente com a diminuição do tamanho do íon lantanídeo.

As perdas de peso por decomposição verificaram-se em cinco etapas para os compostos de cério e neodímio e quatro para os compostos de holmio.

Tentaremos, baseados nas quantidades de massa perdidas em cada etapa, sugerir os tipos de fragmentos desprendidos para o mecanismo de decomposição.

Para o composto de cério



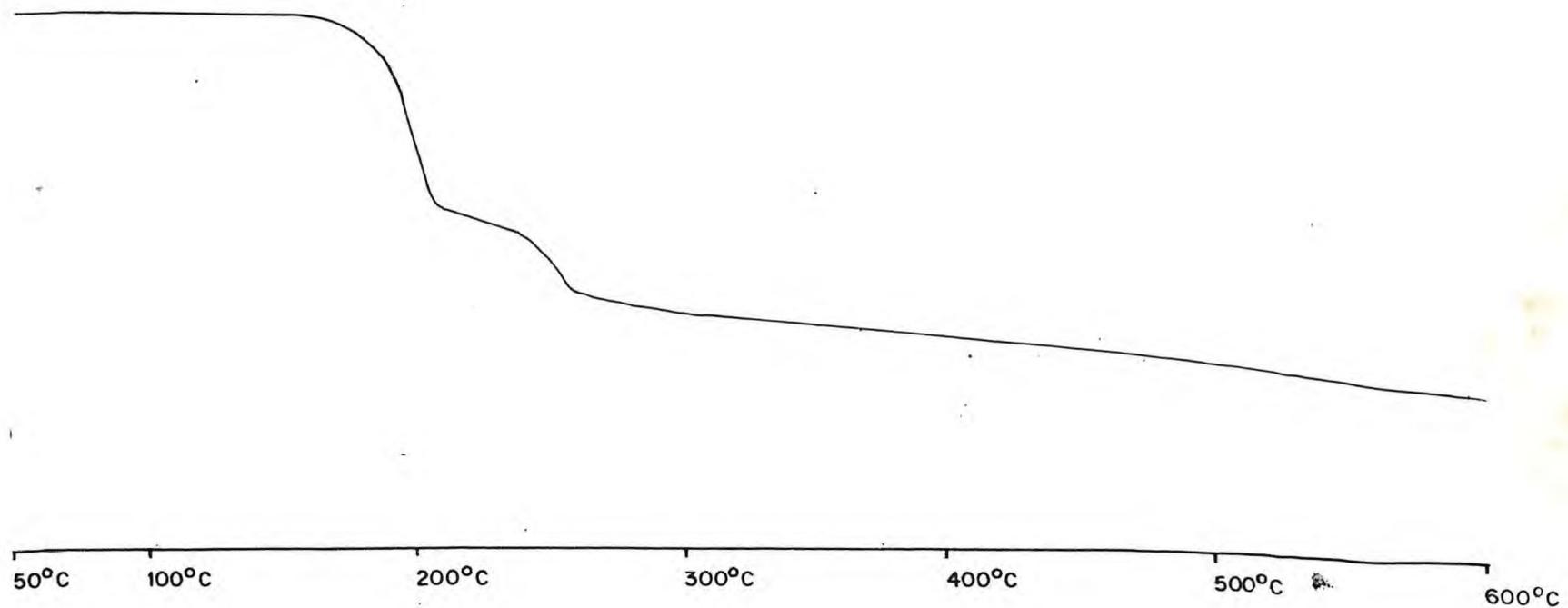


FIGURA (4.24) - Curva termogravimétrica para o composto de  $[\text{Ho}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$ .

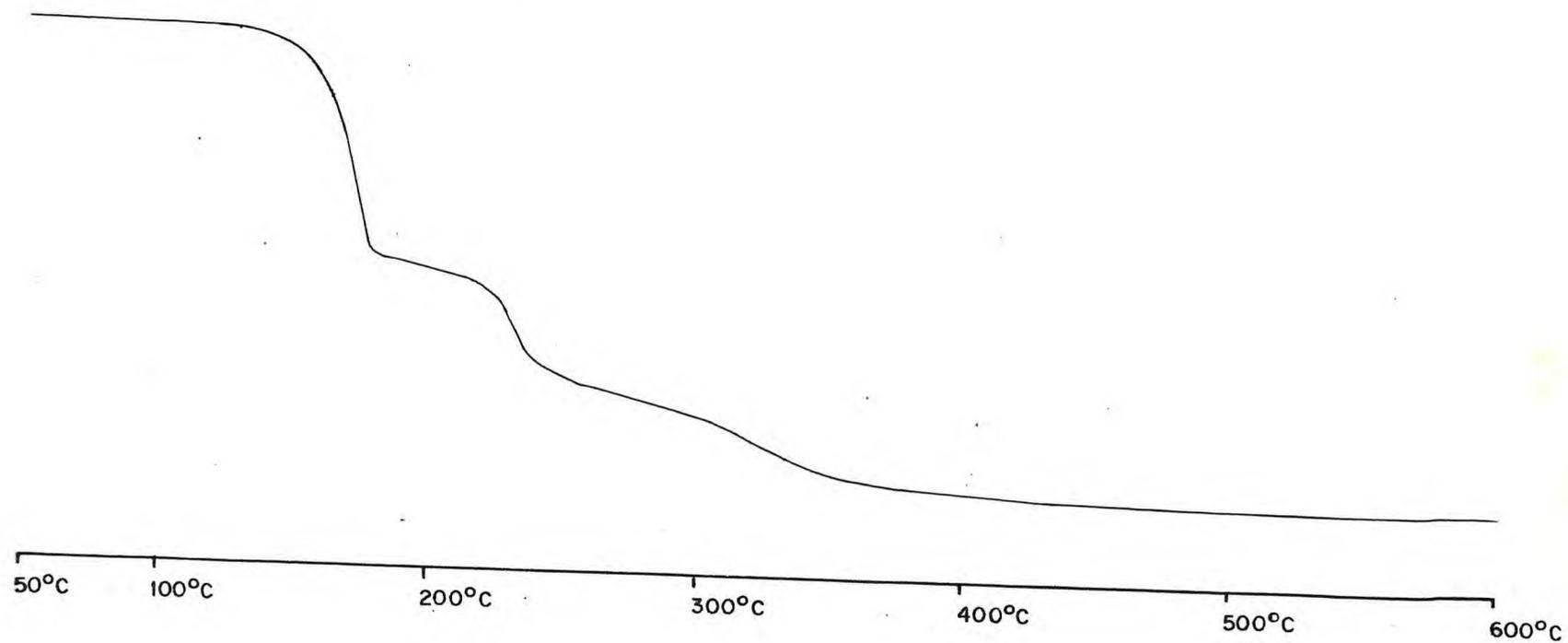


FIGURA (4.25) - Curva termogravimétrica para o composto  $[\text{Ce}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$ .

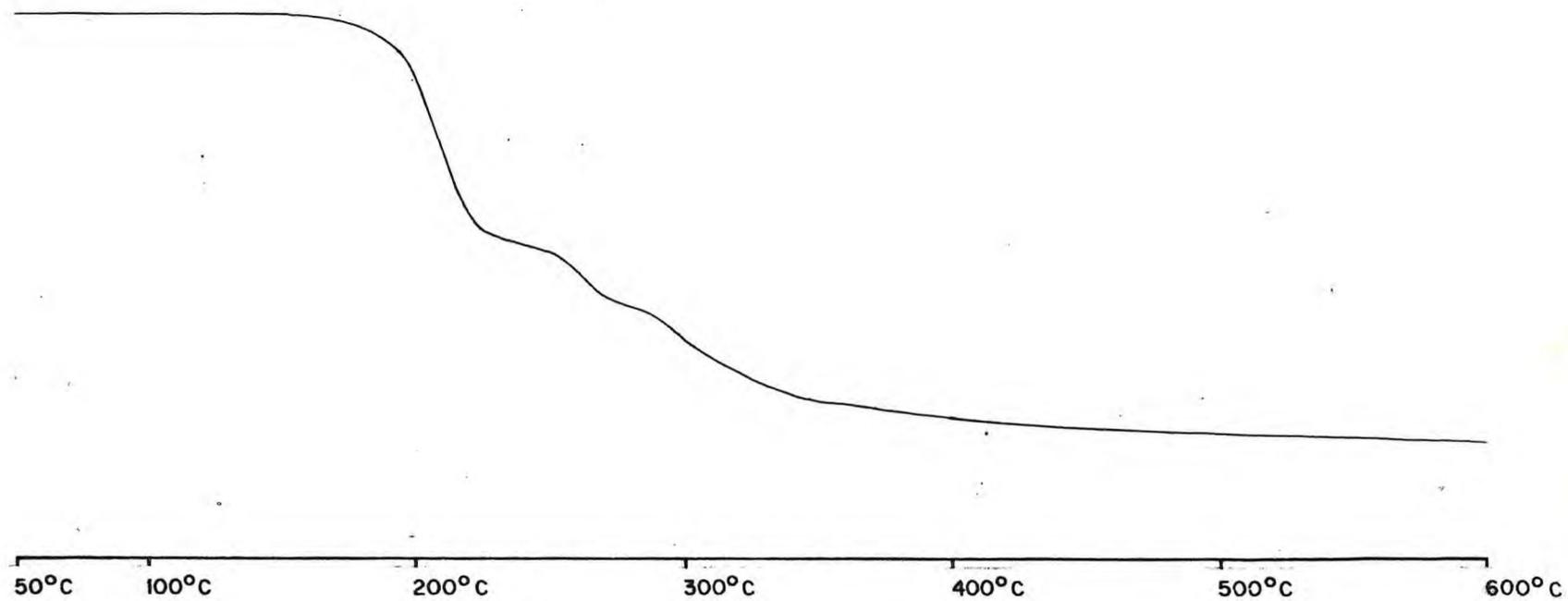


FIGURA (4.26) - Curva termogravimétrica para o composto  $[\text{Nd}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$ .

TABELA 4.12 - Valores observados para a decomposição térmica para o composto  $[\text{Nd}(\text{TMU}_6)](\text{AsF}_6)$

$\Delta t$ de decomposição	Fragmento de massa (gráfico) %	Massa (g)		Fragmentos sugeridos	Massa dos fragmentos sugeridos (g)
		Teórica	Prática		
195,6-224,8	39,32	553,35	555,93	$12 \text{ N}(\text{CH}_3)_2 + \text{CO}$	556,24
224,8-253,5	5,05	71,14	71,49	$\text{CO}_2 + \text{CO}$	71,99
253,5-286,2	13,48	189,75	190,64	$\text{AsF}_5 + 1/2\text{F}_2$	188,86
286,2-341	20,78	292,48	293,90	$2\text{AsOF} + 2\text{F}_2$	295,76
341 -900	4,49	63,24	63,54	$3/2\text{F}_2$	56,97
resíduo	16,85	237,15	238,24	$\text{NdF}_3 + 3\text{C}$	237,24

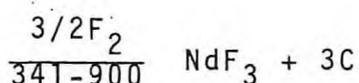
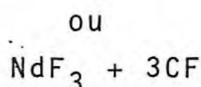
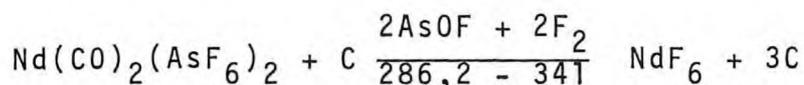
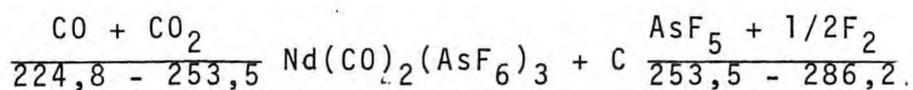
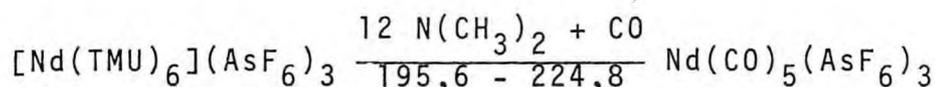
TABELA 4.13 - Valores observados para a decomposição térmica do composto  $[\text{Ce}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$

$\Delta t$ de decomposição	Fragmento de massa (gráfico) %	Massa (g)		Fragmentos sugeridos	Massa dos fragmentos sugeridos (g)
		Teórica	Prática		
185-203,6	37,83	530,70	533,60	12 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	528,24
203-246,6	4,09	57,37	57,69	2 CO	56,00
246,6-262	15,33	215,06	216,25	$\text{CO}_2 + \text{AsF}_5$	213,86
262-362	17,38	88,94	88,97	$2\text{AsOF} + 1/2\text{F}_2$	238,8
362-900	8,57	131,9	132,27	$7/2\text{F}_2$	132,93
resíduo	16,79	235,5	236,84	$\text{CeF}_3 + 3\text{C}$	233,12

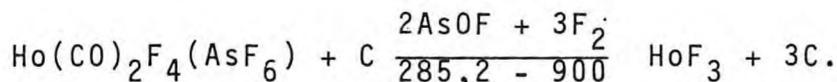
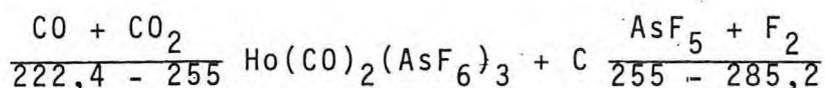
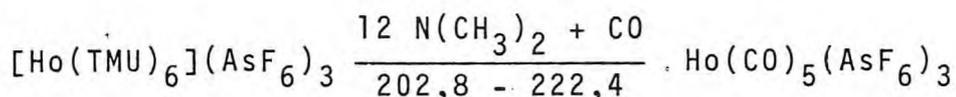
TABELA 4.14 - Valores observados para a decomposição térmica do composto  $[\text{Ho}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$

$\Delta t$ de decomposição	Fragmento de massa (gráfico) %	Massa (g)		Fragmentos sugeridos	Massa dos fragmentos sugeridos (g)
		Teórica	Prática		
202,8-222,4	38,5	549,65	553,73	$\text{N}(\text{CN}_3)_2 \cdot 12\text{CO}$	556,24
222,4-255,6	5	71,38	72,04	$\text{CO} + \text{CO}_2$	71,99
255,6-285,2	15	214,15	216,12	$\text{AsF}_5 + \text{F}_2$	207,85
285,2-900	23	328,36	331,38	$2\text{AsOF} + 3\text{F}_2$	333,74
resíduo	18,5	262,12	266,56	$\text{HoF}_3 + 3\text{C}$	257,93

Para o composto de neodímio:



Para o composto de holmio:

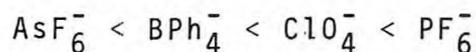


A confirmação deste mecanismo seria obtida com a análise de gás desprendido (EGA), técnica na qual a natureza e/ou a quantidade dos produtos voláteis desprendidos por uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. Para isto é necessário acoplar à Câmara de com

bustão um cromatógrafo de gás. Se obtivéssemos compostos intermediários estáveis teríamos ainda a possibilidade de realizar a microanálise de seus elementos e definir sua formulação.

SONE et al<sup>118</sup> estudaram compostos do tipo  $\text{Ln}(\text{TMU})_6\text{X}_3$ , sendo  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  ou  $\text{BPh}_4^-$  e concluíram que em geral, a facilidade de decomposição aumenta na ordem  $\text{PBh}_4^- < \text{ClO}_4^- < \text{PF}_6^-$ .

Confrontando os valores citados neste trabalho com aqueles observados para os compostos com o ânion  $\text{AsF}_6^-$  verificamos que os valores de  $t$  nestes são mais elevados. Portanto este ânion não-coordenante poderia ser inserido na série da seguinte forma:



#### 4.8 - Difração de raios-X

Os compostos de adição preparados são sólidos cristalinos, permitindo portanto a observação do fenômeno de difração de raios-X.

Os estudos de raio-X para o composto  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$  foram feitos no Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo pelo professor Carlos de O.P. Santos, sob a orientação do prof. Eduardo Ernesto Castellano.

Os dados difratométricos obtidos com radiação  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$  forneceram os seguintes dados cristalinos para o composto  $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$ :

Grupo espacial  $\text{Fm}_3$

$$a = 18,033 \text{ \AA}$$

$$V = 5864,14 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Densidade calculada} = 1,603 \text{ g/cm}^3$$

4 moléculas por cela unitária

$$\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71071\text{\AA}$$

$$\mu = 27,26\text{cm}^{-1}$$

Os átomos de európio e arsênio foram localizados ocupando posições:

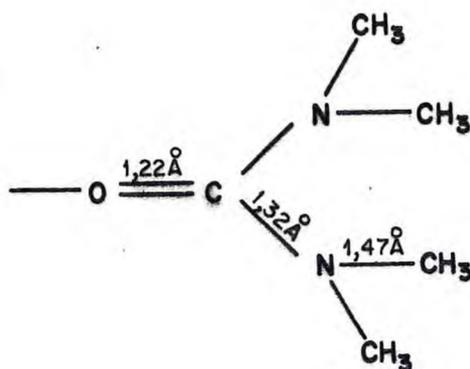
$$\text{Eu: } (0,0,0); (0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}); (\frac{1}{2},\frac{1}{2},0); (\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$$

$$\text{As: } (\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}); (\frac{1}{2},0,0); (0,\frac{1}{2},0); (0,0,\frac{1}{2})$$

$$\text{As: } (\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}); (\frac{1}{3},\frac{3}{3},\frac{3}{3}); (\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}); (\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4})$$

$$\text{As: } (\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}); (\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}); (\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}); (\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$$

Tanto o európio quanto o arsênio apresentam coordenação cristalograficamente octaédrica. A distância Eu-O é aproximadamente  $2,25\text{\AA}$ , e tanto o oxigênio quanto o carbono da carbonila ocupam posições do tipo  $(x,0,0)$ , isto sobre um eixo de ordem 2. Um movimento térmico aparentemente alto para os átomos de fluor indica que os íons  $\text{AsF}_6^-$  são altamente desordenados. Foram propostas as seguintes distâncias para as ligações no complexo de európio.



## 5 - CONCLUSÃO GERAL

Os compostos em estudo possuem todos a mesma formulação  $[\text{Ln}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$  e coordenam-se ao ligante através do oxigênio da carbonila.

Os espectros de emissão fluorescente para o composto de európio, indicou a existência de um sítio de simetria  $O_h$  em torno do átomo central, e permitiu o cálculo dos parâmetros de campo cristalino  $B_0^4$  e  $B_4^4$ , cujos valores encontrados são  $995,4\text{cm}^{-1}$  e  $596,0\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

A tetrametilurêia causa pouco desdobramento nos níveis de energia da configuração  $4f^n$  e poucas linhas puderam ser observadas. A separação de  $158\text{cm}^{-1}$  entre os subníveis  ${}^7F_2$  é também muito pequena quando comparada com valores observados em outros compostos<sup>19,112,117</sup>.

Conclui-se também que o ânion hexafluoroarsenato ( $\text{AsF}_6^-$ ) deve ser considerado como um dos que apresenta menor capacidade coordenante, pouco interferindo na esfera de coordenação como mostram os resultados obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas. Apresentam também menor facilidade de decomposição térmica em comparação a compostos semelhantes com ânion  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{PF}_6^-$ .

## 6 - RESUMO

Foram preparados, no estado sólido, compostos hexa coordenados de hexafluoroarsenato de lantanídeo e ítrio com a tetrametiluréia. Eles apresentaram fórmula geral  $\text{Ln}(\text{TMU})_6(\text{AsF}_6)_3$ , onde Ln = La - Lu e Y.

A formulação proposta foi confirmada através dos resultados das análises químicas elementares, medidas de condutância e dados espectroscópicos. Os compostos apresentaram-se com aspecto cristalino, anidros e não-higroscópicos.

Medidas de condutância molar em nitrometano indicam um comportamento de eletrólito 1:3, evidenciando que o íon hexafluoroarsenato não está coordenado.

Estudos vibracionais na região do infravermelho evidenciam a coordenação da TMU através do oxigênio da carbonila e a não-coordenação do ânion hexafluoroarsenato.

Os espectros de fluorescência do composto de európio em baixa temperatura indicam micro-simetria  $O_h$  como a mais provável para o íon európio trivalente.

A partir desta simetria, foram calculados os parâmetros de campo cristalino,  $B_0^4$  e  $B_4^4$ ; obtendo-se os valores  $995,4\text{cm}^{-1}$  e  $596,0\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Estudos por difração de raio-X indicam uma simetria octaédrica em torno dos átomos de európio e de arsênio.

Através dos dados da análise térmica foi observado que as temperaturas de decomposição inicial para estes compostos são relativamente altas quando comparadas com compostos semelhantes encontrados na literatura<sup>118</sup>.

## ABSTRACT

*Hexacoordinated compounds of hexafluoroarsenate of lanthanide and yttrium with tetramethylurea (TMU) were prepared in the solid state and presented the general formula  $[\text{Ln}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$  where Ln = La - Lu and Y.*

The formularization was proposed on bases of the results of elemental chemical analysis conductance measurements and spectral data. All the compounds were found to be anhydrous, non hygroscopic and crystalline in aspect.

Molar conductance measurements in nitromethane indicated a electrolyte behavior of 1:3 and consequently the non-coordination of the hexafluoroarsenate ion.

Vibrational studies in the infrared region showed evidence of the coordination of TMU through the oxygen in the carbonyl as well as non-coordination of the hexafluoroarsenate anion.

The fluorescence spectrum of the europium compound in low temperature has indicated  $O_h$  microsymmetry as the most probable to the trivalent europium ion.

As a result of this symmetry the parameters of the crystal field,  $B_0^4$  and  $B_4^4$ , were calculated to be  $995,4\text{cm}^{-1}$  and  $596,0\text{cm}^{-1}$ , respectively studies of X-ray diffraction indicated an octahedral symmetry around both europium and arsenic ion.

Through the data of thermal analysis was observed that the initial decomposition temperature for these compounds are relatively high in comparison with similar compounds found in the literature.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> RYABCHIKOV, D.I. & TERENCEVA, E.A. C.R. Acad. Sci. URSS 51, 291 (1946),
- <sup>2</sup> CAVALCA, L.; NARDELLI, M. & COGHI, L.C. Gazz. Chim Ital, 87, 903 (1957).
- <sup>3</sup> RYABCHIKOV, D.I. & TERENCEVA, E.A. Izvest. Akad Nauk S. S.S.R., Otdel. Khim Nauk (1949) 44-55. Apud. C.A. (1949), 4969.
- <sup>4</sup> MARSH, J.K. J. Chem. Soc. 577 (1950).
- <sup>5</sup> MARSH, J.K. J. Chem. Soc. 1337 (1951).
- <sup>6</sup> MOELLER, T. & GALASYN, V. J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 259-265 (1960).
- <sup>7</sup> MOELLER, T.; GALASYN, V. & XAVIER, J. J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 259 (1960).
- <sup>8</sup> MOELLER, T. & VICENTINI, G. J. Inorg. Chem. 27, 1477-1482 (1965).
- <sup>9</sup> VICENTINI, G. & CARVALHO FILHO, E. J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2987-2992 (1966).
- <sup>10</sup> VICENTINI, G.; PERRIER, M.; PRADO, J.C. & NAJJAR, R. An. Acad. Brasil. Ciênc. 39, 149-152 (1967).
- <sup>11</sup> VICENTINI, G. & PRADO, J.C. Ciência e Cultura 19, nº 4, 687-689 (1967).
- <sup>12</sup> VICENTINI, G. & NAJJAR, R. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 571-577, 1970.
- <sup>13</sup> CARO, P.; FAUCHER, M.; SAVY, M. & PANKOWSKA, H. J. Chem. Phys., 68(3), 1045 (1978).
- <sup>14</sup> PORCHER, P. & CARO, P. J. Chem. Phys. 65(1), 89, (1976).

- 15 GAMA, A.A.S.; SÁ, F.G.; PORCHER, P. & CARO, P. J. Phys. Chem. Solids 42, 701, 1981.
- 16 HOLSA, J.; PORCHER, P.; NIINISTO, L. & CARO, P. C.R. Acad. Sc. Paris, t. 290 Ser. C 201 (1980).
- 17 SERRA, O.A.; THOMPSON, L.C.; KONINGSTEIN, J.A. Chem. Phys. Letters, 46(2), 253 (1977).
- 18 MELO, S.M. Parâmetros de Campo Cristalino dos Percloratos Lantanídicos com a Hexametilfosforamida. Tese de Doutorado, USP, 1978.
- 19 MORAES, M. Trimetilfosfinóxido um ligante que se coordena octaedricamente aos lantanídios (III). Dissertação de Mestrado, USP, 1980.
- 20 LUTTRINGHAUS, A.; & DIRKSEN, H.W. Angew. Chem. Internat. Edit. 3(4) 260 (1964).
- 21 BEGUN, C. & GAUMAN, T. Helv. Chem. Acta. 41, 1971 (1958).
- 22 LUMBROSO, H. & BERTIN, M.D. Bull. Soc. Chim. 5, 1734 (1970).
- 23 IVONKOVA, Z.V.; ASTAKHOVA, L.I.; GLUSHKOVA, V.P. Kristallografiya 5, 547 (1960).
- 24 VILKOV, L.V.; AKISHIN, P.A. & LITOVITSEVA I.N. J. Struct. Chem. 7, 1 (1966).
- 25 COOK, D. Can J. Chem. 39, 31 (1961).
- 26 MIDDGAUGH, L.R.; DRAGO, S.R. & NIEDZIELSKI, J.R. J. Amer. Chem. Soc. 86 388 (1964).
- 27 MUETTERTIES, E.L. J. Amer. Chem. Soc. 82, 1082 (1960).
- 28 ZACKRISSON, M. Act. Chem. Scand. 15, 8, 1784 (1961).
- 29 AGGARWAL, R.C. & SINGH, P.O. J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 2185 (1964).
- 30 AGGARWAL, R.C. & SINGH, P.P. J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2597 (1965).
- 31 BEALTIE, R.J. & MILNE, M. J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 664 (1968).

- 32 PHILIP, J.; MULLINS, M.A. & CURRAN, C. *Inorg. Chem.* 7, 9, 1895 (1968).
- 33 AGGARWAL, R.C. & SINGH, P.P. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, 1651 (1966).
- 34 PAUL, R.C.; MAKHNI, S.H.; SINGH, P. & CHADHA, S.L. *Zeits. Anorg. Altgem. Chem.* 377, 2, 113 (1970).
- 35 SCHAFER, M.; & CURRAN, C. *Inorg. Chem.* 5, 2, 265 (1966).
- 36 PAUL, R.C. & CHADHA, S.L. *J. Chem.* 9, 175 (1971) Apud. *Chem. Abstr.* 74 119496j (1971).
- 37 DYER, S.D. & RAGSDALE, O.R. *J. Phys. Chem.* 71, 7, 2309 (1967).
- 38 PREEZ du, J.G.H. & SADIE, F.G. *Inorg. Chim. Acta* 1:1, 202 (1967).
- 39 KUSKA, H.A. & YANG, P.H. *Inorg. Chem.* 13, 5, 1090 (1974).
- 40 COETZER, B. *J. Acta Cryst (B)* 26, 872 (1970).
- 41 MIMOUN, H.; ROCH, J.S. & SAJUS, L. *Bull. Soc. Chim. France* 5, 1481 (1969).
- 42 RIGEL, C. *Z. Chem.* 9, 461 (1969). Apud. *Chem. Abstr.* 72 62384y (1970).
- 43 KING, T.M. Tese Ph.D. Universidade de Tennessee Knoxville (1967), apud *Chem. Abstr.* 67, 121884h (1967).
- 44 RAO, C.N.R.; CHATURVEDI, & GOSAVI, R.K. *J. Mol. Spectry* 28, 526 (1968).
- 45 PAUL, C.R.; SINGH, P.; MAKHNI, H.S. & CHADHA, S.L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 3695 (1970).
- 46 DIC, H. *Inor. Chim. Acta*, 7, 397 (1973).
- 47 LOZANO, P.; AIROLDI, C. *Reunião Anual da SBPC (32) 1980*, p. 362.
- 48 SEMINARA, A.; MUSEMECI, A. & CONDORELLI, G. *An. Chim., (Roma)* 59, 978 (1969).
- 49 PERRIER, M.; NAJJAR, R. & VICENTINI, G. *An. Acad. brasil. Ciênc.* 42(3) (1970).

- 50 GIESBRECHT, E. & KAWASHITA, M. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 32, 2461 (1970).
- 51 KAWASHITA, M. Compostos de adição entre percloratos de elementos lantanídeos e a tetrametilurêia (TMU). Tese de Doutorado, USP, 1972.
- 52 PERRIER, M. & VICENTINI, G. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 33, 2497 (1971).
- 53 PERRIER, M. & VICENTINI, G. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 35, 555 (1973).
- 54 MATOS, J.E.X. Compostos de adição entre Brometos de Ítrio e a 1,1,3,3,-tetrametilurêia (TMU). Tese de Doutorado, USP, 1975.
- 55 KUYA, M.K.; MELO, S.M. & SERRA, O.A. *An. Acad. brasil. Ciênc.* 51(2) (1979).
- 56 KUYA, M.K. & O.A. SERRA. *J. Coord. Chem.* 10, 13 (1980).
- 57 VICENTINI, G. & ZINNER. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42, 1510, (1980).
- 58 MARIGNAC, M.C. *Ann. Chim. Phys.* [4] 10:371 (1867).
- 59 WOOLF, A.A. & EMELÉUS, H.J. *J. Chem. Soc.* 1050 (1950).
- 60 COX, B. J. *Chem. Soc.* 876 (1956).
- 61 KEMMITT, R.D.W.; RUSSELL, D.R. & SHARP, D.W.A. *J. Chem. Soc.* 4408 (1963).
- 62 PITTS, J.J. KONGPRICHA, S. & JACHE, W.A. *Inorg. Chem.* 4, 2, 257 (1965).
- 63 SCHMEISSER, M. & LANG R. *Angew. Chem.* 67, 156 (1955).
- 64 AYSLEY, E.E. & SAMPATH, S. *J. Chem. Soc.* 3099 (1959).
- 65 HELMHOLZ, L. & ROGERS, T.M. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1537 (1940).
- 66 GILLESPIE, R.J.; KENT, J.P. & SAWYER, J.F. *Inorg. Chem.* 20, 3784 (1981).
- 67 GILLESPIE, R.J.; KENT, J.P.; SAWYER, J.F.; SLIM, R.D. & TYRER, J.D. *Inorg. Chem.* 20, 3799 (1981).

- 68 MELO, S.M.; JATAHY, L.M.C. & ALBUQUERQUE, V.L.M. Comunicação - 1ª Encontro Regional de Química, São Carlos, SP, 1979.
- 69 BOLDRINI, P.; BROWN, I.O.; GILLESPIE, R.J. IRELAND, P.R.; LUK, W.; SLIM, D.R. & VEKRIS, J.E. Inorg. Chem. 15, 4 765 (1976).
- 70 MORRISON, M.R. & THOMPSON, R.C. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 12, 937 (1976).
- 71 MORRISON, M.R. & THOMPSON, R.C. Can. J. Chem. 56, 985 (1978).
- 72 DESS, M.H. & PARRY, R.W. J. Amer. Chem. Soc. 79, 1589 (1957).
- 73 PEARSON, G.R. & BASOLO, F. J. Amer. Chem. Soc. 78, 4878 (1956).
- 74 ATKINSON, G. & HALLADA, J.C. J. Phys. Chem. 64, 10, 1487 (1960).
- 75 POUCHERT, J.C. The aldrich library of infrared spectra. Second Edition, pg. 422F, ano 1975.
- 76 BARKER, J.B. & CARUSO, A.J. J. Amer. Chem. Soc. 93, 6, 1341 (1971).
- 77 SPELL, H.L. & LAANE, J. J. Spect Acta, Parte A, 28, 295 (1972).
- 78 CHRISTE, O.K. & PAVLATH, A.E. Z Anor. Allge Chem. Band 335, 211, 1965.
- 79 NAKAMOTO, K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Willey & Sons Inc. New York, London, 2ª ed. (1970) pg. 120-123.
- 80 FERRARO, J.R. Low - Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds. Plenum Presc. New York, 1971.
- 81 BEGUN, G.M. & RUTENBERG, A.C. Inorg. Chem. 6, 12, 2212 (1967).

- 82 FLASCHKA, H.A. EDTA - titrations. an Introduction to theory and Practice pergamon Press. 2<sup>a</sup> ed., 1967.
- 83 STEYERMARK, A.L.; ALBER H.K.; ALUISE, V.A.; HUFFMAN, E. E.D., HUCK, J.A.; MORAN, J.J. & WILLITS, C.O. Anal. Chem. 23 523 (1951).
- 84 KOLTHOFF, I.M. & SANDELL, E.B. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. 3<sup>a</sup> ed., Ed. Collier - Macmillan Student Editions, 1967.
- 85 GEARY, W.J. Coord., Chem. Rev. 7 81-122 (1971).
- 86 COTTON, F.A. Chemical Application of Group Theory Wiley Interscience, 2<sup>a</sup> ed., New York, 1971.
- 87 RAMIAH, K.V. & MURTHY, M.R.K. Curr. Sci, 41, 18, 672 (1972).
- 88 PENLAND, R.B.; MIZUSHIMA, S.; CURRAN, C. & QUAGLIANO, I.V. J. Amer. Chem. Soc. 79, 1575 (1957).
- 89 ROHATGI, K.K. & GUPTA, S.K.S. J. Inor. Nucl. Chem. 32, 2247 (1970).
- 90 VLECK, V.H.J. & CROSS, C.P. J. Chem. Phys. 1, 357 (1933).
- 91 FERRARO, J.R. & WALKER, A. J. Chem. Phys. 42, 4, 1273 (1965).
- 92 THOMPSON, L.C. - Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths. Vol. 2, Amsterdam North-Holland Publishing Company (1979).
- 93 KARRAKER, D.G. J. Chem. Educ. 47, 424-430 (1970).
- 94 DIEKE, G.H. - Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Interscience Publishers, New York (1968).
- 95 BLASSE, G. Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths. Vol. 4, Amsterdam North-Holland Publishing Company (1979).
- 96 LEVER, A.B.P. - Inorganic electronic spectroscopy. Elsevier Publishing Company, Toronto (1968).

- 97 PEACOCK, R.D. - Struct Bonding 22, 83-122 (1975).
- 98 JUDD, B.R. Phys. Rev. 127, 750-761 (1962).
- 99 OFELT, G.S. J. Chem. Phys. 37, 511-520 (1962).
- 100 SINHA, S.P. - Europium. Springer-Verlag, New York Inc, 1967.
- 101 WHAN, R.E. & CROSBY, G.A. J. Mal. Spectrosc. 8, 315, (1962).
- 102 SERRA, O.A. - Algumas informações estruturais de compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  através do estudo de espectros de fluorescência. Tese de Livre Docência, USP, (1976).
- 103 KREHER, K. & BUTTER, E. Z. Phys. Chem. 242, 184 (1969).
- 104 FOSBERG, J.H. Coord. Chem. Rev. 10, 195 (1973).
- 105 SINHĀ, A.P.B. Spectroscopy in Inorganic Chemistry. Vol. 2, Academic Press, Inc, New York-London (1971).
- 106 WYBOURNE, B.G. Spectroscopic Properties of rare earths. Ed. Interscience, New York-London (1965).
- 107 CARO, P - Structure eletrônica dos elementos de transição - l'atome dans le cristal. Press Universitaires de France (1976).
- 108 ROTTENBERG, M.B.R.; METROPOLIS, M. & WOOTON Ir, J.K. The 3-j and 6-j symbols, M.I.T. Press, Cambridge, Mars., 1959.
- 109 LANDOLDT-BORSTEIN. Numerical Tables for 3j-, 6j-, 9j - Symbols F - and T-coefficients, Springer-Verlag, Berlin, 1868.
- 110 NIELSON, C.W. & KOSTER, G.F. Spectroscopic coefficients for  $p^n$ ,  $d^n$  and  $f^n$  configurations - M.I.T. Press, Cambridge, Mars, (1964).
- 111 PRATHER, J.L. Atomic energy levels, N.B.S. Monography nº 19 (1967).
- 112 SERRA, O.A. & THOMPSON, L.C. Inorg. Chem. 15, 3, 504, (1976).

- 113 SHAZER, DE, L.G. & DIEKE, G.H. J. Chem. Phys, 38, 9, 2190 (1963).
- 114 MANDEL, G.; BAUMAN, R.P. & BANKS, E. J. Chem. Phys. 33, 1, 192 (1960).
- 115 WEBER, J.J. Phys. Rev. 171, 2 283 (1968).
- 116 PORCHER, P. & CARO, P. Journal of Luminescence 21, 207 (1980).
- 117 BUTTER, E. & SEIFERT, W. Z. Anorg. Algg. Chem. 380 (1971).
- 118 SONE, K.; NAGASE, K.; KUYA, M.K. & GIESBRECHT, T. Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 449, (1982).