

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO ENTRE OS HEXAFLUOROARSENATOS DE TERRAS  
RARAS E O DIFENILSULFÓXIDO

ALEXANDRE DE SOUSA SILVEIRA

---

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 - 1983

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.

---

Alexandre de Sousa Silveira

Dissertação Aprovada em: 07 de outubro de 1983

---

Dr. Sérgio Maia Melo  
Orientador da Dissertação

---

Dr. Antônio Carlos Massabni

---

Dr. Luis Sérgio Pontes Braga

Aos meus pais, por todo apoio.

À Suely e Iara, com todo  
carinho, dedico o esforço  
desprendido para execução  
deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sêrgio Maia Melo, orientador dessa Dissertação, pe la amizade, incentivo e orientação segura no desenvolvimento deste trabalho.

À Fundação Uniyersidade Federal do Acre, pela oportunade oferecida.

Aos professores do Curso de Mestrado pela paciência, a tenção e dedicação ao me proporcionar o conhecimento necessário.

À CAPES, pela bolsa concedida.

À Coordenação do Curso de Mestrado, pela ajuda financeira.

À todos os amigos que sinceramente me incentivaram desde o início para realização deste trabalho.

À todos os professores desta Universidade que de alguma forma contribuïram positivamente para minha formação acadêmica.

## SUMÁRIO

	<u>Páginas</u>
<u>LISTA DE ABREVIATURAS</u> .....	v
<u>LISTA DE FIGURAS</u> .....	vi
<u>LISTA DE TABELAS</u> .....	x
<u>RESUMO</u> .....	xii
<u>ABSTRACT</u> .....	xiii
1. <u>INTRODUÇÃO</u> .....	1
2. <u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u> .....	3
2.1 - <u>Desenvolvimento da Química de Coordenação do</u> <u>DPSO</u> .....	3
2.2 - <u>Estrutura e Principais Propriedades do DPSO</u> ...	7
2.3 - <u>A Natureza da Ligação Enxofre-Oxigênio</u> .....	9
2.4 - <u>Características da Ligação Metal-Ligante em Com</u> <u>plexos com DPSO</u> .....	12
2.5 - <u>O Íon <math>\text{AsF}_6^-</math>, Principais Compostos e suas Proprie</u> <u>dades</u> .....	18
2.6 - <u>Estrutura e Algumas Aplicações dos Sais do Ânion</u> <u><math>\text{AsF}_6^-</math></u> .....	23
3. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u> .....	26
3.1 - <u>Reagentes Utilizados</u> .....	26
3.1.1. <u>Difenilsulfóxido (DPSO)</u> .....	26
3.1.2. <u>Óxidos de Terras Raras</u> .....	26
3.1.3. <u>Hexafluoroarsenato de Potássio (<math>\text{KAsF}_6</math>)</u> .....	26

3.1.4. Solventes .....	27
3.2. <u>Aparelhagem e Técnica Experimental</u> .....	28
3.2.1. Medidas de Condutância .....	28
3.2.2. Titulações Potenciométricas .....	28
3.2.3. Espectros de Absorção na Região do Infraverme lho (IV) .....	29
3.2.4. Espectros de Absorção na Região do Visível ...	29
3.2.5. Espectros de RNM( <sup>1</sup> H) .....	29
3.2.6. Espectros de Emissão .....	30
3.2.7. Curvas Termogravimétricas (TG) .....	30
3.3 - <u>Métodos de Preparação</u> .....	30
3.3.1. Preparação dos Percloratos de Terras Raras ...	30
3.3.2. Preparação dos Hexafluoroarsenatos de Terras Raras .....	31
3.3.3. Síntese dos Compostos de Adição .....	31
3.4 - <u>Procedimentos Analíticos</u> .....	32
3.4.1. Determinação dos metais de Terras Raras .....	32
3.4.2. Determinação de Sulfóxido .....	32
3.4.3. Determinação do ânion AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup> nos Complexos .....	33
4. <u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u> .....	35
4.1 - <u>Complexos Isolados</u> .....	35
4.2 - <u>Testes de Solubilidade</u> .....	38
4.3 - <u>Medidas de Condutância Molar</u> .....	39
4.4 - <u>Estudos Espectrais na Região do Infravermelho</u> <u>(IV)</u> .....	42
4.4.1. Introdução .....	42

4.4.2. Principais Absorções do DPSO na Região do IV .....	43
4.4.3. Íon Hexafluoroarsenato, $(AsF_6^-)$ .....	51
4.4.4. Análise dos Espectros dos Complexos na Região 4000- 200 $cm^{-1}$ .....	53
4.4.5. O Estiramento "S-O" em complexos Envolvendo o Sal $Ln(AsF_6)_3 \cdot xH_2O$ ; Ln = lantanídeos .....	67
4.4.6. A Ligação metal-oxigênio nos Complexos de DPSO com íons Ln(III) .....	72
4.5 - <u>Espectros de Ressonância Nuclear Magnética (<math>^1H</math>)</u> ...	76
4.6 - <u>Características Espectroscópicas dos Íons de Terras Raras</u> .....	77
4.6.1. Introdução .....	77
4.6.2. Fluorescência do $ Eu(DPSO)_7  (AsF_6)_3$ .....	87
4.6.3. Espectro de Absorção na Região do Visível do Com posto $ Nd(DPSO)_7  (AsF_6)_3$ .....	97
4.7 - <u>Curvas Termogravimétricas</u> .....	111
5. <u>CONCLUSÃO GERAL</u> .....	117
6. <u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u> .....	119

ABREVIATURAS

MPSO	.....	METILFENILSULFÓXIDO
DPSO	.....	DIFENILSULFÓXIDO
DBSO	.....	DI-n-BUTILSULFÓXIDO
DMSO	.....	DIMETILSULFÓXIDO
DPeSO	.....	DI-n-PENTILSULFÓXIDO
py	.....	PIRIDINA
Mepy	.....	METILPIRIDINA
HMPA	.....	HEXAMETILFOSFORAMIDA
TMU	.....	TETRAMETILURÉIA



## FIGURAS

	<u>Páginas</u>
2.1 - Molécula do DPSO com indicação dos ângulos e distâncias interatômicas.....	07
4.1 - Curvas da titulação potenciométrica do composto de $ \text{Er}(\text{DPSO})_7 (\text{AsF}_6)_3$ .....	36
4.2 - Espectro de absorção na região do IV do DPSO.	48
4.3 - Modos normais de vibração do ânion $\text{AsF}_6^-$ .	54
4.4 - Espectro de absorção na região do IV (Infra vermelho) do $\text{KAsF}_6$ .....	55
4.5 - Espectro de absorção na região do IV do $ \text{Sc}(\text{DPSO})_7 (\text{AsF}_6)_3$ .....	57
4.6 - Espectro de absorção na região do IV do $ \text{Y}(\text{DPSO})_7 (\text{AsF}_6)_3$ .....	58
4.7 - Espectro de absorção na região do IV do $ \text{Ce}(\text{DPSO})_7 (\text{AsF}_6)_3$ .....	59

4.8 - Espectro de absorção na região do IV do   Nd(DPSO) <sub>7</sub>  (AsF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> .....	60
4.9 - Espectro de absorção na região do IV do   Eu(DPSO) <sub>7</sub>  (AsF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> .....	61
4.10 - Espectro de absorção na região do IV do   Tm(DPSO) <sub>7</sub>  (AsF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> .....	62
4.11 - Espectro de absorção na região do IV do DMSO.	68
4.12 - Espectro de absorção na região do IV do   Eu(DMSO) <sub>7</sub>  (AsF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> .....	69
4.13 - Espectros de absorção na região do IV <u>afasta</u> do para vários compostos.....	74
4.14 - Espectro do RNM( <sup>1</sup> H) do DPSO .....	78
4.15 - RNM( <sup>1</sup> H) do   La(DPSO) <sub>7</sub>  (AsF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> .....	79
4.16 - Espectro de absorção de uma mistura de íons lantanídios na forma de percloratos e <u>solu</u> bilizados em solução aquosa.....	83

4.17 - Diagramas de níveis de energia. Transições radiativas, transições não-radiativas.....	86
4.18 - Transições observadas para o Eu(III).....	90
4.19 - Espectro de fluorescência do complexo de Eu(III).....	93
4.20 - Representação esquemática das transições observadas no espectro de fluorescência do composto de Eu(III).....	94
4.21 - Espectros de fluorescência dos compostos :   Eu(DMSO) <sub>7,5</sub>  (PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> e   Eu(DMSO) <sub>x</sub>  (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	98
4.22 - Espectros de fluorescência dos compostos :   Eu(DPSO) <sub>7</sub>  (PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> e   Eu(DPSO) <sub>7</sub>  (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	99
4.23 - Espectro do   Nd(DPSO) <sub>7</sub>  (AsF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> na região do visível e na temperatura do ambiente...	102
4.24 - Espectro do   Nd(DPSO) <sub>7</sub>  (AsF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> na região do visível e temperatura do hélio líquido.	103
4.25 - Transições observadas no espectro de absor	

ção do composto de neodímio no estado sólido e região do visível a temperatura do hélio líquido.....	105
4.26 - Espectro do $[\text{Nd}(\text{DPSO})_7(\text{AsF}_6)_3]$ em solução de acetonitrila e na região do visível.....	107
4.27 - Curvas termogravimétricas (TG) para os compostos de Ce(III) e Sc(III).....	113
4.28 - Curvas termogravimétricas (TG) para os compostos de Y(III) e Er(III).....	114

## TABELAS

	<u>Páginas</u>
4.1 - Resultados das análises de metal, sulfóxido e ânion.....	37
4.2 - Resultados das micro-análises de C,H,S,As e F, realizadas no "Centre National de la Recherche Scientifique" na França.....	38
4.3 - Algumas constantes dos solventes empregados nas medidas de condutância.....	40
4.4 - Tipos de eletrólitos com as respectivas faixas de condutâncias.....	40
4.5 - Resultados das medidas de condutância.....	41
4.6 - Principais absorções do espectro de IV do DPSO com as respectivas atribuições.....	47
4.7 - Correlação dos modos vibracionais das frequências do $KAsF_6$ .....	52
4.8 - Modos de vibração do $AsF_6^-$ e frequências....	53

4.9 - Principais bandas de absorção do ligante e dos complexos na região do IV.....	56
4.10 - Principais bandas de absorção no IV do DMSO e do complexo $[\text{Eu}(\text{DMSO})_7](\text{AsF}_6)_3$ ...	70
4.11 - Comprimentos de onda das bandas de absorção mais importantes dos íons lantanídeos com mesmo número de elétrons desemparelhados.....	82
4.12 - Valores das transições observadas no espectro do complexo de Eu(III).....	92
4.13 - Divisão dos grupos pontuais para "J" fracionário.....	100
4.14 - Valores das transições, com respectivas atribuições, para o espectro do $[\text{Nd}(\text{DPSO})_7](\text{AsF}_6)_3$ à temperatura do nitrogênio líquido.....	104
4.15 - Valores das transições, com respectivas atribuições, para o $[\text{Nd}(\text{DPSO})_7](\text{AsF}_6)_3$ à temperatura do ambiente.....	106

## RESUMO

Foram sintetizados compostos de coordenação entre os sais de hexafluoroarsenatos de terras raras e o difenilsulfóxido. Os resultados analíticos indicaram a seguinte composição geral:  $[M(DPSO)_7](AsF_6)_3$ ,  $M = Sc, Y, La - Lu$ .

Estudos vibracionais na região do infravermelho evidenciaram a coordenação do DPSO através do oxigênio do grupo sulfóxido e reafirmaram as características não-coordenantes do ânion  $AsF_6^-$ .

O espectro de fluorescência à temperatura do  $N_2$  líquido do composto de Eu(III) indicou micro-simetria  $C_{3v}$  como a mais provável para o íon central.

Os espectros de absorção na região do visível para o composto de Nd(III) indicaram simetrias não-cúbicas para o íon central e o caráter pouco covalente da ligação metal-oxigênio, com valor de  $\beta$  próximo a unidade.

Através das curvas TG observamos que o intervalo de composição inicial para estes compostos são relativamente altos e que todos apresentam aproximadamente a mesma estabilidade.

Foram desenvolvidas algumas discussões a respeito da influência do ânion  $AsF_6^-$  como espécie estabilizadora do cátion-complexo em compostos de coordenação com íons de terras raras.

## ABSTRACT

Coordination compounds were synthesized from salts of rare earth hexafluoroarsenates and diphenylsulfoxide. Analytical results indicated the general formulation  $[M(DPSO)_7] [AsF_6]_3$ ,  $M = Sc, Y, La - Lu$  for these complexes.

Vibrational studies in the infrared region showed that the DPSO coordination is through the oxygen of the sulfoxide group and confirmed the non-coordination of the  $AsF_6^-$  anion.

Fluorescence spectra of the Eu(III) compound at the temperature of liquid  $N_2$  indicated microsymmetry  $C_{3v}$  as the most probable for the central ion.

Absorption spectra in the visible region for the Nd(III) compound revealed non cubic symmetry for the central ion and the small covalent character of the metal oxygen bond with a  $\beta$  value near to one.

By means of the TG curves we observed that the range of initial decomposition for these compounds is relatively high and that all have approximately the same stability.

The influence of anion  $AsF_6^-$  as stabilizing specie of the complex cation on coordination compounds with rare earth ions was discussed.



## 1 - INTRODUÇÃO

A síntese de compostos de coordenação envolvendo íons de terras raras começou a ser desenvolvida de modo intensivo nos últimos vinte anos. No entanto, apesar do grande número de trabalhos publicados, ainda não foi possível a formulação de uma teoria que fundamentasse o comportamento desses compostos, sobretudo no que se refere aos aspectos estruturais.

Hoje são conhecidos vários compostos orgânicos contendo funções tais como: fosforila, sulfinila, carbonila e outras, os quais apresentam a propriedade de se coordenarem aos íons de terras raras, produzindo espécies complexas que podem ser precipitadas ao interagirem com ânions tais como  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ , etc. Estas espécies após caracterizadas, apresentam propriedades físicas e químicas que as identificam como únicas. O estudo destas propriedades permitirão um maior conhecimento da química de coordenação em geral, trazendo luz no sentido de formularmos uma base científica mais sólida a respeito da natureza das ligações químicas existentes nos complexos.

Nesta dissertação nos propomos a dar continuidade às contribuições até hoje realizadas, elaborando inicialmente um estudo sistemático a respeito do comportamento do DPSO (difenilsulfóxido) no que se refere à sua capacidade de coordenação frente aos íons metálicos em geral. Em seguida as discussões serão direcionadas para uma análise mais direta a respeito da interação deste ligante com os hexafluoroarsenatos de terras raras. Abordagens

sobre as caracterizações espectroscópicas serão implementadas neste trabalho objetivando esclarecer aspectos interessantes desta coordenação, podendo seus resultados contribuírem para o estudo dos aspectos estruturais dos compostos de coordenação formados por íons de terras raras e sulfóxidos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Desenvolvimento da Química de Coordenação do DPSO:

A química de coordenação dos sulfóxidos, com fórmula geral  $R_2SO$  (R = alquil ou aril), começou a ser investigada no início do século, quando alguns compostos de adição foram isolados. Inicialmente PICKARD e KENYON<sup>1</sup> isolaram o composto de coordenação entre iodeto de cádmio e o DPSO,  $CdI_2 \cdot 2DPSO$ , enquanto HOFMANN e OTT<sup>2</sup> obtiveram o  $FeCl_3 \cdot (MPSO)$  e outros análogos com DBSO e DPSO. Apesar destes trabalhos pioneiros, somente cinquenta anos mais tarde vários grupos começaram de forma simultânea a estudar, extensivamente, a ação dos sulfóxidos como moléculas coordenantes a íons metálicos.

Um dos principais fatores, que explicam esta repentina redescoberta, é a aparente semelhança entre os grupos sulfóxido e fosfinóxido, já que este último era bastante conhecido por sua extraordinária facilidade em formar compostos com ácidos de Lewis e íons metálicos, além do fato de, alguns fosfinóxidos, agirem como excelentes agentes extratores, sozinhos ou sinergisticamente, com fosfatos trialquílicos de íons de metais pesados<sup>3</sup>.

O DMSO, devido a sua utilização crescente como solvente e reagente em sistemas orgânicos e inorgânicos e por suas aplicações biológicas, foi preferivelmente mais utilizado que outros sulfóxidos, a exemplo do DPSO que é sólido na temperatura ambiental, propriedade esta que reduz bastante sua aplicação.

Em 1959, observamos o ressurgimento de novos traba

lhos envolvendo o DPSO como ligante. Assim o  $SbCl_5 \cdot DPSO$  foi isolado por LINDQUIST<sup>4</sup> e posteriormente caracterizado com relação a aspectos estruturais<sup>5</sup>. Logo em seguida foram obtidos complexos com haletos dos grupos III, (IV)<sup>6</sup> e de vários metais de transição<sup>7,8,9</sup> com ânions tais como:  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $SbCl_6^-$ ,  $B\emptyset_4^-$ , etc.. Os estudos de infravermelho evidenciaram, invariavelmente, ligação pelo átomo de oxigênio do ligante, até que surgiram complexos de cádmio e paládio<sup>9</sup> onde esta ligação ocorria pelo enxofre do DPSO, repetindo o mesmo comportamento, explicado por COTTON e FRANCIS<sup>3</sup>, em complexos com DMSO. Este fato foi alvo de inúmeras investigações, concluindo-se que os sulfóxidos, têm comumente, uma grande tendência a coordenar pelo oxigênio, excetuando-se aqueles que envolvem íons metálicos aceptores com características pronunciadas de ácidos moles tais como: Rh(II), Pd(II), Cd(II), Pt(II) e Hg(II).

A obtenção de complexos, envolvendo sais de lantanídeos e actinídeos com DPSO, foi objeto de estudos mais recentes. Assim, em 1968, RAMALINGAM e SOUNDARARAJAN<sup>10</sup> publicaram a síntese de nove percloratos de lantanídeos com composição geral  $[Ln(DPSO)_6](ClO_4)_3$  onde (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb e Y). Os espectros de infravermelho indicaram coordenação através do átomo de oxigênio do ligante e a retenção de simetria "Td" do grupo perclorato. As medidas de condutância molar e os estudos crioscópicos sugeriram um número de coordenação seis para os íons metálicos e que o DMSO é um doador melhor que o DPSO.

Posteriormente SERRA e THOMPSON<sup>11</sup> na tentativa de isolar o complexo  $[Eu(DPSO)_6](ClO_4)_3$  com o objetivo de realizar estudos

espectroscópicos, não conseguiram reproduzir a formulação anteriormente proposta, porém obtiveram complexos com sete moléculas de DPSO coordenadas, ou seja,  $[\text{Ln}(\text{DPSO})_7(\text{ClO}_4)_3]$ , ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$ ) e  $[\text{Eu}(\text{DPSO})_7](\text{PF}_6)_3$ .

O último trabalho envolvendo o DPSO com lantanídeos foi publicado por KOPPIKAR e SOUNDARARAJAN<sup>12</sup> que comunicaram a síntese de complexos com iodetos de terras raras e DPSO. Foram obtidos e analisados os espectros na região do infravermelho, determinado o peso molecular e valores de condutância molar dos complexos  $\text{LnI}_3 \cdot 6\text{DPSO}$ , ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Er}$  e  $\text{Y}$ ). As medidas de condutância em acetonitrilo e acetona indicaram um comportamento eletrolítico 1:1 e, portanto, coordenação de oito moléculas coordenadas aos íons metálicos. Porém em dimetilformamida e DMSO, os resultados indicaram eletrólitos 1:3.

Finalmente duas publicações mais recentes envolvendo complexos com DPSO são destacadas. A primeira, publicada por KUTEC e colaboradores<sup>13</sup> em 1978, comunica o isolamento de compostos de escândio com composição  $[\text{ScL}_6]\text{X}_3$ , ( $\text{L} = \text{DPSO}$  e  $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-$ ). Todos evidenciaram coordenação pelo oxigênio e comportamento de eletrólitos 1:3, com exceção do  $[\text{Sc}(\text{DPSO})_4\text{Br}_2]\text{Br}$ . Foram ainda realizados estudos por difração de raio-X e análise térmica diferencial. A segunda envolve a síntese de complexos entre sais de ródio e vários sulfóxidos<sup>14</sup>. Nestes, a ligação ocorreu através do enxofre, incluindo-se aí o complexo  $[\text{RhCl}(\text{DPSO})_2]_2$ , confirmando o caráter de ácido mole do íon metálico central. A natureza da ligação ródio-enxofre foi discutida, especialmente em termos da contribuição "retro-ligação- $\pi$ " metal-enxofre.

A química de coordenação dos sulfóxidos em geral experimentou acentuado desenvolvimento nos últimos anos, sendo alvo de vários trabalhos de revisão. REYNOLDS<sup>15</sup> publicou um trabalho bastante completo sobre a química do DMSO, discutindo aspectos diversos de suas propriedades físico químicas. JOHNSON e CHARP<sup>16</sup> compilaram 299 resumos de trabalhos envolvendo sulfóxidos publicados no período 1961-1966, onde são desenvolvidas discussões interessantes relativas a reações orgânicas e inorgânicas, propriedades físico-químicas, pontes de hidrogênio, complexos obtidos, etc., GOPALAKRISHNAN e PATEL<sup>17</sup> publicaram em 1968 uma revisão sobre a química de coordenação dos sulfóxidos. Nesta revisão os aspectos relativos à ligação metal-ligante, métodos de obtenção e estrutura são abordados genericamente, buscando a partir dos trabalhos desenvolvidos até 1968 obter conclusões sobre o comportamento da química de coordenação do grupo "S-O".

Nos últimos anos, publicações importantes, tratando de estudos detalhados sobre estrutura e comportamento químico dos vários complexos, desenvolvidos por meio de técnicas de: raio-X, espectroscopia eletrônica, espectroscopia vibracional e susceptibilidade magnética, têm contribuído para um conhecimento mais profundo da química de coordenação de compostos envolvendo sulfóxidos.

A seguir, no desenvolvimento da revisão bibliográfica, comentaremos alguns aspectos relacionados com estes compostos, procurando tornar evidente aqueles mais ligados ao DMSO.

## 2.2 - Estrutura e Principais Propriedades do DPSO.

Os estudos sobre a estrutura cristalina do DPSO, realizados por ABRAHNS<sup>19</sup>, confirmaram as conclusões preliminares de HARRISON<sup>18</sup> e colaboradores que, após efetuar a resolução ótica de sulfóxidos do tipo  $R_1SOR_2$ ,  $R_1 \neq R_2$ , proclamaram o caráter não coplanar das ligações do átomo de enxofre do grupo sulfóxido.

A figura 2.1, abaixo, apresenta as distâncias interatômicas e angulares determinadas por ABRAHNS<sup>19</sup>:

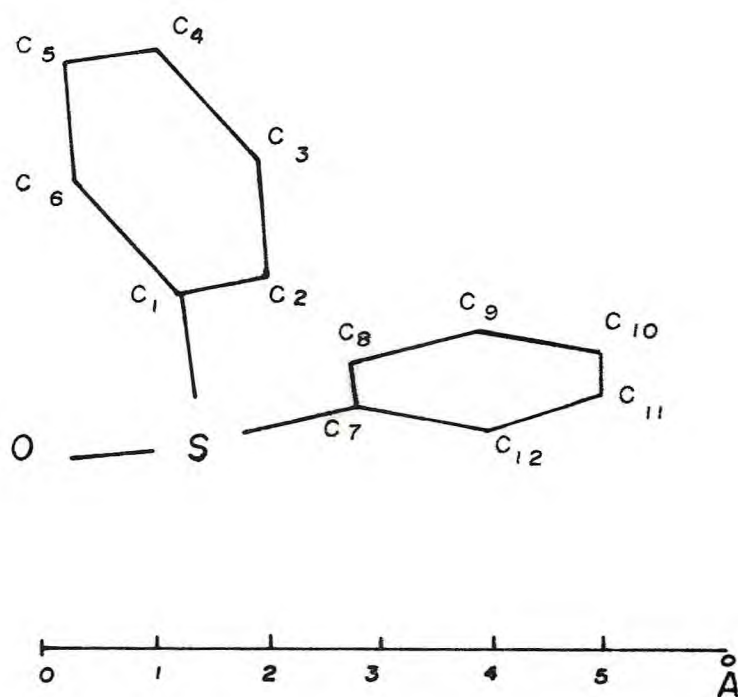


Fig. 2.1 - Molécula do DPSO com indicação dos ângulos e distâncias interatômicas.

<u>Ligação</u>	<u>Ângulo</u>	<u>Ligação</u>	<u>Distância</u>
C <sub>1</sub> -S-O	106°9'	S-O	1,47 <sup>0</sup> Å
C <sub>7</sub> -S-O	106°11'	S-C <sub>1</sub>	1,75 <sup>0</sup> Å
C <sub>1</sub> -S-C <sub>7</sub>	97°19'	S-C <sub>7</sub>	1,76 <sup>0</sup> Å
S-C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	119°24'	C-C	1,40 <sup>0</sup> Å
S-C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	119°53'		
S-C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	120°2'		
S-C <sub>7</sub> -C <sub>12</sub>	118°27'		

Os sulfóxidos são conhecidos desde o século passado<sup>20</sup> e as reações para sintetizá-los têm sido alvo de consideráveis estudos, sendo hoje conhecidos vários métodos. Porém a síntese mais utilizada é aquela a partir da reação do cloreto de tionila com benzeno seco, em presença do cloreto de alumínio anidro. O produto é, então, recristalizado, sucessivamente, em éter de petróleo e secado até peso constante. A seguir fornecemos algumas constantes físico-químicas:

Peso molecular = 202,28g

Ponto de fusão = 70,5°C

Ponto de ebulição = 340°C (com leve decomposição) ou 114-116°C a 0,02 mm

Rotação ótica específica:  $\lambda^{\text{álcool etílico}} = 233$

Solubilidade = etanol, éter, benzeno, ácido acético. Insolubilidade em éter de petróleo.

Momento dipolar = 4,02D

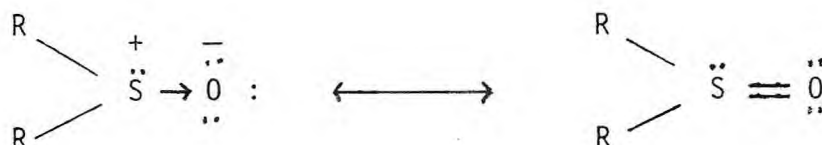


Segundo o trabalho publicado por WITMAN<sup>21</sup>, o DPSO e seus derivados possuem ação fungicida. FREDERICK<sup>22</sup> desenvolveu uma experiência na qual soluções de DPSO foram injetadas em ratos com tumores e concluiu que o mesmo retardava o desenvolvimento destes tumores. Porém os ratos morriam devido à toxicidade do DPSO.

Alguns trabalhos reportam-se à utilização do DPSO para extrair metais a partir de soluções ácidas<sup>23,24</sup>, porém seu emprego é mais restrito. O DMSO é mais utilizado devido as suas propriedades físico-químicas.

### 2.3 - A Natureza da Ligação Enxofre-Oxigênio.

A natureza da ligação enxofre-oxigênio ainda não foi completamente elucidada. Existe uma indefinição sobre qual a estrutura que mais contribui para o híbrido, se o caráter covalente ou se o caráter semipolar, conforme as representações abaixo:



O comprimento da ligação enxofre-oxigênio no DPSO é um pouco superior ao observado em muitas sulfonas, confirmando que a mesma é fraca. A distância da ligação covalente simples S-O, medida empiricamente por SCHOMAKER e STEVENSON<sup>25</sup>, é de 1,69Å. O comprimento da ligação S-O no íon  $|(\text{CH}_3)_3\text{SO}|^+$  é de 1,45Å<sup>26</sup>. Estas

informações foram interpretadas e concluiu-se que o aumento da eletroafinidade do átomo de enxofre baixaria a energia dos orbitais 3d e, conseqüentemente, um aumento da superposição da ligação  $\pi(2p-3d)$ . Observa-se que no DMSO este comprimento é de 1,531<sup>0</sup>Å; confirmando que os radicais fenila do DPSO agem como aceptores de elétrons e que quanto maior o caráter eletrofílico do enxofre, menor o comprimento da ligação. Estariam, então, os orbitais envolvidos na ligação- $\pi$ , deslocalizados, evidenciando o caráter semipolar da ligação? Outros fatores observados por PRICE<sup>27</sup> reforçam os argumentos da ligação semipolar. Por exemplo; a ligação  $\pi(2p-3p)$  do grupo tiocarbonil ( $\text{>C=S}$ ) apresenta uma intensa absorção nos espectros na região visível e ultravioleta, porém a ligação do grupo sulfóxido não apresentou esta absorção. Levando-se em consideração o possível envolvimento dos orbitais 3d do enxofre e que os elétrons- $\pi$ , em uma ligação  $\pi(2p-3d)$ , têm maior labilidade e mais energia que aqueles das ligações  $\pi(2p-3p)$  ou  $(2p-2p)$  e, conseqüentemente, mais facilidade de promoção de elétrons, este resultado experimental veio de encontro aos argumentos de maior contribuição do caráter covalente na estrutura do híbrido. Baseando-nos, ainda, na maior contribuição de ligação semipolar, obviamente a ligação "S-O" teria seu comprimento aumentado quando ocorresse a reação entre um ligante sulfóxido e um ácido de Lewis. Observa-se, no entanto, que nos complexos relacionados a seguir, esta variação é relativamente pequena, concordando com o caráter covalente e ligação- $\pi$  localizada, excetuando-se o caso do complexo com DPSO, onde a variação é um pouco mais evidenciada e isto nos leva a especular a respeito. O momen

to dipolar do DMSO  $\bar{\epsilon}$  ( $\mu = 3,90D$ )<sup>3</sup> e do DPSO  $\bar{\epsilon}$  ( $4,02D$ )<sup>32</sup>. A principal contribuição para esta propriedade provém do momento da li

<u>Complexos</u>	<u>S-O (<math>\text{\AA}</math>)</u>	<u><math> \Delta(S-O) </math> (<math>\text{\AA}</math>)</u>
$ \text{Th}(\text{DPSO})_4\text{Cl}_4 $ <sup>28</sup>	1,52	0,05
$ \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMSO} $ <sup>30</sup>	1,53	0,00
$ \text{BF}_3 \cdot \text{DMSO} $ <sup>31</sup>	1,52	0,01
$ \text{Fe}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2 $ $ \text{FeCl}_4 $ <sup>26</sup>	1,54	0,01
$ \text{UCl}_4 \cdot 3\text{DMSO} $ <sup>29</sup>	1,52	0,01

gação S-O, que  $\bar{\epsilon}$  estimado ser ( $3,0D$ )<sup>33</sup>. Estes valores são menores do que aquele esperado ( $4,7D$ ), caso a ligação "S-O" fosse essencialmente semipolar. Diante destes resultados experimentais, a maior variação do comprimento da ligação S-O do DPSO, nos compostos, poderia ser consequência do caráter mais polar desta ligação, já que para a ligação de caráter covalente, o momento dipolar do grupo S-O seria ( $2,7 \pm 0,2D$ )<sup>34</sup>.

MOFFIT<sup>35</sup>, usando a teoria do orbital molecular, concluiu que a ligação  $\bar{\epsilon}$  de caráter predominante de dupla ligação.

O calor de formação aparente, a partir dos valores do cloreto de tionila e cloreto de sulfurila indicou, também, característica de ligação dupla<sup>36</sup>. Atualmente, ainda não se definiu qual das estruturas mais contribui para a formação do híbrido nos sulfóxidos, acreditando-se que um comportamento intermediário, com ligeira tendência à estrutura semipolar e utilização das ligações envolvendo os orbitais "p" e "d", seja mais aceita

vel. O fato, porém, é que esta ligação é muito menor que uma ligação covalente simples (1,69Å).

#### 2.4 - Características da Ligação Metal-Ligante em Complexos com DPSO.

Muitos trabalhos têm se referido ao caráter da ligação metal-ligante em complexos com sulfóxidos. A existência de pares de elétrons disponíveis, tanto no átomo de enxofre como no átomo de oxigênio e a capacidade de coordenação de ambos aos íons metálicos e ácidos de Lewis, foi motivo de uma série de publicações. Algumas técnicas têm sido desenvolvidas e teorias apresentadas, com objetivo de determinar qual átomo coordenou. Algumas destas serão discutidas a seguir.

Estudos de infravermelho em complexos, evidenciaram um deslocamento da banda "S-O" para maiores ou menores frequências em comparação ao ligante livre. Como a ligação S-O tem um caráter parcial de dupla ligação, que resulta da superposição da ligação  $p\pi-d\pi(O \rightarrow S)$  e ligação sigma ( $S \rightarrow O$ ), logo uma coordenação pelo oxigênio diminui a força da ligação  $p\pi-d\pi(O \rightarrow S)$  baixando sua ordem e frequência. Este comportamento se inverte quando a ligação ocorre pelo enxofre<sup>3</sup>. Isto é também observado nos fosfínóxidos. Voltaremos a discutir estes aspectos na análise dos espectros na região do infravermelho. A seguir discutiremos alguns métodos que têm sido empregados no sentido de determinar o tipo da ligação envolvida.

Existe uma relação entre a raia de absorção "K" do espectro de raios-X e a carga efetiva do átomo de enxofre. Como esta carga efetiva pode ser alterada em uma ligação do tipo "S + M" (M = ácido de Lewis), NIKOLAEV e colaboradores<sup>37</sup> desenvolveram um método prático para determinar por onde estava ocorrendo a coordenação. Observou-se, por exemplo, que havia um decréscimo na facilidade de extração do paládio, quando se aumentava a carga positiva do átomo de enxofre, e que a carga do enxofre permanecia praticamente inalterada quando se extraía íons, tais como tório (IV) e uranila com sulfóxidos.

Posteriormente, a coordenação de sulfóxidos do tipo  $R_2SO$  ao urânio ficou comprovada ocorrer através do átomo de oxigênio e, para o paládio, pelo átomo de enxofre, conforme o registro de inúmeras publicações.

A identificação do átomo coordenante tem sido investigada através da elucidação da estrutura do complexo por raios-X e discussões interessantes podem ser desenvolvidas à luz dos resultados obtidos. Por exemplo: nos compostos com ligação oxigênio-metal, tem sido observado que o comprimento da ligação "S-O" permanece quase inalterado se comparado ao ligante livre DMSO, porém o comprimento desta ligação é diminuída quando a coordenação ocorre pelo enxofre. No DPSO estes efeitos devem divergir um pouco, demonstrando que os radicais fenila agem como retiradores de elétrons do átomo de enxofre e a transferência destes a partir dos orbitais externos do metal para os orbitais "d" vazios do enxofre, "retro-doação", torna praticamente inalterada a ordem de ligação, resultando, por conseguinte, pequenos deslocamen

tos nas bandas de absorção no infravermelho.

É interessante citarmos que o DMSO forma complexos com  $\text{Cd(II)}$  e  $\text{Hg(II)}$  coordenando através do oxigênio, embora estes íons tenham características de ácidos moles, ou seja, facilmente polarizáveis. Já o DPSO forma complexos com o  $\text{Cd(II)}$  e  $\text{Hg(II)}$ , utilizando átomos de enxofre como elemento de coordenação. Isto ocorre, talvez, devido à tendência que possuem os radicais fenila para doar elétrons ao enxofre, diminuindo, assim, a "retro-doação ( $\text{M} \rightarrow \text{S}$ )". A maior tendência do DPSO em formar ligação enxofre-metal está associada, pois, ao caráter retirador de elétrons dos radicais fenila e, por conseguinte, a "retro-doação" dos elétrons externos do metal aos orbitais vazios "d" do enxofre<sup>38</sup>.

O espectro de ressonância nuclear magnética tem, também, sido empregado para indicar qual átomo está coordenando. A constante de acoplamento  $^{195}\text{Pt}-^1\text{H}$  para três ligações é de 20-48Hz, para duas 62-123 e para quatro 2-16Hz. THOMAS e REYNOLDS<sup>39</sup> encontraram 23,2Hz para o sal  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$  solubilizado em DMSO. Uma comparação entre as intensidades das bandas de absorção dos prótons de amônia e do DMSO indicaram a presença de duas moléculas de DMSO solvatadas ao íon metálico. Várias medidas, em diferentes concentrações do sal em DMSO, também indicaram a presença de 2 moléculas de DMSO coordenadas. O espectro no infravermelho revelou que o  $\text{ClO}_4^-$  mantinha sua simetria "Td" e que a ligação realmente ocorria pelo enxofre do DMSO. Não foi observado acoplamento M-H em complexos envolvendo íons de estanho (II) e alumínio (III), confirmando que a ligação nestes compostos estava ocorrendo pelo oxigênio. Outro fator é que os acoplamentos diferem

bastante, dependendo do substituinte no grupo sulfóxido, conforme observou KITCHING<sup>40</sup>. Abaixo fornecemos algumas medidas, indicando o deslocamento para campos mais baixos, resultantes da di

Sulfóxidos	$\tau$ Livre	$\tau(\text{PtCl}_2\cdot 2\text{L})$	$\tau(\text{PdCl}_2\cdot 2\text{L})$	$\tau(\text{Me}_2\text{SnCl}_2\cdot 2\text{L})$
DPSO	7,3	6,41	6,86	7,47
$\text{CH}_3\text{SOCH}(\text{CH}_3)_2$	7,7;7,4	6,66;5,86	6,92;6,36	7,62;7,19

minuição da blindagem dos prótons- $\alpha$ , devido à coordenação pelo enxofre ao íon metálico. Como podemos observar, a variação é praticamente desprezível, quando a coordenação ocorre pelo oxigênio. Esta é, pois, uma das formas de concluirmos a respeito do átomo coordenante em complexos com sulfóxidos e que será empregada, posteriormente, neste trabalho.

Compostos contendo ligações metal-ligante envolvendo ao mesmo tempo enxofre e oxigênio, como átomos coordenantes em sulfóxidos, foram obtidos<sup>41</sup> e tornaram-se alvo de muitas discussões envolvendo desde fatores estéricos até o caráter "retro-doação" de alguns metais. Particularmente o DPSO não apresentou tendência a formar complexos com mistura de ligação metal-sulfóxido e isto pode ser explicado, em parte, devido à influência dos radicais fenila, conforme já comentamos. Em seguida citaremos uma série de compostos com sulfóxidos envolvendo os íons metálicos Pd(II) e Rh(III), com indicação do átomo pelo qual ocorre a respectiva ligação metal-ligante.

<u>Complexo</u>		<u>Átomo Ligante do Grupo S-O</u>	
$ \text{Pd}(\text{DPSO})_2\text{Cl}_2 ^{38}$	.....		S
$ \text{Pd}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2 ^{3}$	.....		S
$ \text{Pd}(\text{DMSO})_4 (\text{BF}_4)_2^{41}$	.....	0	S cis
$ \text{Pd}(\text{DBSO})_4 (\text{BF}_4)_2^{43}$	.....	0	S trans
$ \text{Pd}(\text{DPeSO})_4 (\text{BF}_4)_2^{43}$	.....	0	
$ \text{RhCl}_3(\text{DMSO})_3 ^{42}$	.....	0	S
$ \text{RhCl}_3(\text{MPSO})_3 ^{14}$	.....	0	S
$ \text{RhCl}(\text{DPSO})_2 _2^{14}$	.....		S

Como podemos observar na série acima, inicialmente o DMSO forma complexo utilizando apenas o enxofre como coordenante, porém à medida que aumentamos a cadeia dos radicais ligados ao grupo sulfóxido, ocorre proporcionalmente maior dificuldade de ligação apenas pelo enxofre. A coordenação também pelo oxigênio começa a se evidenciar. Veja que, mesmo mantendo apenas DMSO na esfera, quando utilizamos ânions pouco coordenantes, o impedimento estérico se faz presente e uma mistura de ligações passa a ocorrer, até que apenas ligações com o oxigênio prevalecem. A relação entre os efeitos estéricos e coordenação preferencial por oxigênio ou enxofre foi evidenciada por PRICE, SHRAMM e WAYLAND<sup>43</sup> e veio indicar que outros fatores intervêm. Assim a teoria segundo a qual ácidos duros preferem se associar com bases duras, e ácidos moles com bases moles, não pôde ser considerada totalmente. É interessante citar, ainda, que o composto  $|\text{RhCl}(\text{DMSO})_2|_2^{14}$  quando



foi sintetizado demonstrou ser bastante instável se comparado ao composto com DMSO, reafirmando, assim, a influência dos radicais fenila em estabilizar a ligação pelo enxofre.

A ligação metal-oxigênio não tem sido bastante estudada. PATEL<sup>17</sup> atribuiu para complexos com metais de transição bivalentes octaédricos, do tipo  $[M(DPSO)_6](ClO_4)_2$ , uma relação entre as frequências das ligações e a força das mesmas, concluindo após as atribuições, que esta força obedecia à ordem crescente:  $Mn(II) < Co(II) \sim Ni(II) < Cu(II)$ . O composto  $[Fe(DPSO)_6](ClO_4)_2$  apresenta ligação M-O na mesma região que o composto de Ni(II), podendo-se, então, formar a série:  $Mn(II) < Co(II) \sim Ni(II) \sim Fe(II) < Cu(II)$ . Embora a sequência nos lembre alguma relação com eletro-negatividade, esta ordem não é fácil de ser entendida, quer mantendo o mesmo sal e variando os sulfóxidos, quer fazendo-se o inverso quando tentamos racionalizar as influências. Sabe-se, apenas, que o estiramento M-ligante é uma banda fraca, ocorrendo na região  $400-435cm^{-1}$  para estes metais de transição.

Para aqueles metais que apresentam tendência a complexar se ligando pelo enxofre, esta frequência se apresentou em torno de  $420-450cm^{-1}$  nos complexos com DMSO<sup>44</sup>, devendo, por extensão, ter o mesmo comportamento em complexos com DPSO. Já a ligação pelo oxigênio nestes íons ocorre na região de  $490-550cm^{-1}$ .

Com relação aos lantanídeos e actinídeos não detectamos nos trabalhos apresentados, até o momento, discussões à respeito da banda de absorção destas ligações na região do infravermelho.

## 2.5 - O Íon $\text{AsF}_6^-$ , Principais Compostos e suas Propriedades.

O íon  $\text{AsF}_6^-$  foi obtido em 1867 por MARIGNAC<sup>45</sup>. Neste trabalho pioneiro, sobre hexafluoroarsenatos, acreditava-se que a espécie cristalina  $2(\text{AsF}_5 \cdot \text{FK}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  era o principal produto de uma reação, em meio de solução aquosa, contendo  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  e 48% de HF e que o ânion hexafluoroarsenato resultante tinha tendência a hidrolizar-se em solução aquosa para produzir oxifluoretos de arsênio.

Quase meio século após RUFF<sup>46</sup> e colaboradores sintetizaram o composto  $\text{NOAsF}_6$ , que foi reportado como  $\text{NOF} \cdot \text{AsF}_5$ , após de terminação quantitativa que se processou através de uma fusão da amostra com carbonato de sódio. A dificuldade de determinar o arsênio e o flúor foi interpretada como resultado da baixa tendência à hidrólise do ânion desse sal na solução aquosa.

Somente em 1950 as pesquisas com a espécie  $\text{AsF}_6^-$  foram retomadas, quando então WOOLF e EMELÉUS<sup>47</sup> obtiveram os seguintes compostos:  $\text{NO}_2\text{AsF}_6$ ,  $\text{AgAsF}_6$ ,  $\text{Ba}(\text{AsF}_6)_2$  e  $\text{KAsF}_6$ , utilizando o trifluoreto de bromo como principal reagente.

Em 1955 SCHMEISSER e LANG<sup>48</sup> sintetizaram o  $\text{IO}_2\text{AsF}_6$ , que foi alvo de controversia devido a presença do íon  $\text{IO}_2^+$ , desconhecido até então. Porém PITTS<sup>49</sup>, analisando seu espectro no infravermelho, concluiu que a estrutura proposta estava correta, reconhecendo, assim, a natureza iônica do composto.

Em 1956 DESS e colaboradores<sup>50,51,52</sup> publicaram uma sequência de trabalhos nos quais uma série de novos sais foram obtidos e caracterizados. Inicialmente foi desenvolvido um esforço

para isolar sais com a composição:  $|\text{AsX}_4|\text{AsF}_6$ ,  $X=\text{Cl}, \text{Br} \text{ e } \text{I}$ . O sal  $|\text{AsCl}_4|\text{AsF}_6$  foi isolado e caracterizado, o  $|\text{AsBr}_4|\text{AsF}_6$  foi sugerido que existia apenas transitoriamente, já o sal de iodo não foi possível de se obter. Algumas implicações químicas foram consideradas nesses trabalhos iniciais e, finalmente, conclusões interessantes foram obtidas quando os sais de amônio, césio e o ácido hexafluoroarsênico foram isolados. Inicialmente concluiu-se que o  $\text{AsF}_6^-$ , agora perfeitamente definido, não tinha tendência à hidrólise, pondo fim às especulações iniciadas por MARIGNAC<sup>45</sup>. Ocorre que a reação entre o  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  e  $\text{HF}(48\%)$  resultou na obtenção de uma mistura dos sais  $\text{K}|\text{AsF}_5\text{OH}|$  e  $\text{K}|\text{AsF}_6|$ . O  $\text{HF}$  anidro converte, então, o  $\text{KAsF}_5\text{OH}$  em  $\text{KAsF}_6$ . O  $\text{AsF}_5\text{OH}^-$  é que hidrolisa-se relativamente rápido, em solução aquosa, e o processo se acelera com adição, de ácido, base ou calor. Portanto, testes realizados com o  $\text{AsF}_6^-$  tais como: (I) ebulição em uma forte solução básica até quase secura, (II) manter à temperatura ambiente por seis semanas uma forte solução básica do íon  $\text{AsF}_6^-$  e (III) aplicações de testes convencionais para determinar o  $\text{As(V)}$  por redução com  $\text{KI}$  ou precipitação do  $\text{As}_2\text{S}_5$  com  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , nas soluções acima, todos negativos, evidenciaram que o íon é estável e não hidrolisa facilmente.

É interessante citarmos que, ainda em 1930, LANGE<sup>53</sup> publicou um trabalho sobre a determinação do íon  $\text{AsF}_6^-$  em solução, precipitando-o com  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{C}_2\text{O}_4$ . O precipitado foi proposto erroneamente como sendo o  $|\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4|(\text{AsF}_6)\text{H}_2\text{O}$ . Sabe-se hoje que o  $\text{AsF}_6^-$  precipita anidro com o acetato de nitron ou com o cloreto de tetrafenilarsônio  $|\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4|\text{Cl}$ . Outros testes ainda demons

traram as características próprias do  $\text{AsF}_6^-$ . Por exemplo, ao adicionarmos arsenato de prata em uma solução aquosa de  $\text{KAsF}_6$  não ocorre precipitação, porém o arsênio rapidamente será determinado no  $\text{KAsF}_5\text{OH}$  após sua hidrólise com  $\text{NaOH}$ . Repetindo o teste, ao adicionarmos cloreto de tetrafenilarsônio, na solução de  $\text{KAsF}_5\text{OH}$ , não ocorre imediata precipitação, evidenciando-se, assim, a firme diferença de comportamento químico e demonstrando-se que o  $\text{AsF}_6^-$  será o único produto da reação, apenas se o  $\text{KAsF}_5\text{OH}$  for convertido a  $\text{KAsF}_6$  pelo  $\text{HF}$ , que é possível de se realizar, quando o meio for o mais anidro possível. Sabe-se que a hidrólise de haleto frequentemente ocorre pela coordenação de uma molécula de água ao íon central, seguindo-se a perda de uma molécula de ácido correspondente. Tal mecanismo não pode ser aplicado ao íon  $\text{AsF}_6^-$ , sem que uma expansão no número de coordenação do arsênio se verifique, ou seja, coordenação sete. Já o  $\text{AsF}_5\text{OH}^-$  facilmente transfere prótons para íons fluoretos, produzindo a perda de  $\text{HF}$ . O mecanismo desta reação pode ser racionalizado segundo esquema apresentado por BASOLO<sup>54</sup>, em que um íon complexo intermediário comandará o sentido da reação, dependendo da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  do meio reagente.

Com o desenvolvimento desses estudos sobre o íon  $\text{AsF}_6^-$ , concluiu-se que o mesmo tem comportamento químico muito similar ao  $\text{PF}_6^-$  e, assim, tornou-se possível sintetizar o  $\text{NH}_4\text{AsF}_6$  do mesmo modo que PALMER<sup>55</sup> preparou o  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  a partir do  $\text{KPF}_6$ . Utilizando a estabilidade do ânion  $\text{AsF}_6^-$ , foi possível obter, também, o ácido  $\text{HAsF}_6$ , por simples troca catiônica, e o  $\text{CsAsF}_6$  a partir do  $\text{KAsF}_6$ , reagindo este com o cloreto de césio. A solubi

lidade do  $\text{CsAsF}_6$ , por sinal muito baixa, permitiu sua separação da solução aquosa.

Em 1970 GILLESPIE e UMMAT<sup>56</sup> sintetizaram o  $\text{Se}_8(\text{AsF}_6)_2$  que foi obtido a partir da reação entre o "Se" e o  $\text{AsF}_5$ . Este composto foi usado em 1975 por GILLESPIE e colaboradores<sup>57</sup> para sintetizar o  $\text{Te}_2\text{Se}_8(\text{AsF}_6)_2 \cdot \text{SO}_2$ . Nesta mesma publicação citou-se que o  $\text{Te}_{3,7}\text{Se}_{6,3}(\text{AsF}_6)_2$  foi também obtido. Estudos por difração de raios-X indicaram que as distâncias interatômicas As-F variaram entre 1,66 e 1,69 Å e que o ânion possui larga mobilidade térmica.

Os primeiros compostos de coordenação com  $\text{AsF}_6^-$  surgiram em 1976 quando MORRISON e THOMPSON<sup>58</sup> isolaram e caracterizaram os complexos:  $[\text{Co}(\text{py})_6](\text{AsF}_6)_2$  e  $[\text{Co}(\text{py})_4](\text{AsF}_6)_2$  py = piridina. Prosseguindo na síntese de complexos com  $\text{AsF}_6^-$  e metais de transição estes mesmos pesquisadores isolaram em 1977 mais quatro compostos<sup>59</sup>:  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(4\text{-mepy})_8(\text{AsF}_6)_2$  M=Ni, Co e  $[\text{M}(4\text{-mepy})_4](\text{AsF}_6)_2$  M=Ni e Co. Os espectros de absorção na região do infravermelho indicaram o deslocamento das bandas provenientes do anel da piridina para maiores frequências, evidenciando, assim, a coordenação de todas as moléculas. As bandas do ânion apresentaram frequências muito próximas daquelas descritas para o sal  $\text{CsAsF}_6$ . Embora tenham sido observadas fracas absorções na região onde as frequências proibidas do ânion  $\nu_1$  e  $\nu_2$  aparecem, a possibilidade de as mesmas indicarem um abaixamento da simetria  $O_h$  do  $\text{AsF}_6^-$ , por deslocamento da banda  $\nu_3$ , foi abandonada. Acredita-se que as mesmas provêm de semicoordenações com átomos do ligante. Mais recentemente os sais  $(\text{Se}_4\text{S}_2\text{N}_2)(\text{AsF}_6)$ ,  $\text{S}_4\text{N}_4(\text{AsF}_6)_2 \cdot \text{SO}_2$ ,  $\text{S}_6\text{N}_4(\text{AsF}_6)_2$ ,  $\text{S}_3\text{N}_2\text{AsF}_6$  e  $\text{Te}_6(\text{AsF}_6)_4$ , todos sintetizados por GILLESPIE e

colaboradores<sup>56,57,60,61</sup>, foram objeto de estudos por difração de raios-X. Nestas publicações ficou provado que, diferentemente dos íons  $S_2O_4F^-$  e  $SO_3F^-$ , o  $AsF_6^-$  produzia compostos estáveis tanto com o dímero quanto com o monômero do cátion tioditiazil ( $S_3N_2^+$ ), comprovando as duas formas em que o mesmo pode formar compostos estáveis. No composto  $S_4N_4(AsF_6)_2 \cdot SO_2$  o ânion  $AsF_6^-$  foi encontrado como tendo simetria aproximadamente  $O_h$  com comprimentos As-F de 1,678-1,706 Å. No ânion  $KAsF_6$  essas distâncias são de 1,719 Å, e os ângulos cis e trans com variação máxima de  $3^\circ$  contra os valores teóricos, de  $90^\circ$  e  $180^\circ$ , para simetria  $O_h$  perfeita. Já no dímero  $(S_6N_4)(AsF_6)_2$  uma das distâncias As-F foi encontrada como sendo 1,73 Å e em comparação com as demais na faixa de 1,658-1,719 Å. Poder-se-ia esperar que o aumento fora causado pela interação ânion-cátion, porém não se verificaram outras evidências em compostos similares que garantissem esta premissa. No  $(S_3N_2)(AsF_6)$ , devido ao alto desvio padrão, associado às posições atômicas, não foi possível uma conclusão a respeito destas interações. Observa-se, no entanto, que no sal  $(Se_4S_2N_2)(AsF_6)_2$  as distâncias As-F para duas ligações são, respectivamente, de 1,76 Å e 1,74 Å e estes átomos de flúor parecem estar fortemente envolvidos com interações cátion-ânion.

Compostos de coordenação, envolvendo íons lantanídeos e este ânion, começaram a ser estudados recentemente no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica desta Universidade. Compostos do tipo:  $[Ln(TMU)_6](AsF_6)_3^{62}$ ,  $[Ln(HMPA)_6](AsF_6)_3^{63}$ ,  $[Ln(DMSO)_x](AsF_6)_3^{64}$  e outros, foram isolados e caracterizados por análises elementares, medidas de condutância molar, espectros

copia na região de visível e infravermelho, etc.. O  $\text{AsF}_6^-$  manteve, em todos os casos, simetria  $O_h$ , evidenciando seu caráter não coordenante. Para os complexos envolvendo a TMU, estudos de termogravimetria indicaram, após confrontação com trabalhos correlatos, envolvendo outros ânions, que em geral a facilidade de decomposição dos complexos aumentava na ordem:  $\text{AsF}_6^- < \text{B}\bar{\text{O}}_4^- < \text{Cl}\bar{\text{O}}_4^- < \text{PF}_6^-$ .

## 2.6 - Estrutura e Algumas Aplicações dos Sais do Ânion $\text{AsF}_6^-$ .

Os trabalhos preliminares de DESS e PARRY<sup>50,51,52</sup> demonstrando que o íon  $\text{AsF}_6^-$  era praticamente inerte à hidrólise e que o mesmo satisfazia a alguns dos critérios necessários a um ânion não interferente, despertou a idéia de aplicação de seus sais como eletrólitos. Assim, em 1960, ATKINSON e HALLADA<sup>65</sup> publicaram um trabalho sobre a condutância de alguns sais do ânion  $\text{AsF}_6^-$  à temperatura ambiente.

Um eletrólito ideal é aquele que, ao ser adicionado em uma solução, muda a força iônica de forma considerável sem complexar o cátion ou ânion que estão sendo investigados. É necessário, ainda, a existência de ânions cujos sais sejam completamente dissociados em soluções, inertes à hidrólise, estáveis à oxidação e à redução, possuam carga unitária, baixas polarizabilidades<sup>67</sup>, etc.. Ânions tais como o  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}\bar{\text{O}}_4^-$ , bastante conhecidos na época, têm relativa facilidade de complexar com íons metálicos. O advento dos estudos sobre baterias mais eficientes, proporcionou o desenvolvimento de pesquisas à respeito das apli

cações de sais que agissem como eletrólitos mais eficientes . ATKINSON e ALLADA<sup>65</sup> concluíram ainda que os sais  $\text{NaAsF}_6$  e  $\text{NaClO}_4$  são ambos superiores ao  $\text{KNO}_3$ , como "eletrólitos inertes", se seus comportamentos como eletrólitos ideais forem considerados como critério. De todos os sais do  $\text{AsF}_6^-$  pesquisados, o  $\text{LiAsF}_6$  tem provado ser um dos eletrólitos mais eficientes para uso em baterias de lítio. O interesse neste sal tem crescido nos últimos anos e algumas companhias vêm produzindo células já com interesses comerciais imediatos. O  $\text{LiAsF}_6$  foi preferido como eletrólito devido a sua química única, estabilidade física, alta solubilidade e condutividade em alguns solventes orgânicos. EBNER e WALK<sup>66</sup> publicaram que o  $\text{LiAsF}_6$  dissolve-se em formiato de metila em uma concentração de dois moles por litro, formando um eletrólito com condutividade quase incomparável (45mmho/cm a  $25^\circ\text{C}$ ). Constataram, ainda, que a solução é inerte ao lítio metálico e pode ser usada com muitos materiais catódicos, particularmente em combinação com pentóxido de vanádio, em baterias. VENKATASETTY<sup>67</sup> encontrou que sua condutividade é bastante superior ao perclorato ou tetrafluoroborato de lítio neste mesmo solvente. KILROY<sup>68</sup> também constatou que as soluções de  $\text{LiAsF}_6$ , em acetonitrila, vêm sendo preferivelmente usadas em baterias do tipo dióxido lítio-enxofre. Embora o  $\text{LiAsF}_6$  seja um sal extremamente estável, ele pode ser decomposto em meio aquoso ácido e na presença de  $\text{SiO}_2$ . Portanto, para evitarmos hidrólise, devemos trabalhar em superfície ausente de sílica<sup>69</sup>.

As pesquisas sobre a estrutura de compostos do tipo:  $\text{ABF}_6$  (onde A é um cátion monovalente e B pode ser As(V), P(V), Nb(V),



V(V), Sb(V), etc., começaram a ser desenvolvidas em 1956 por B. COX<sup>70</sup> e posteriormente por KEMMITT e colaboradores<sup>71</sup>. Nestes trabalhos iniciais os pesquisadores discutiram algumas estruturas possíveis, concluindo que as mesmas não podem ser interpretadas satisfatoriamente, levando-se em consideração apenas a relação dos raios A/B, bem como outros fatores, tais como: influência do raio do cátion sobre a rede cristalina ou aumento do número de coordenação do mesmo. Em 1974 GAFNER<sup>72</sup> fez estudos por difração de raios-X no  $\text{KAsF}_6$ , as distâncias das ligações As-F foram encontradas estar na ordem de  $1,719\text{\AA}$  e distribuindo-se em uma simetria aproximadamente  $O_h$  com relação ao arsênio.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 - Reagentes Utilizados

##### 3.1.1 - Difenilsulfóxido (DPSO)

Foi utilizado o reagente procedente da Aldrich Chemical Co., sendo sua pureza verificada, comparando-se seu espectro na região do infravermelho com o registrado por POUCHERT<sup>73</sup>, bem como o ponto de fusão, encontrado na faixa de 70-71°C, concordando, assim, com os valores registrados na literatura para o DPSO com alto grau de pureza. Foi também obtido o espectro RNM em  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  e tetrametilsilano como padrão interno, reafirmando a pureza do reagente empregado.

##### 3.1.2 - Óxidos de Terras Raras

O  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  com 99,9% de pureza, incluído aqui entre as terras raras, procedente da Sigma Chemical Co.. Os óxidos de lanatânídios e ítrio foram oriundos da Ventron Corporation (Alfa Products) com pureza de 99,9% e composição geral  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , excetuando-se os de praseodímio e têrbio, com fórmulas  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , respectivamente, e o composto de cério que foi utilizado na forma de perclorato hidratado.

##### 3.1.3 - Hexafluoroarsenato de Potássio ( $\text{KAsF}_6$ )

Fabricado pela Ventron Corporation, foi utilizado após a verificação de sua pureza, através da obtenção do espectro de infravermelho e comparação aos existentes na literatura<sup>74</sup>, e ainda pela determinação do ânion  $\text{AsF}_6^-$  por troca catiônica e titulação do ácido correspondente com NaOH padronizado.

#### 3.1.4 - Solventes

Nitrometano, com procedência da Merck, foi purificado, à temperatura ambiente, por meio de destilação utilizando-se uma coluna de aproximadamente 1,0m de altura, recheada com anéis de Rashig. O sistema foi adaptado a uma linha de vácuo e o vapor do solvente, no topo da coluna, era condensado na superfície em contacto com água circulando em baixa temperatura. A terceira fração foi usada nas medidas de condutância e apresentou  $\Lambda = 6 \times 10^{-7} \text{ mho.cm}^{-1}$ .

Acetonitrila, produzida pela Merck, foi utilizada após receber o mesmo tratamento do nitrometano, apresentando o seguinte valor de condutância  $\Lambda = 2 \times 10^{-7} \text{ mho.cm}^{-1}$ .

Nitrobenzeno, fabricado pela Merck, foi também utilizado nas medidas de condutância de alguns complexos de lantanídeos. O solvente foi purificado através de destilação, empregando-se o mesmo sistema anterior, porém na temperatura de  $211^\circ\text{C}$ , sendo empregada a terceira fração a qual apresentou condutância específica de  $\Lambda = 9,1 \times 10^{-6} \text{ mho.cm}^{-1}$ .

Etanol, procedência Merck, P.A. 98%, foi empregado na síntese dos sais e purificação dos complexos, utilizado sem tra

tamento pr $\bar{e}$ vio.

Acetona, proced $\bar{e}$ ncia Aldrich, P.A., utilizada para solu**u**bilizar o hexafluoroarsenato de pot $\bar{a}$ ssio e complexos de terras raras para realiza $\bar{c}$ o das an $\bar{a}$ lises de metal e sulf $\bar{o}$ xido.

Estes foram os principais solventes empregados nas diver**u**sas etapas do desenvolvimento da pesquisa, os demais solventes e reagentes tipo  $\bar{a}$ cidos, sais, indicadores e outros, foram utiliza**u**dos em sua forma P.A. e com proced $\bar{e}$ ncia de diferentes fabrican**u**tes.

### 3.2 - Aparelhagem e T $\bar{e}$ cnic**u**a Experimental

#### 3.2.1 - Medidas de Condut $\bar{a}$ ncia

As medidas de condut $\bar{a}$ ncia foram realizadas atrav $\bar{e}$ s de um condut $\bar{o}$ metro de origem alem $\bar{a}$ , marca WISS-TECHN. WERKSTATTEN, uti**l**izando-se uma cela de constante  $K_c = 0,622 \text{ cm}^{-1}$ . A constante foi determinada a partir das medidas efetuadas em solu $\bar{c}$ o**es** aquo**s**, de cloreto de pot $\bar{a}$ ssio, a concentra $\bar{c}$ o**es** milimolares, manten**do**-se temperatura aproximadamente est $\bar{a}$ vel,  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , com utili**z**a $\bar{c}$ o**es** de termostato marca HAAKE-FJ.

#### 3.2.2 - Titula $\bar{c}$ o**es** Potenciom $\bar{e}$ tricas

Foram realizadas com finalidade de determinar quantitati**v**amente o  $\bar{a}$ nion  $\text{AsF}_6^-$ . O aparelho utilizado foi um potenci $\bar{o}$ metro de marca KNICK, modelo 510, acoplado a um eletrodo de vidro e

calomelano. Para estas titulações empregou-se, ainda, bureta automática com precisão de 0,05% e agitador magnético.

### 3.2.3 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Foram obtidos espectros na região de  $4000-200\text{cm}^{-1}$  por meio de espectrofotômetro PERKIN ELMER, modelo 283B. Para tanto, usou-se emulsão de nujol entre placas de iodeto de césio. Na faixa compreendida entre  $600-180\text{cm}^{-1}$ , infravermelho afastado, os espectros foram obtidos utilizando-se em espectrofotômetro PERKIN ELMER, modelo 180, localizado no Instituto de Química da USP, fazendo-se uso de emulsões, em nujol, e placas de polietileno de alta densidade.

### 3.2.4 - Espectros de Absorção na Região do Visível

Foram obtidos espectros, de absorção na região de 760 a 400nm, no estado sólido à temperatura do hélio líquido e na ambiental, empregando-se um espectrofotômetro Varian, modelo CARY, 17D e pastilhas de (KCl + complexo). Para o complexo solubilizado em acetonitrila, empregamos o mesmo espectrofotômetro.

### 3.2.5 - Espectros de RNM( $^1\text{H}$ )

Os espectros foram obtidos através de espectrômetro Varian modelo EM-360, para operações em  $60\text{MHz}$  utilizando-se tetrametilsilano como padrão interno e as amostras solubilizadas em

acetona e clorofórmio deuterados.

### 3.2.6 - Espectros de Emissão

Os espectros de fluorescência foram registrados em um espectrofotômetro de fluorescência PERKIN ELMER modelo MPF 44B. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e na do nitrogênio líquido. As amostras, em seu estado sólido, foram excitadas com um feixe de luz com comprimento de onda de 395nm, originário de uma lâmpada de xenônio, com potência de 150W, sendo a região estudada compreendida na faixa de 520 a 720nm.

### 3.2.7 - Curvas Termogravimétricas (TG)

As análises TG foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP, empregando-se uma balança PERKIN ELMER, modelo TGS-1, acoplada ao sistema DSC-2 PERKIN ELMER que programou a temperatura. A faixa de aquecimento foi entre 20 e 900°C e o forno foi mantido sob corrente de nitrogênio seco, com velocidade de aquecimento de 10°C/min e massa máxima de 1mg.

## 3.3 - Métodos de Preparação

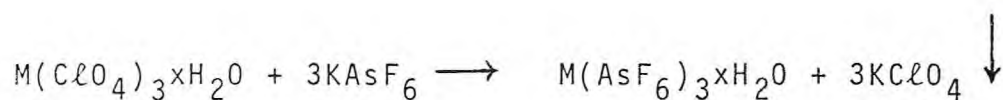
### 3.3.1 - Preparação dos Percloratos de Terras Raras

Os percloratos de Y e lantanídeos foram preparados, a

partir de seus óxidos, através de reação com ácido perclórico diluído. Inicialmente formou-se uma emulsão que, sofrendo aquecimento e sucessivas evaporações, produziu uma solução límpida de  $\text{pH} \approx 4,5$ . O perclorato de escândio foi obtido<sup>75</sup> reagindo-se o  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  com ácido perclórico concentrado, mantendo constante aquecimento até solução límpida. As soluções de percloratos hidratados produzidas, foram concentradas em banho-maria e os cristais formados estocaram-se no dessecador na presença de  $\text{CaCl}_2$  anidro.

### 3.3.2 - Preparação dos Hexafluoroarsenatos de Terras Raras

O sal  $\text{KAsF}_6$  foi solubilizado em aproximadamente 10 ml de acetona. Os percloratos foram solubilizados em aproximadamente 5ml de etanol. Após misturar as duas soluções ocorreu precipitação de um composto pulverulento, branco, que analisado, através do seu espectro de IV, confirmou ser o perclorato de potássio. O pequeno excesso de acetona, no meio reagente foi para garantir a completa precipitação do  $\text{KClO}_4$ , insolúvel neste solvente, conforme a reação abaixo:



### 3.3.3 - Síntese dos Compostos de Adição

Os complexos de DPSO foram obtidos, quando adicionamos o ligante solubilizado em 10 ml de etanol na solução contendo o sal  $\text{M}(\text{AsF}_6)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . A precipitação foi imediata e a proporção me

tal-ligante na reação de formação dos compostos na ordem de 1:7,5 moles. Os complexos precipitados tinham forma pulverulenta, sendo sucessivamente lavados com etanol, posteriormente secados e guardados sobre  $\text{CaCl}_2$  em dessecador mantido à vácuo.

### 3.4 - Procedimentos Analíticos

#### 3.4.1 - Determinação dos metais de Terras Raras

A determinação das porcentagens de metal, nos complexos de DPSO, foi efetuada pesando-se, aproximadamente, 30mg de amostra e solubilizando a mesma na mínima quantidade de acetona, seguido de diluição com água destilada. A titulação foi realizada com EDTA padronizado, corrigindo-se o pH do meio para  $\approx 5,8$  e utilizando-se como indicador o alaranjado de xilenol, conforme método descrito por FLASCHKA<sup>76</sup>.

#### 3.4.2 - Determinação de Sulfóxido

O sulfóxido foi analisado a partir da sua oxidação a sulfona, com excesso de  $\text{KMnO}_4$ , seguindo-se uma redução do excesso de permanganato com solução de Fe(II) e finalmente oxidação do Fe(II) com o  $\text{KMnO}_4$  padronizado, utilizando titulação de retorno. Foi necessária a correção com um branco, devido à presença de acetona no meio. Esta foi utilizada para solubilizar os complexos e em quantidade suficiente a não permitir co-precipitação com



adição das soluções aquosas utilizadas, pois os compostos apresentam insolubilidade em água, havendo necessidade de adaptação do método de DOUGLAS<sup>77</sup>.

### 3.4.3 - Determinação do ânion $\text{AsF}_6^-$ nos Complexos

O ânion do complexo pode ser precipitado pelo nitron<sup>53</sup> ou pelo cloreto de tetrafenilarsonio<sup>51</sup>; porém estes precipitados são difíceis de serem manipulados, de modo a obter-se resultados analíticos com razoáveis margens de erros. Este ânion também pode ser determinado, destilando-se o ácido fluorídrico, a partir de uma solução contendo ácido perclórico concentrado. O arsênio é então precipitado como arsenato de prata e a prata determinada pelo método de VOLHARD<sup>51</sup>. Este método também apresenta a desvantagem de não permitir resultados analíticos rigorosamente corretos. A determinação de arsênio, por absorção atômica, apesar de bastante empregada, infelizmente não apresenta resultados com margem de segurança superior ao exigido para trabalhos onde não se considera resultados acima de 3% de erro como aceitáveis, pois, este método, normalmente, nos apresenta desvios de no mínimo 10% para menos, devido à perda de arsênio por evaporação. Diante destas dificuldades um novo método foi desenvolvido, para analisarmos a espécie  $\text{AsF}_6^-$  em complexos desta natureza. Ele consiste de duas etapas: A primeira é uma troca catiônica, onde levando-se em consideração as propriedades do  $\text{AsF}_6^-$ , já discutidas na introdução, obtem-se o ácido correspondente. Na segunda etapa, o ácido é titulado com uma base forte através de titulação potenciométrica.

trica. A única exigência é que o complexo, que contém a espécie  $AsF_6^-$ , seja solúvel em água ou em algum solvente que apresente completa miscibilidade com  $H_2O$ , não permitindo o fenômeno da co-precipitação, de modo que a operação se desenvolva em um meio com ~98% de solução aquosa. A incompleta solubilidade com água pode afetar um pouco os resultados e o uso de um branco é aconselhável.

Para analisarmos os complexos obtidos, foi necessário solubilizarmos as amostras em uma quantidade mínima de metanol. As amostras foram pesadas na quantidade de  $\approx 30\text{mg}$  e após diluição com água destilada efetuou-se uma percolação em resina catiônica, tipo Amberlite IR 120H<sup>+</sup>, previamente recuperada, e titulação do  $HAsF_6 \cdot xH_2O$  obtido com solução de NaOH, utilizando-se um potenciômetro acoplado a um eletrodo de vidro. Esta técnica apresentou boa reprodutibilidade dos resultados, com margem de erro menor que 0,5%, tornando-se, assim, um bom método que pode ser empregado em outros trabalhos com complexos de terras raras, para analisar quantitativamente este ânion.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 - Complexos Isolados

Foram isolados compostos de coordenação a partir dos hexafluoroarsenatos de terras raras e o DPSO. As análises do conteúdo de metal, sulfóxido e  $\text{AsF}_6^-$  indicaram a relação de 7:1, ou seja, sete unidades de ligante para uma do sal nos complexos, sendo esses resultados também confirmados através de micro-análises de C, H, S, As e F. Os resultados encontram-se nas tabelas 4.1 e 4.2. Os complexos são sólidos cristalinos estáveis, não higroscópicos, solúveis na maioria dos solventes usuais e com fórmula geral:



O número de coordenação nos compostos envolvendo o DPSO não sofreu alteração com a variação do raio iônico dos metais, mantendo coordenação sete e concordando com o trabalho de SERRA e THOMPSON<sup>11</sup>, que encontraram sete moléculas de DPSO coordenadas aos íons lantanídeos para complexos do tipo:  $|\text{Ln}(\text{DPSO})_7| \text{X}_3$ ,  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$  ou  $\text{PF}_6^-$  e Ln = lantanídeos.

Com relação à determinação do ânion  $\text{AsF}_6^-$ , a figura 4.1 registra o gráfico da determinação potenciométrica do ácido hexafluoroarsênico após a percolação do complexo de érbio em resina catiônica. O diagrama contém na ordenada a leitura do pH e na abscissa o volume adicionado de NaOH. Os gráficos da primeira e

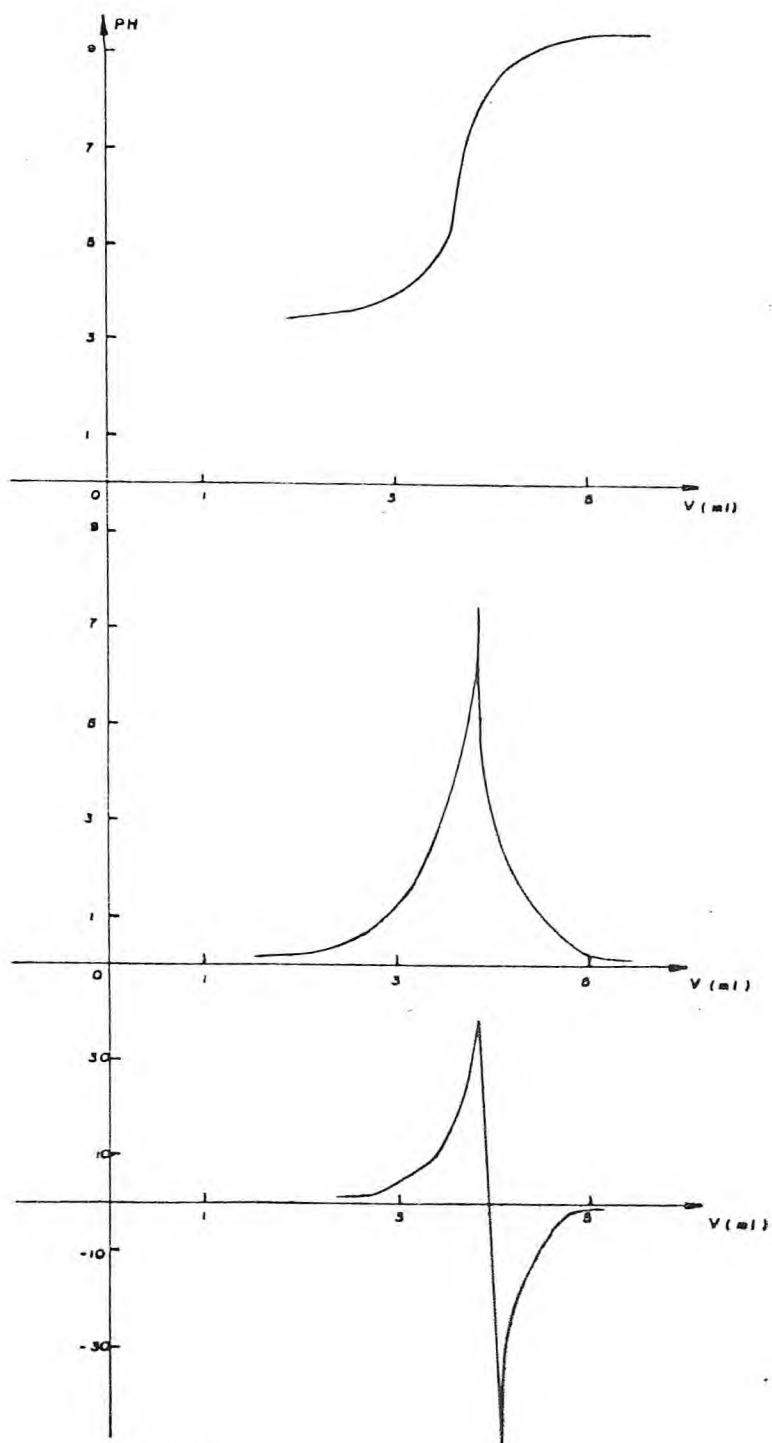


Fig. 4.1 - Curvas da titulação potenciométrica do composto de  $|\text{Er}(\text{DPSO})_7|(\text{AsF}_6)_3$ .

segunda derivadas também estão presentes para facilitar a visualização do ponto de inflexão da curva e, conseqüentemente, a determinação do ponto de viragem. Selecionamos o gráfico relativo à determinação no complexo de érbio para representar as determinações realizadas nos demais compostos de terras raras.

Tab. 4.1 - Resultados das análises de metal, sulfóxido e ânion.

COMPOSTO	% METAL		% SULFÓXIDO		% ÂNION ( $AsF_6^-$ )	
	OBS	CAL	OBS	CAL	OBS	CAL
Sc	2,20	2,22	16,4	16,5	29,4	27,9
Y	4,27	4,29	16,0	16,2	26,7	27,3
La	6,57	6,59	15,5	15,8	27,7	26,7
Ce	6,67	6,60	15,0	15,8	26,2	26,7
Pr	6,63	6,63	15,5	15,8	28,0	26,7
Nd	6,67	6,77	15,8	15,8	27,0	26,6
Sm	6,99	7,05	15,2	15,7	26,0	26,5
Eu	7,18	7,11	16,1	15,7	27,4	26,5
Gd	7,48	7,34	15,6	15,7	28,0	26,5
Tb	7,57	7,42	15,5	15,6	26,6	26,4
Dy	7,48	7,57	15,8	15,6	26,8	26,4
Ho	7,71	7,67	15,8	15,6	25,6	26,4
Er	7,72	7,77	15,5	15,6	26,9	26,3
Tm	7,84	7,85	15,1	15,6	26,3	26,3
Yb	7,96	8,02	15,6	15,5	25,2	26,2
Lu	8,23	8,10	15,4	15,5	26,0	26,2

Tab. 4.2 - Resultados das \*micro-análises de carbono, enxofre, hidrogênio, arsênio e fluor.

COMPOSTO	% C		% S		% H		%As		% F	
	OBS	CAL	OBS	CAL	OBS	CAL	OBS	CAL	OBS	CAL
Sc	49,3	49,7	-	-	3,36	3,47	-	-	-	-
Y	48,6	48,6	10,8	10,8	3,25	3,38	9,35	10,8	13,5	16,5
Nd	45,1	47,4	10,3	10,5	3,20	3,29	-	-	-	-
Sm	46,3	47,2	-	-	3,25	3,28	-	-	-	-
Eu	46,9	47,2	-	-	3,16	3,28	9,48	10,5	13,5	16,0
Er	47,0	46,9	-	-	3,32	3,25	-	-	-	-
Tm	46,8	46,8	10,4	10,0	3,25	3,28	7,84	10,4	14,7	15,8
Lu	45,0	46,7	10,1	10,3	3,00	3,24	9,71	10,4	14,9	15,8

\*Realizadas no "CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE", "Service Central D'analyse", na França.

#### 4.2 - Testes de Solubilidade

Os testes de solubilidade foram realizados adicionando, aproximadamente 10mg de amostra em tubo de ensaio, a 2ml de solvente. Os testes foram aplicados a temperatura ambiente e em temperaturas próximas ao ponto de ebulição do solvente, tendo como objetivo obter informações, no sentido de facilitar a execução das várias operações analíticas, e de caracterização dos complexos isolados. Assim, os compostos apresentaram solubilidade

em: metanol, acetona, nitrobenzeno, acetonitrila e nitrometano e insolubilidade em: água, etanol, éter etílico, clorofórmio.

#### 4.3 - Medidas de Condutância Molar

As medidas de condutância molar foram efetuadas em soluções de concentração aproximadamente milimolar, utilizando-se os solventes: nitrometano, acetonitrila e nitrobenzeno. Estes solventes foram escolhidos segundo os critérios discutidos no trabalho de GEARY<sup>78</sup>, ou seja, os mesmos devem apresentar alta constante dielétrica, baixa viscosidade, baixa condutância específica, baixa capacidade doadora, com relação a íons metálicos, além da relativa facilidade de purificação.

As medidas de condutância foram obtidas, tendo como principal objetivo a confirmação da estrutura dos complexos; em termos da coordenação ou não do ânion ao cátion-complexo.

GEARY<sup>78</sup>, baseando-se nas medidas de condutância, realizadas em grande número de complexos, compilou os vários resultados e chegou à conclusão que, para determinada solução eletrolítica, é possível atribuir-se uma relação entre a condutância apresentada pela mesma e o número de espécies iônicas presentes. As tabelas 4.3 e 4.4 fornecem, respectivamente, os valores das principais constantes dos solventes empregados e a relação entre a condutância molar e o número de espécies presentes em solução, para uma concentração aproximadamente milimolar, fornecidos por GEARY<sup>78</sup>.

Tab. 4.3 - Algumas constantes dos solventes empregados nas medi-  
das de condutância.

SOLVENTE	CTE.DIEL.	VISCOSIDADE ( $\text{g}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	COND.ESP. ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
Nitrometano	35,9	0,595	$6,56 \times 10^{-7}$
Nitrobenzeno	34,8	1,634	$9,10 \times 10^{-7}$
Acetonitrila	36,2	0,325	$5,90 \times 10^{-8}$

Tab. 4.4 - Tipos de eletrólitos, com as respectivas faixas de  
condutância molar, fornecidas por GEARY<sup>78</sup>.

SOLVENTE	TIPO DE ELETRÓLITO	INTERVALO DE
Nitrometano	Não-eletrólito	75
	Eletrólito 1:1	75-95
	Eletrólito 1:2	150-180
	Eletrólito 1:3	220-260
	Eletrólito 1:4	290-330
Acetonitrila	Não-eletrólito	120
	Eletrólito 1:1	120-160
	Eletrólito 1:2	220-300
	Eletrólito 1:3	340-420
Nitrobenzeno	Não-eletrólito	20
	Eletrólito 1:1	20-30
	Eletrólito 1:2	50-60
	Eletrólito 1:3	70-82
	Eletrólito 1:4	90-100



A tabela 4.5 fornece os resultados das medidas de condutância molar, as quais foram realizadas, empregando-se os três solventes. Conforme os resultados podemos concluir que os complexos em solução dissociam-se em quatro espécies iônicas, apresentando relação entre ânion e cátion na proporção 3:1, segundo a tabela 4.4 dos valores, fornecidos por GEARY<sup>78</sup>.

Em acordo com as propriedades do ânion  $\text{AsF}_6^-$  já descritas em capítulo precedente, e confirmando as discussões desenvolvidas em trabalhos publicados, estes compostos também apresentaram as características não-coordenantes, próprias do ânion  $\text{AsF}_6^-$ .

Tab. 4.5 - Resultados das medidas de condutância molar

COMPOSTO	$\Lambda_M(\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$		
	NITROMETANO	NITROBENZENO	ACETONITRILA
Sc	240	-	-
Y	242	70,5	444
La	-	71,5	-
Ce	228	-	-
Pr	-	78,5	-
Nd	-	73,5	409
Sm	235	70,5	-
Eu	-	-	439
Tb	256	-	-
Dy	-	-	420
Ho	257	72,5	-
Er	-	74,4	403
Yb	251	-	-
Lu	-	73,2	399

#### 4.4 - Estudos Espectrais na Região do Infravermelho (IV)

##### 4.4.1 - Introdução

O estudo dos espectros de absorção, na região do infravermelho, apesar das dificuldades intrínsecas aos mesmos, nos fornece informações indispensáveis para melhor compreensão das estruturas dos compostos obtidos. Estas informações nos permitem entender melhor os aspectos relativos à coordenação dos ligantes ao íon de terra rara trivalente, concluir por qual átomo está ocorrendo a coordenação do ligante ao metal, evidenciar a existência ou não de coordenação ou semi-coordenação dos íons presentes, constatar a presença de água de coordenação ou reticular, ou mesmo solvente, na esfera de coordenação, como também na rede cristalina e, finalmente, de nos ajudar a formar uma idéia relativa ao tipo de complexo isolado, no que se refere ao número de espécies coordenadas e estrutura do mesmo.

O espectro de infravermelho de moléculas simples nos possibilita, com alguma facilidade, concluir a respeito da variação em sua simetria, ocorrida durante a complexação. Nas moléculas maiores, é possível observar deslocamentos e modificações nas bandas, relativas aos grupos de átomos diretamente envolvidos com a complexação, capacitando-nos a avaliar o tipo de interação ocorrida. Ainda é possível detectarmos o aparecimento de novas bandas relacionadas às novas ligações envolvidas no complexo obtido, tal como interação metal-ligante.

Deste modo é imprescindível o conhecimento dos espectros

vibracionais, dos compostos diretamente empregados na síntese, para que as comparações possam ser executadas devidamente.

A seguir desenvolveremos algumas discussões sobre o espectro de infravermelho do DPSO e  $\text{AsF}_6^-$ , com a finalidade de entendermos melhor os espectros dos complexos obtidos.

#### 4.4.2 - Principais Absorções do DPSO na Região do IV

Em 1949, vários trabalhos surgiram, quase que simultaneamente, tentando atribuir valores à frequência de estiramento "S-O".

Assim SCHREIBER<sup>79</sup>, a partir de medidas efetuadas no cloreto de tionila, DPSO e di-n-butilsulfóxido, em solução de tetracloreto de carbono, sugeriu que a banda de absorção próxima a  $1190 \text{ cm}^{-1}$  era característica do estiramento "S-O" e, para o caso específico do DPSO, ele reportou-se à forte absorção em  $1183 \text{ cm}^{-1}$  com um ombro bem definido em  $1166 \text{ cm}^{-1}$ .

CYMERMAN e WILLIS<sup>80</sup>, repetindo o trabalho de SCHREIBER<sup>79</sup>, detectaram uma banda; não em  $1183 \text{ cm}^{-1}$  no DPSO, mas em  $1160 \text{ cm}^{-1}$ , no estado sólido, ou em  $1163$  em solução de  $\text{CCl}_4$ , com fracos ombros em  $1173$  e  $1183 \text{ cm}^{-1}$ . Foi observado, também, que esta banda era mais fraca que a existente em  $1053 \text{ cm}^{-1}$ , a qual este pesquisador suspeitou tratar-se da absorção da frequência de estiramento do "grupo sulfóxido".

Os espectros, na região do infravermelho (IV), do DPSO e de outros sulfóxidos foram estudados, mais profundamente, pela primeira vez, por BARNARD, FABIAN e KOCH<sup>81</sup>. Estes pesquisadores,

analisando aspectos relativos à capacidade dos sulfóxidos de se associarem, através da formação de pontes de hidrogênio, com metanol e clorofórmio, observaram que a frequência da vibração de estiramento da ligação "enxofre-oxigênio" depende do solvente, o que estaria de acordo com a natureza polar dessa ligação.

Estudos realizados por outros pesquisadores, dentre estes CAIRNS e colaboradores<sup>82</sup>, também confirmaram esta interação do grupo sulfóxido com o solvente (por exemplo, com o clorofórmio:  $\text{>S=O}\cdots\text{HCCl}_3$ ). A frequência ( $1238\text{ cm}^{-1}$ ) encontrada por SCHREIBER<sup>79</sup>, para a vibração "S-O", no cloreto de tionila, foi explicada por BARNARD e colaboradores<sup>81</sup>, como decorrente da substituição dos grupos orgânicos por haletos, reduzindo a contribuição da estrutura,  $\text{>S}^+-\text{O}^-$ , para acentuar aquela de caráter mais covalente,  $\text{>S}=\text{O}$ .

Um argumento similar também foi usado por HARTWELL e colaboradores<sup>83</sup>, para explicar o aumento na frequência da carbonila nas cetonas e ácidos ao substituírem os grupamentos orgânicos por haletos. Apesar desta analogia não ser perfeitamente aceitável, devido às diferenças na geometria de valência do enxofre e do carbono, ela contribuiu para a formulação da teoria que confirmou a suposição de CYMERMAN e WILLES<sup>80</sup> à respeito da absorção em  $1043\text{ cm}^{-1}$ .

A frequência de estiramento "C-S" foi primeiramente atribuída por TROTTER e THOMPSON<sup>84</sup> e também por SHEPPARD<sup>85</sup>, como ocorrendo na região entre  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$ , após vários estudos realizados em sulfetos e disulfetos alifáticos. Posteriormente, CYMERMAN<sup>80</sup> determinou que a banda existente em  $686\text{ cm}^{-1}$  no DPSO,

era devido ao estiramento "C-S". Isto também foi observado por outros autores, dentre eles BARNES<sup>86</sup>, em 1948. Os pesquisadores chegaram à conclusão acima, após observarem que a banda presente no espectro do benzeno em  $671\text{cm}^{-1}$ , persistia em um grande número de seus derivados monosubstituídos, excetuando-se aqueles p-di substituídos. Podemos observar no espectro que esta banda aparece larga, acompanhada de um pequeno ombro caracterizando deste modo um possível desdobramento e indicando, talvez, que a vibração não é pura mas que uma mistura pode estar presente, como resultado de uma superposição de frequências.

WHIFFEN<sup>87</sup>, em 1956, através de uma discussão detalhada, sobre as várias absorções de grupos aromáticos, em monohaletos benzênicos, permitiu a LAPPERT e SMITH<sup>6</sup> efetuarem várias atribuições de bandas no espectro do  $\text{DPSO}$  e em alguns de seus complexos derivados. Uma característica interessante, observada neste espectro, refere-se ao desdobramento da banda do estiramento "C-H" aromático, em um duplete, com duas bandas separadas, aproximadamente, por  $20\text{cm}^{-1}$ . Uma atribuição similar pode ser observada em compostos contendo dois radicais fenila ligados ao átomo de boro, tais como  $\text{Ph}_2\text{B.Y}$  ( $\text{Y} = \text{haletos}, -\text{OR}, -\text{OH}, \text{etc.}$ ), o mesmo ocorrendo no complexo com tricloreto de boro e a NN-difenilacetamida, conforme estudos de GERRARD e colaboradores<sup>88</sup>. Porém este desdobramento não ocorre em compostos contendo dois radicais fenila ligados a átomo não possuidor de ligação múltipla, pois na difenilamina, por exemplo, este desdobramento desaparece. LAPPERT e SMITH<sup>6</sup> atribuíram este comportamento, como uma consequência de um possível acoplamento dos modos vibracionais, causa

dos pela proximidade dos átomos de hidrogênio-orto. Segundo estes autores, o efeito se faz presente, mais fortemente, na medida do aumento das ligações múltiplas ao átomo adjacente. Estas bandas aparecem em  $735\text{cm}^{-1}$  e  $755\text{cm}^{-1}$ , conforme podem ser observadas no espectro da figura 4.2, e referem-se ao modo vibracional de deformação "C-H" aromático. Na tabela 4.6, estão presentes as principais absorções com as respectivas atribuições.

Uma publicação, acabando de vez com todas as dúvidas e que encerra um estudo bem detalhado a respeito das bandas existentes na região entre  $1000$  e  $1100\text{cm}^{-1}$ , foi publicado em 1962 por PINCHAS e colaboradores<sup>89</sup>. As intensidades das várias bandas decorrentes de interações entre os estiramentos dos grupos " $\text{S-O}^{16}$ " e " $\text{S-O}^{18}$ " foram discutidas, levando-se em consideração os deslocamentos sofridos pelas mesmas, ao se efetuarem medidas de absorção na presença de solventes, tais como: clorofórmio e tetracloreto de carbono.

O espectro na região do IV do DPSO solubilizado em  $\text{CCl}_4$  registra uma forte absorção em  $1094\text{cm}^{-1}$ . Quando a dissolução é efetuada em  $\text{CHCl}_3$ , esta absorção surge em  $1090\text{cm}^{-1}$ . Quando o DPSO é "marcado" e dissolvido nesses solventes, ou sejam,  $\text{CCl}_4$  e  $\text{CHCl}_3$ , esta forte absorção diminui de intensidade e desloca-se para  $1088\text{cm}^{-1}$  em ambos os casos. Verifica-se ainda que, no espectro do DPSO "marcado" e solubilizado em  $\text{CCl}_4$ , surgem duas novas absorções de fortes intensidades, uma em  $1032\text{cm}^{-1}$  e outra em  $1021\text{cm}^{-1}$ , ocorrendo ainda uma diminuição de intensidade da banda originalmente registrada em  $1051\text{cm}^{-1}$  para o espectro do DPSO, solubilizado em  $\text{CCl}_4$ . Para o espectro do DPSO "marcado" e solubilizado em

Tab. 4.6 - Tentativa de atribuição das bandas do DPSO

FREQUÊNCIA (cm <sup>-1</sup> )	ATRIBUIÇÃO
3053d	Estiramento C-H (A <sub>1</sub> )
1584fr	Estiramento C-C (A <sub>1</sub> )
1475m	Estiramento C-C (A <sub>1</sub> )
1443F	Estiramento C-C (B <sub>1</sub> )
1320fr	Estiramento C-C (B <sub>1</sub> )
1164fr, om	Deformação C-H (A <sub>1</sub> )
1155fr, om	Deformação C-H (A <sub>1</sub> )
1089mF	Depend. massa (A <sub>1</sub> )
1071om	Deformação C-H (B <sub>1</sub> )
1040mF	Estiramento S-O
1019F	Deformação C-H (A <sub>1</sub> )
996m	Def.do anel (A <sub>1</sub> )
912fr	Def.do C-H (B <sub>1</sub> )
755m	Deformação C-H (B <sub>2</sub> )
735F	-
692F	Def.do anel (B <sub>2</sub> )
684F	Estiramento C-S
540mF	-
480F	Def. do anel fora do plano
438fr, l	-

d = desdobrada

om = ombro

fr = fraca

mF = muito forte

m = médio

l = larga

F = forte

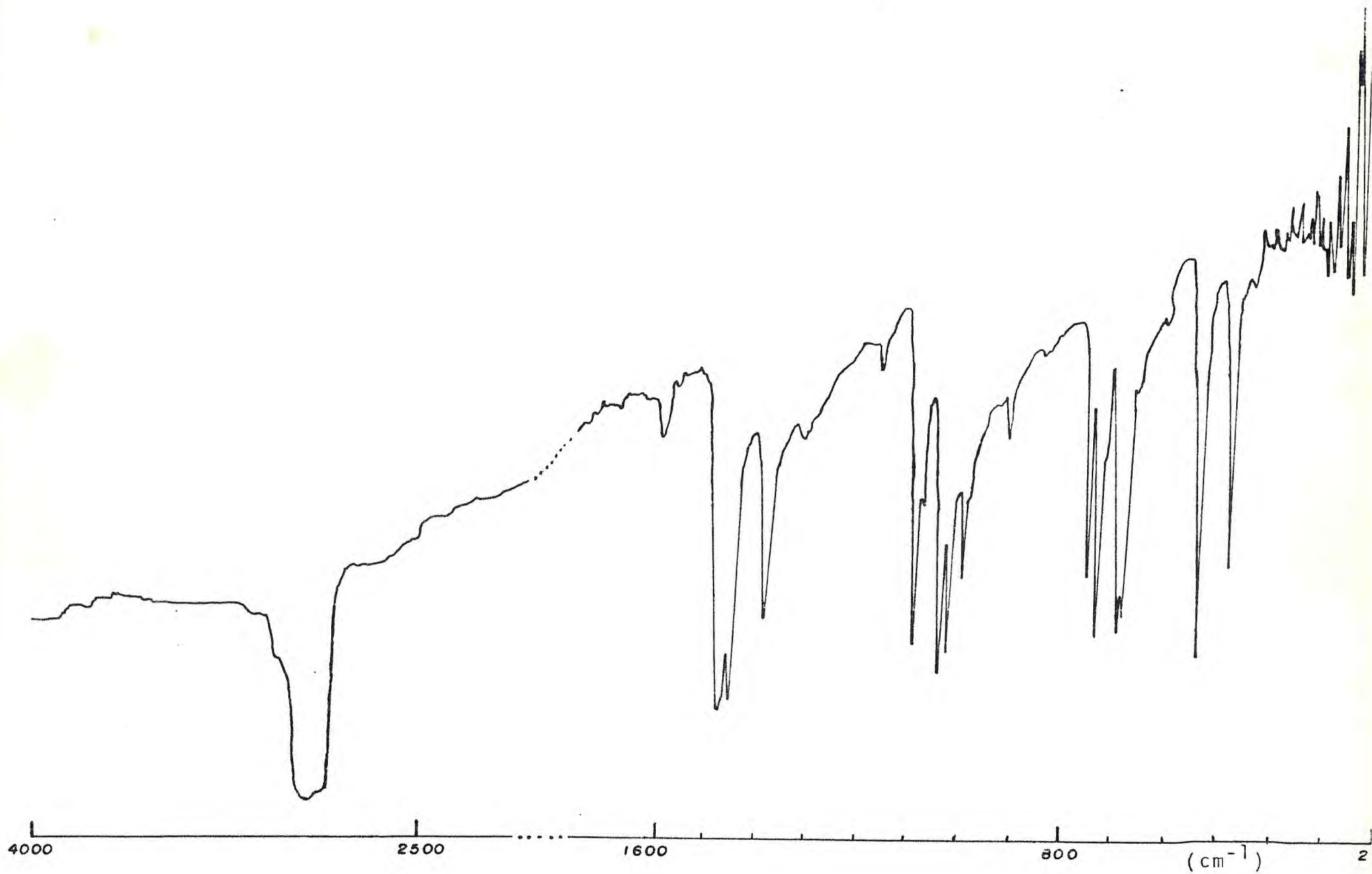


Fig. 4.2 - Espectro de absorção na região do IV do DPSO.



$\text{CHCl}_3$ , surge uma forte absorção em  $1009\text{cm}^{-1}$ , enquanto não se verifica mudanças perceptíveis nas demais bandas. Resumindo temos:

a) Em tetracloreto de carbono, frequência em  $\text{cm}^{-1}$

N = 1094(0,64)	1073(0,2)	1051(0,77)	1024(0,2)	999(0,1)	
M = 1088(0,37)	1075(0,15)	1051(0,11)	1032(0,51)	1021(0,75)	999(0,31)

b) Em clorofórmio, frequências em  $\text{cm}^{-1}$

N = 1090(0,53)	1076(0,2)	1041(0,63)	1023(0,4)		
M = 1088(0,34)	1076(0,2)	1043(0,07)	1023(0,28)	1009(0,53)	995(0,59)

N = DPSO normal

M = DPSO "marcado"

Números entre parentêses = intensidade relativa.

Baseados em explicações, que levam em consideração as ressonâncias de Fermi, estes autores concluíram ser as bandas registradas em  $1094\text{cm}^{-1}$  e  $1024\text{cm}^{-1}$  derivadas de vibrações do anel aromático e atribuíram a ocorrência dos deslocamentos e as variações de intensidades, verificadas nos mesmos, como resultante direta desta ressonância. A nova banda, com forte intensidade, que surge em  $1032\text{cm}^{-1}$  no espectro de absorção do DPSO contendo " $\text{S-O}^{18}$ ", foi atribuída a uma absorção originalmente em  $1024\text{cm}^{-1}$ , que após sua interação com o estiramento " $\text{S-O}^{18}$ " se deslocou para  $1021\text{cm}^{-1}$ . A banda que surge em  $1009\text{cm}^{-1}$  no espectro do " $\text{S-O}^{18}$ ", foi atribuída ao estiramento " $\text{S-O}$ " e o deslocamento ocorreu devido à ligação

por ponte de hidrogênio, conforme nos referimos anteriormente. O deslocamento, na ordem de  $32\text{cm}^{-1}$  ( $1041 \rightarrow 1009$ ) $\text{cm}^{-1}$  aproxima-se do valor de  $39\text{cm}^{-1}$  calculado para o modelo diatômico "S=0", aplicando-se a Lei de Hooke. Como resultado, nenhuma interação se verifica entre as variações e o estiramento isotópico "S- $^{18}\text{O}$ ".

A banda registrada em  $1163\text{cm}^{-1}$  foi atribuída, por estes pesquisadores, como indicativa da presença de difenilsulfona impurificando o composto DPSO. Ocorre que esta banda é bastante intensa no espectro na região infravermelho daquele composto e como os sulfóxidos geralmente contêm as correspondentes sulfonas como impureza, seria razoável fazer a mesma atribuição.

Deste modo ficou completamente caracterizada, a absorção existente em  $1043\text{cm}^{-1}$ , ela pertence à frequência de estiramento do grupo sulfóxido no DPSO, sendo as demais bandas vizinhas derivadas de vibrações dos anéis aromáticos. As outras bandas, presentes nesta região, ou seja,  $1072\text{cm}^{-1}$  e  $999\text{cm}^{-1}$ , foram atribuídas às frequências derivadas dos deslocamentos, de cada uma das bandas usuais de benzenos monosubstituídos<sup>90</sup>, como resultado das interações dos anéis aromáticos vizinhos.

As bandas existentes no intervalo  $600 - 400\text{cm}^{-1}$  apresentam as mesmas dificuldades de atribuições, igualmente àquelas anteriormente discutidas. No entanto, uma das absorções derivadas provavelmente de um modo de vibração proveniente da torção do grupo "C-S-O", foi possível ser investigada, empregando-se uma solução do composto em clorofórmio. Observou-se que a banda registrada em  $537\text{cm}^{-1}$  não se modificou pela presença do solvente. Por outro lado, a banda em  $481\text{cm}^{-1}$  sofreu modificações, apresen

tando um desdobramento. GREEN<sup>91</sup> interpretou ser este resultado decorrente de dois modos fundamentais, coincidentes em aproximadamente  $481\text{cm}^{-1}$ , um dos quais desloca-se, para frequências mais altas, na presença do solvente. Este comportamento é esperado pertencer a um dos modos vibracionais de torção "C-S-O", enquanto o outro modo fundamental, que praticamente não sofreu modificação, foi interpretado pertencer a um dos modos "C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-S". A banda registrada em  $537\text{cm}^{-1}$  foi atribuída a uma segunda componente do modo vibracional "C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-S", em decorrência de um dos anéis não equivalentes, a qual não modificou sua frequência.

Apesar destas discussões terem sido desenvolvidas, levando-se em consideração artigos publicados até o ano de 1967, infelizmente pouco tem sido apresentado na literatura, a respeito de uma melhor interpretação do espectro na região do IV deste composto nos últimos anos. De todo modo com as informações colhidas, foi possível formar uma idéia geral a respeito das principais bandas existentes na região compreendida entre  $1600\text{cm}^{-1}$  e  $400\text{cm}^{-1}$  e com isto desenvolvermos um estudo comparativo, levando-se em consideração as possíveis modificações derivadas da coordenação desta substância ao íon metálico do grupo das terras raras.

#### 4.4.3 - Íon Hexafluoroarsenato, (AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>)

O grupamento AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> apresenta simetria O<sub>h</sub> regular, possuindo seis modos vibracionais normais, dois dos quais ativos na região do IV, três ativos no Raman e um não apresenta atividade.

Como já comentamos antes, este íon não apresenta tendên

cias à coordenação, no entanto, caso isto ocorra, verificar-se-á um abaixamento da simetria  $O_h$  e, por consequência, algumas alterações nas bandas no IV far-se-ão presentes. A perturbação à simetria do íon  $AsF_6^-$  causada, por exemplo, por uma covalência parcial ou semicoordenação entre um dos átomos de flúor e um cátion, baixa a simetria, pois, este flúor, não é mais equivalente aos demais, resultando em alterações perceptíveis no espectro de absorção na região do infravermelho. Ocorre que os modos vibracionais, derivados de  $\nu_3$  e  $\nu_4$ , sofrem desdobramentos e, por consequência, a simetria é baixada para  $C_{4v}$ . As correlações entre estas simetrias encontram-se na tabela 4.7 abaixo:

Tab. 4.7 - Correlação entre os grupos  $O_h$  e  $C_{4v}$

$O_h$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
	$A_{1g}$	$E_g$	$T_{1u}(IV)$	$T_{1u}(IV)$	$T_{2g}$	$T_{2u}$
$C_{4v}$	$A_1$	$A_1 + B_1$	$A_1 + E$	$A_1 + E$	$B_2 + E$	$B_1 + E$
	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 podemos observar, as frequências vibracionais correspondentes a  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_5$ , e  $\nu_6$  tornam-se todas ativas no IV quando a simetria  $O_h$  é baixada para  $C_{4v}$ . Enquanto o grupo pontual  $O_h$  possui seis modos normais de vibrações, o grupo pontual  $C_{4v}$  apresenta onze modos normais de vibração, todos ativos no Raman e apenas oito ativos no infravermelho. A figura 4.3 apresenta os modos normais de vibração do ânion  $AsF_6^-$ . Na tabela 4.8, abaixo, fornecemos os valores atribuídos por NAKAMOTO<sup>74</sup> para as frequências de estiramento do íon  $AsF_6^-$ .

Tab. 4.8 - Correlação entre os modos de vibração e as frequências para o íon  $AsF_6^-$ .

Espécies	$A_{1g}$	$E_g$	$T_{1u}$	$T_{1u}$	$T_{2g}$	$T_{2u}$
Frequência ( $cm^{-1}$ )	679	565	700	400	372	-

A figura 4.4 apresenta, em escala reduzida, o espectro na região do IV do  $KAsF_6$  emulsionado em nujol. Observa-se nele que as frequências das bandas  $\nu_1$  e  $\nu_3$ , se apresentam na mesma região indicada por NAKAMOTO<sup>74</sup>.

#### 4.4.4 - Análise dos Espectros dos Complexos na Região $4000-200cm^{-1}$

Na tabela 4.9, são apresentados os valores numéricos das frequências das principais bandas existentes no ligante e nos

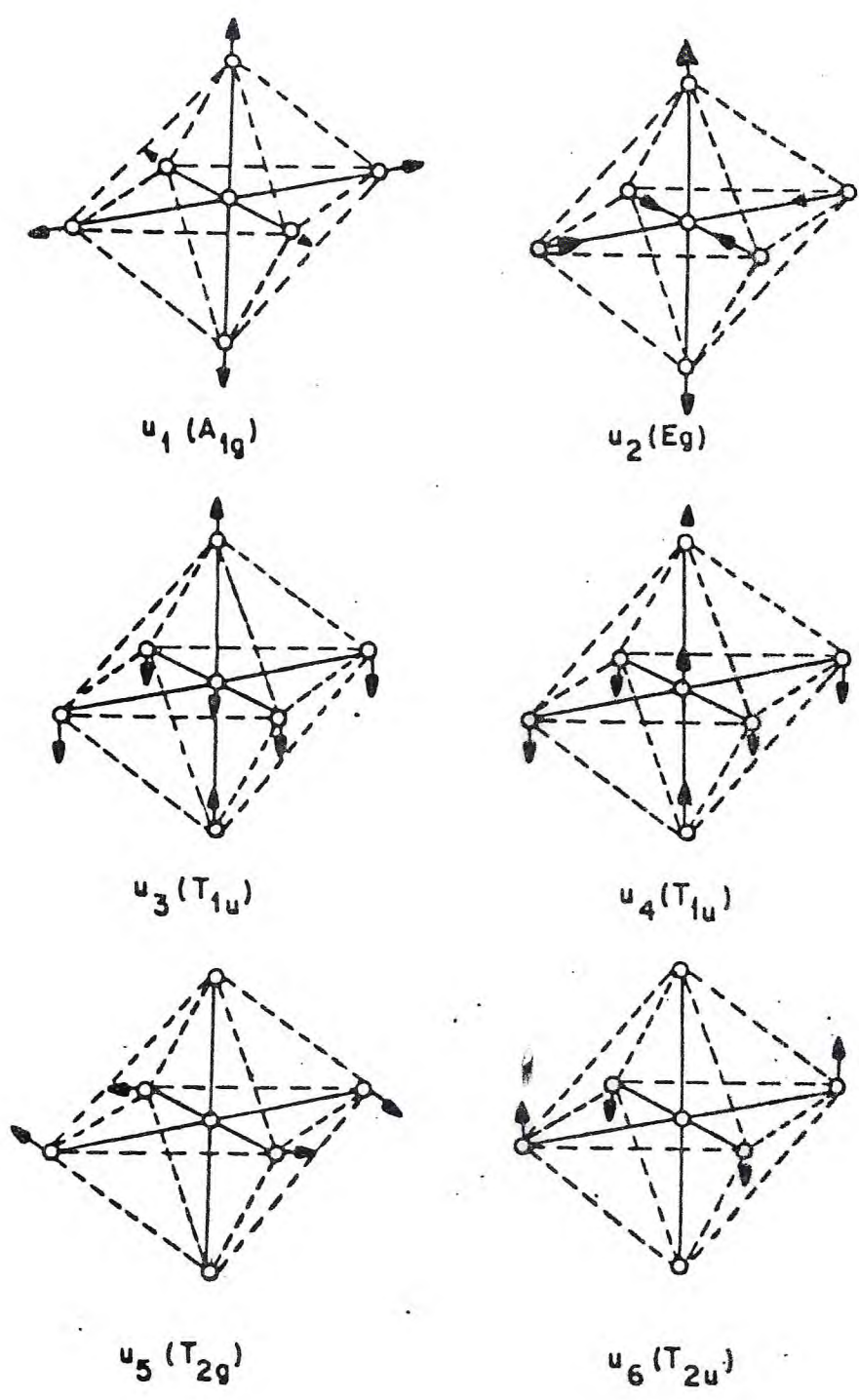


Fig. 4.3 - Modos normais de vibração do ânion  $\text{AsF}_6^-$ .

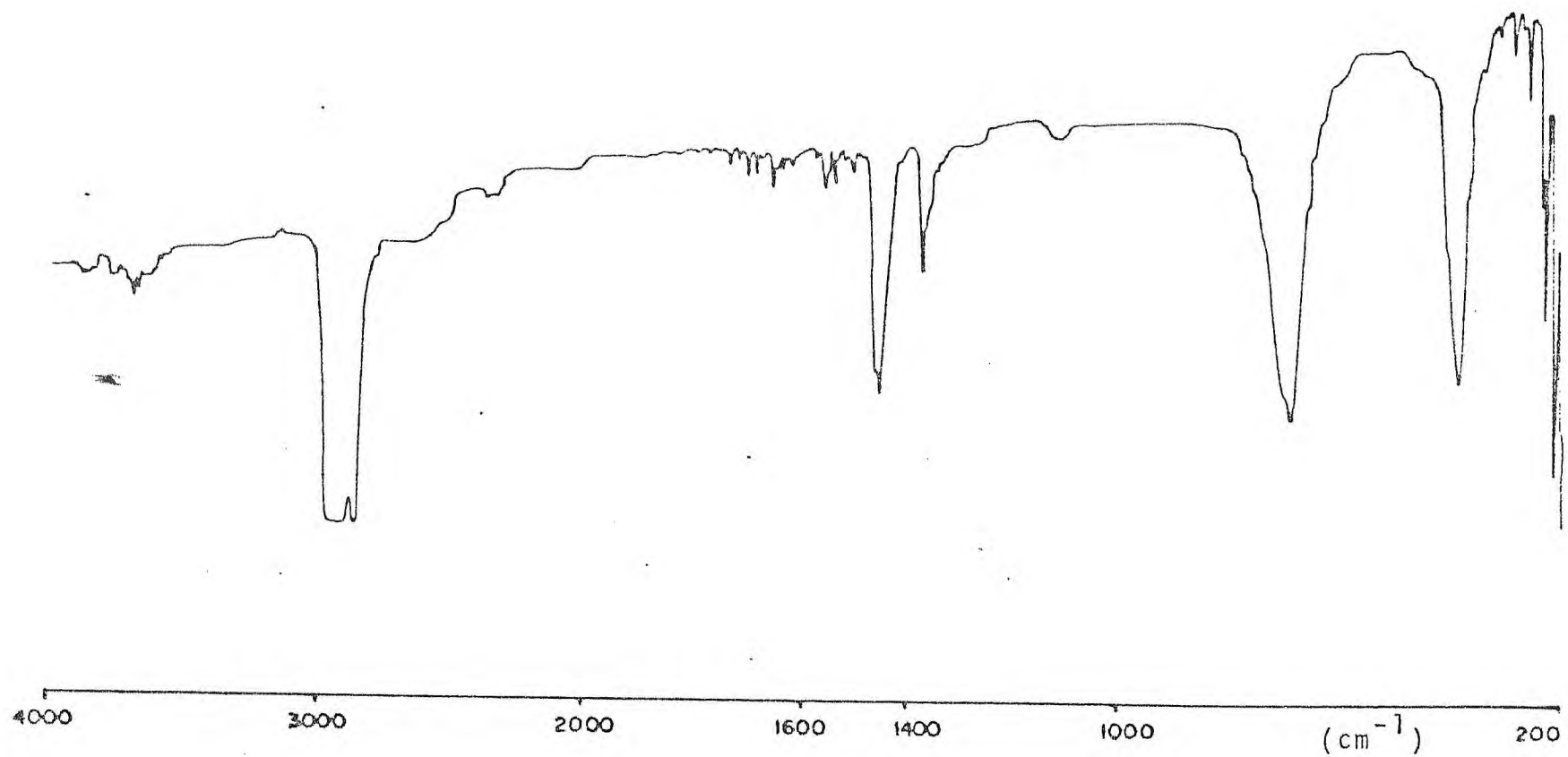


Fig. 4.4 - Espectro de absorção na região do IV do KAsF<sub>6</sub>.

compostos sintetizados. Nas figuras 4.5 a 4.10 estão registrados os espectros de alguns complexos. De início estudaremos as regiões compreendidas entre  $3500-3200\text{cm}^{-1}$  e de  $1640$  a  $1600\text{cm}^{-1}$ . Normalmente aqui estão presentes as bandas de absorção de hidroxilas que indicam também a presença de água nos complexos. É possível constatar que as mesmas estão ausentes, confirmando assim que os compostos são anidros.

Observa-se nos espectros de todos os complexos obtidos, um deslocamento da frequência de estiramento "S-O" para regiões

Tab. 4.9 - Principais bandas dos espectros nos complexos de fórmula geral  $|M(\text{DPSO})_7|(\text{AsF}_6)_3$  M = terras raras.

COMPOSTO	$\text{AsF}_6^-$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		DPSO ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_{\text{C-S}}$	$\nu_{\text{S-O}}$
$\text{AsF}_6^-$	696	390	-	-
DPSO	-	-	684	1040
Sc	695	395	695en	962
Y	690	390	690en	975
Ce	695	395	695en	972
Nd	695	395	695en	970
Eu	690	395	690en	970
Tm	690	390	690en	970

en= encoberta

de frequências mais baixas. Assim deslocamentos de  $78\text{cm}^{-1}$  foram verificados e uma pequena variação entre os mesmos pode ser obser



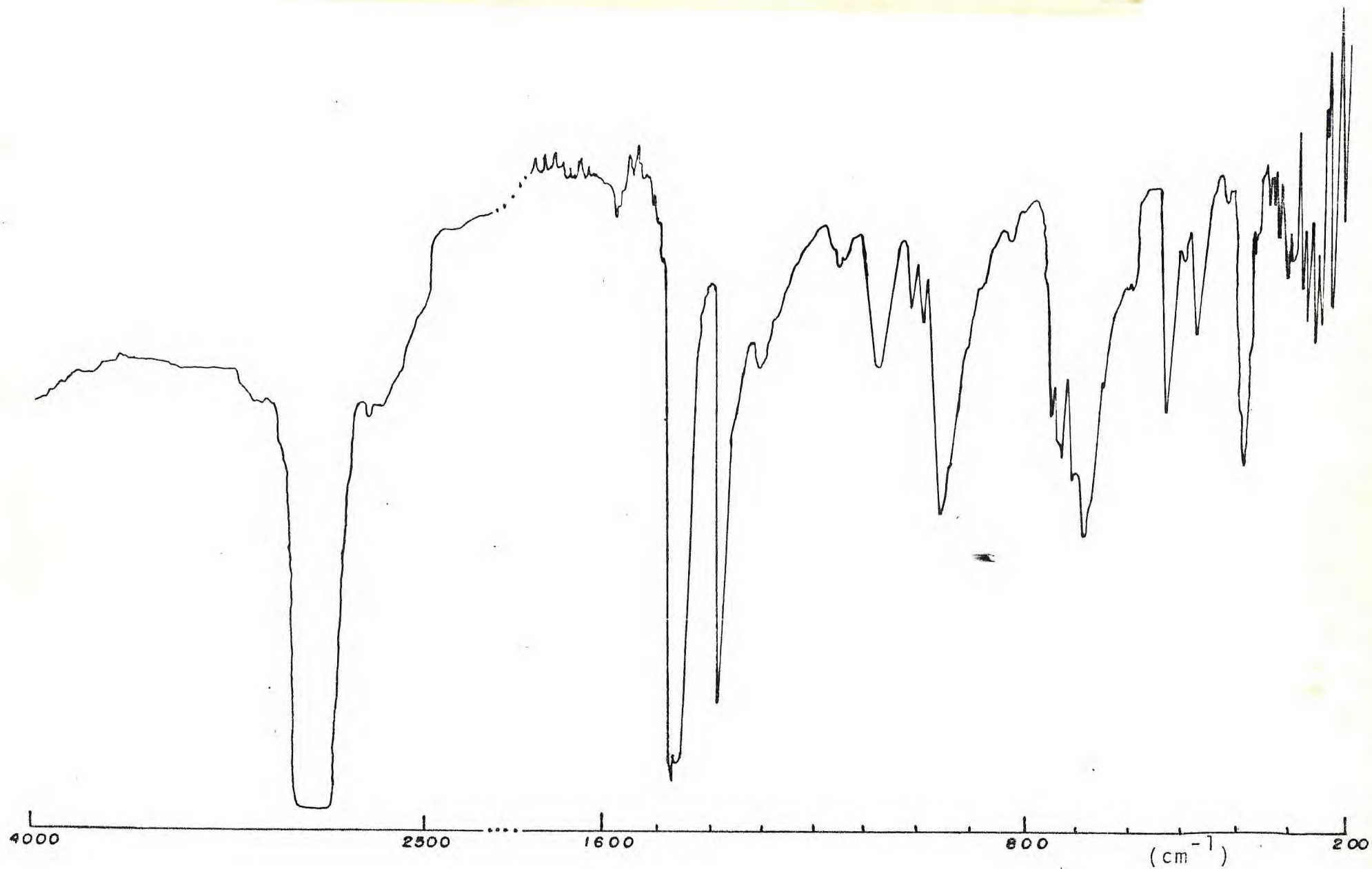


Fig. 4.5 - Espectro de absorção na região do IV do  $|\text{Sc}(\text{DPSO})_7|(\text{AsF}_6)_3$

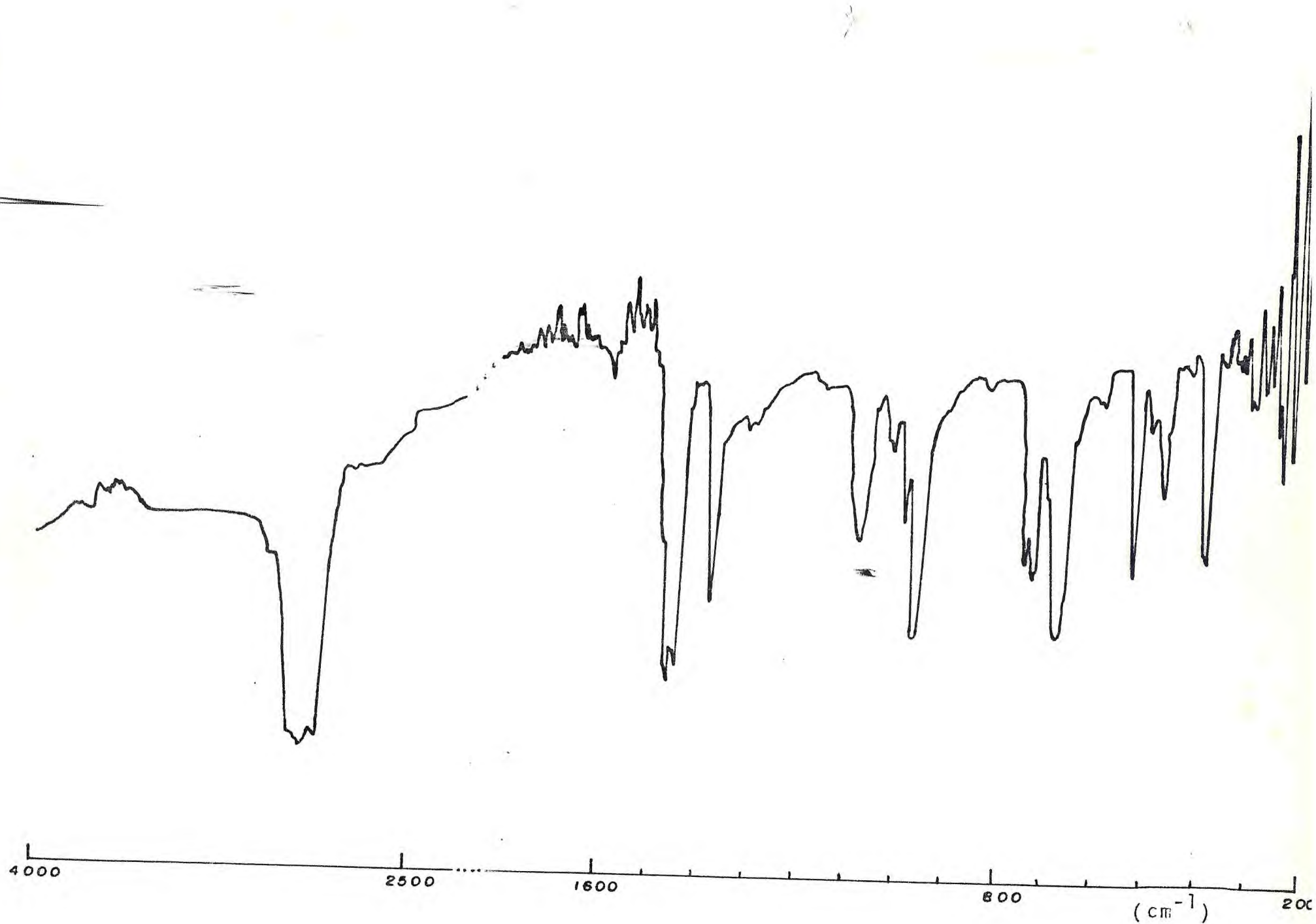


Fig. 4.6 - Espectro de absorção na região do IV do  $[\text{Y}(\text{DPSO})_7](\text{AsF}_6)_3$

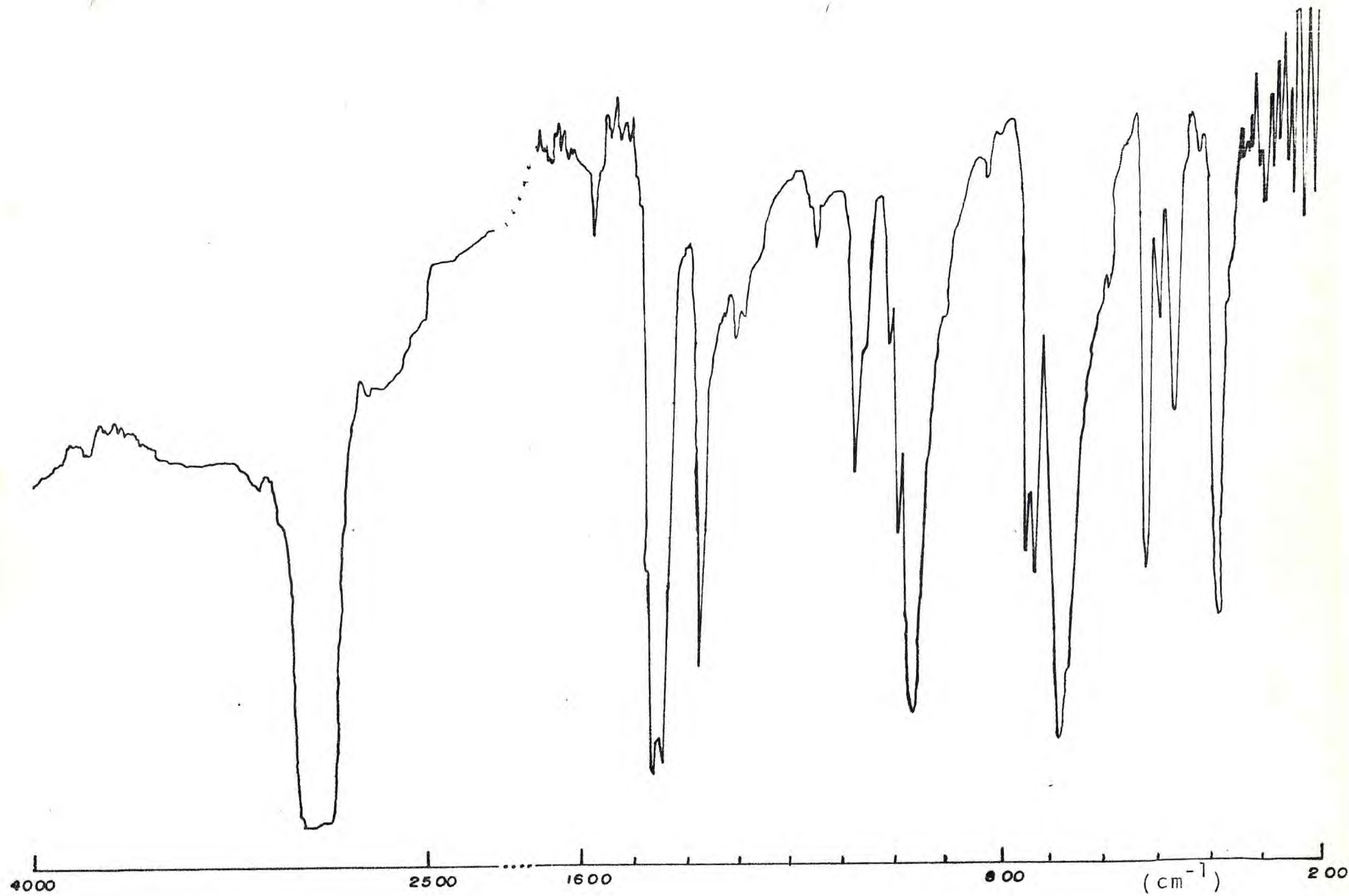


Fig. 4.7 - Espectro de absorção na região do IV do  $|\text{Ce}(\text{DPSO})_7|(\text{AsF}_6)_3$

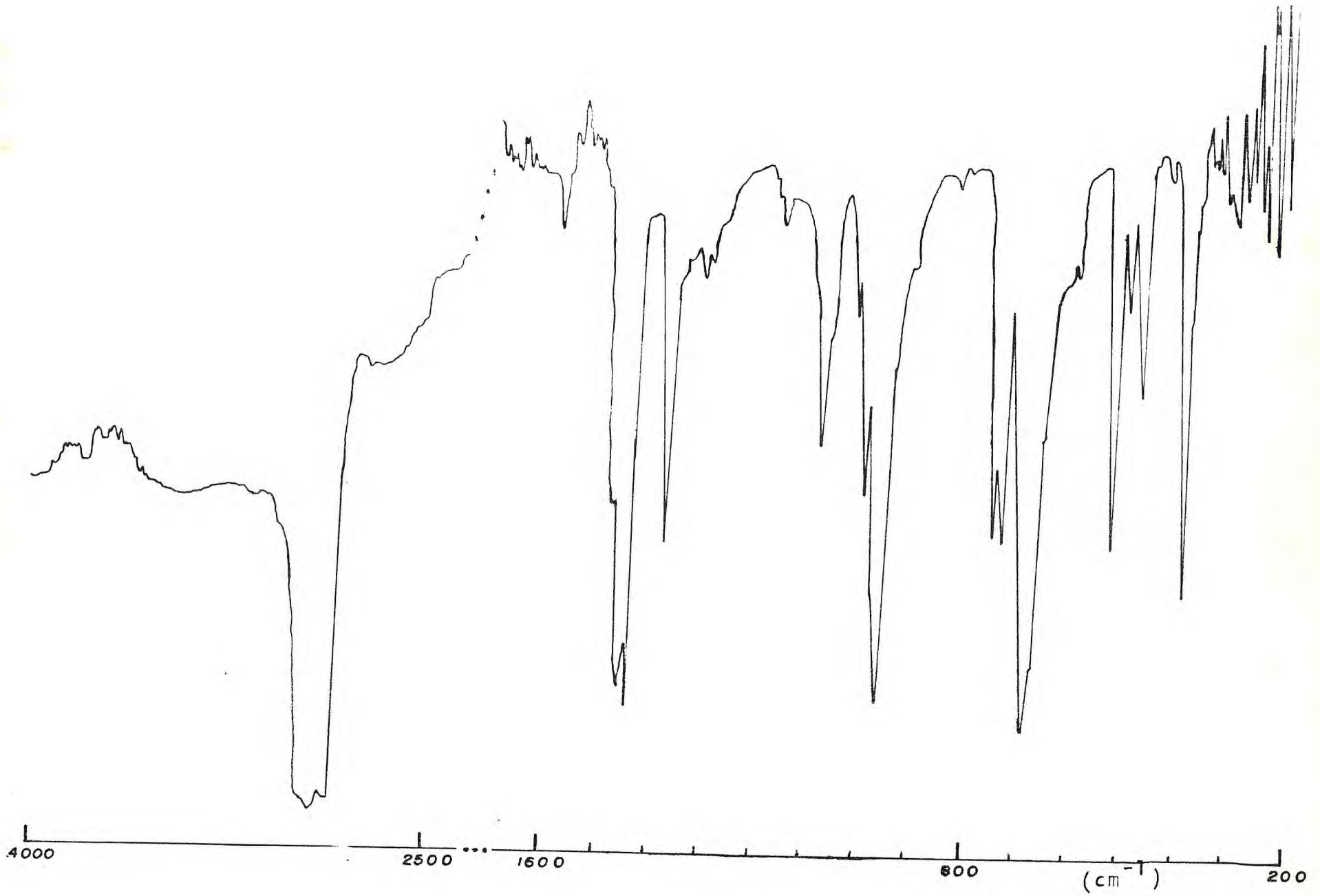


Fig. 4.8 - Espectro de absorção na região do IV do  $[\text{Nd}(\text{DPSO})_7](\text{AsF}_6)_3$

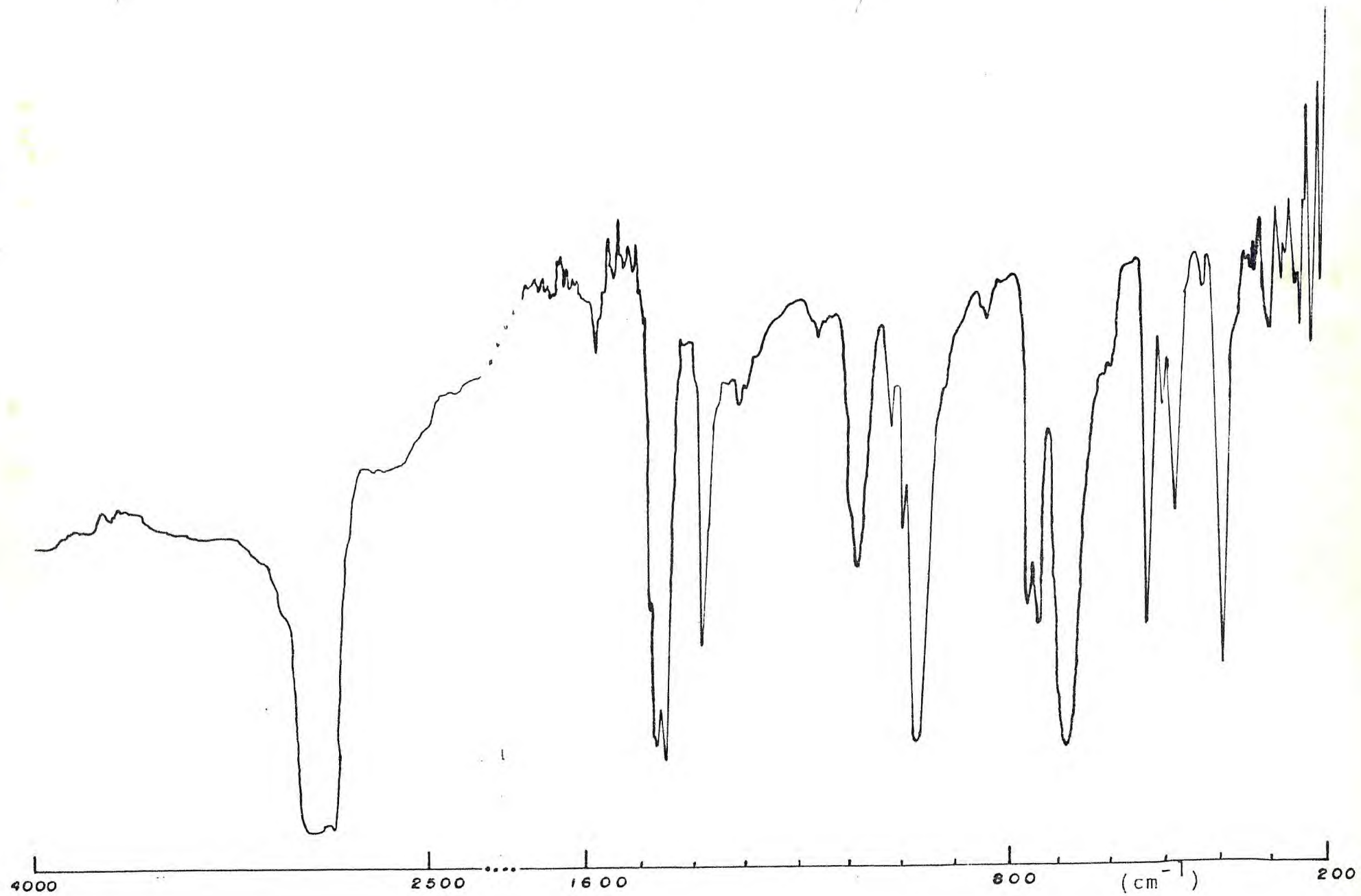


Fig. 4.9 - Espectro de absorção na região do IV do  $[\text{Eu}(\text{DPSO})_7](\text{AsF}_6)_3$ .

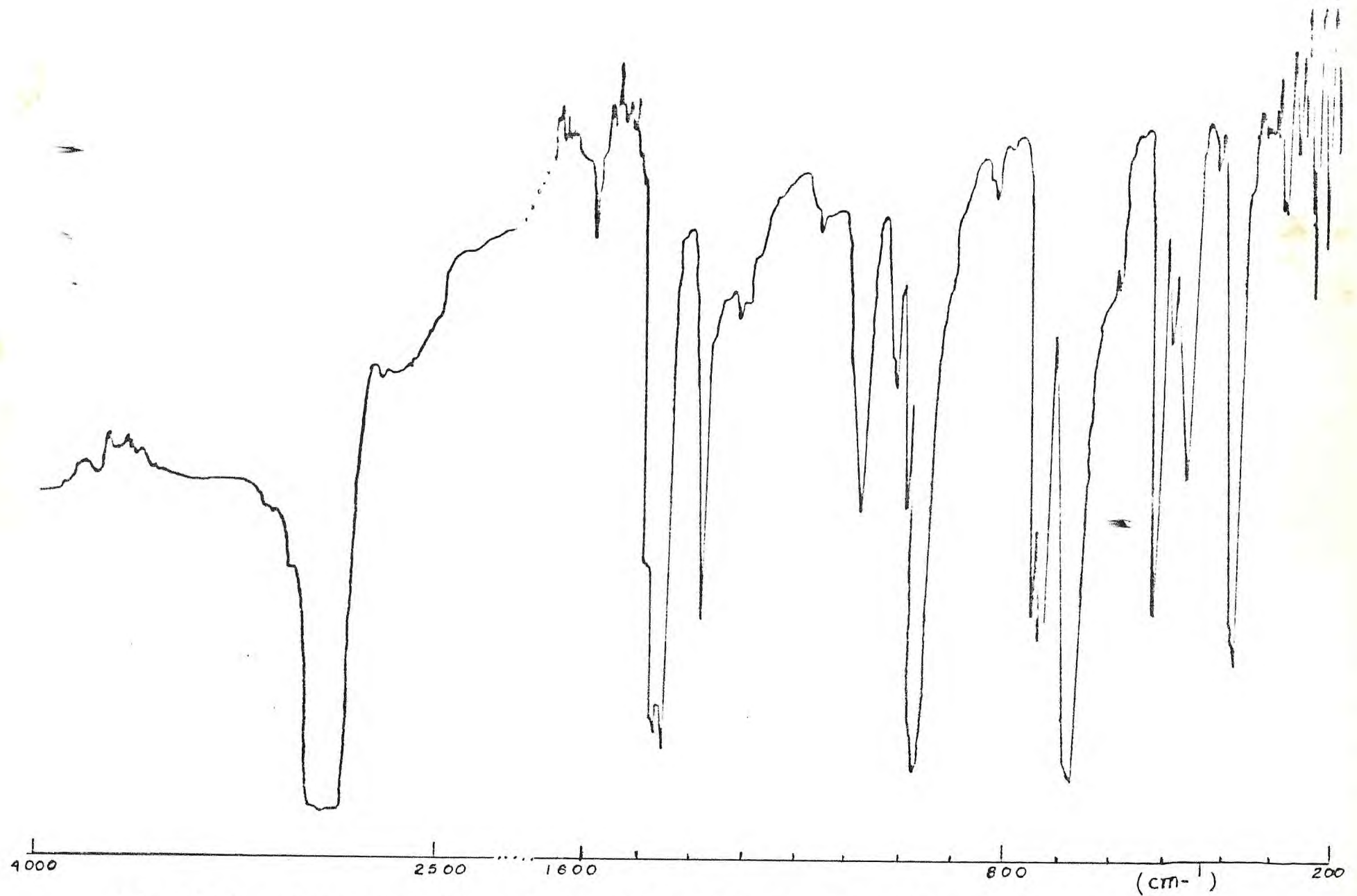


Fig. 4.10 - Espectro de Absorção na região do IV do  $|\text{Tm}(\text{DPSO})_7|(\text{AsF}_6)_3$ .

vada. Inicialmente observamos que os espectros não diferem, entre si de forma sensível. Este fato pode ser atribuído, em grande parte, à semelhança das configurações eletrônicas dos íons de terras raras, onde a única variação se verifica no número de elétrons da camada 4f. Como sabemos, esta camada não exerce grande influência sobre as ligações. No entanto, podemos constatar que, no espectro do composto de escândio, o deslocamento da frequência de estiramento "S-O" experimentou o maior valor. Este íon, que possui propriedades químicas muito parecidas com as dos lantanídeos, difere das demais terras raras, principalmente, devido ao seu tamanho e alta densidade de carga presente no núcleo; propriedades estas que aumentam a capacidade deste metal em atrair pares de elétrons e, conseqüentemente, sua facilidade em integrar na formação de complexos. Um exemplo que pode ser citado, evidenciando este comportamento, refere-se ao espectro do complexo envolvendo este metal e a TMU<sup>92</sup>, onde o deslocamento experimentado, pela frequência de estiramento da carbonila, é nitidamente superior àqueles verificados nos demais complexos de terras raras<sup>62</sup> desta mesma natureza. Assim, no espectro da figura 4.5, podemos verificar que o deslocamento sofrido pelo grupo sulfóxido foi na ordem de  $78\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente  $10\text{cm}^{-1}$  acima dos valores observados nos demais complexos.

Como já foi discutido anteriormente, apesar da coordenação em sulfóxidos se verificar tanto utilizando o átomo de enxofre como o de oxigênio, dependendo da natureza do metal ou ácido de Lewis envolvido na reação e dos grupamentos orgânicos ligados ao enxofre, a variação da frequência, para região de menor ener

gia, indica-nos que a complexação se verifica através do átomo de oxigênio do grupo sulfóxido, repetindo, assim, o mesmo comportamento de outros trabalhos envolvendo o DPSO e sais de lantanídeos na formação de complexos. Com referência aos demais espectros relacionados aos complexos de lantanídeos, não observamos qualquer relação entre as variações de deslocamentos e algum outro fator que formalize, racionalmente, uma explicação tomando-se como base as propriedades químicas dos íons.

Ao executar um estudo comparativo, envolvendo os compostos de coordenação sintetizados com o DPSO e outros sais de lantanídeos, mantendo o mesmo metal, foi possível obter conclusões a respeito da influência do ânion  $\text{AsF}_6^-$  sobre o deslocamentos sofrido pela frequência do grupo sulfóxido. Como resultado observamos que o deslocamento foi sensível à variação do ânion e aumentou na ordem:  $\text{I}^- < \text{PF}_6^- < \text{ClO}_4^- < \text{AsF}_6^-$ , repetindo-se o mesmo comportamento verificado para complexos de  $\text{TMU}^{62}$  e tornando evidente a provável influência do ânion  $\text{AsF}_6^-$  como uma espécie estabilizadora quando de formação de complexos. É interessante também citar que no composto de  $\text{Sc(III)}$ , está presente o maior deslocamento, pois no complexo  $[\text{Sc}(\text{DPSO})_6](\text{ClO}_4)_3$  a frequência do grupo sulfóxido é  $11\text{cm}^{-1}$  maior em comparação ao obtido neste trabalho.

A banda existente na região de 690-680, possivelmente dobrada, conforme mencionamos antes, e atribuída ao estiramento "C-S" do DPSO livre, aparece bem mais larga nos espectros dos complexos como consequência da superposição com a banda da vibração  $\nu_3$  do ânion. No entanto, podemos indicar que este estiramento, repetindo o mesmo comportamento apresentado em outros comple



xos de DPSO, não sofreu modificação com o efeito da complexação, pois a frequência não se deslocou de modo perceptível para outras regiões.

Com relação às bandas registradas na região  $600-450\text{cm}^{-1}$ , algumas abordagens podem ser desenvolvidas. Inicialmente, recordemos os comentários, relativos ao trabalho de GREEN<sup>92</sup>, sobre as modificações sofridas por estas absorções devido à influência do solvente clorofórmio, onde a banda registrada em  $\sim 480\text{cm}^{-1}$  no ligante livre seria, na verdade, uma coincidência de dois modos vibracionais. No espectro dos compostos verificamos o aparecimento de uma nova banda em aproximadamente  $507\text{cm}^{-1}$  nos complexos de lantanídeos e  $515\text{cm}^{-1}$  no complexo constituído pelo íon escândio, e ainda uma pequena modificação na banda registrada no ligante em  $\sim 480\text{cm}^{-1}$ . Como esta nova absorção dificilmente poderia ser atribuída à ligação metal-ligante, por razões posteriormente discutidas, é razoável afirmarmos que esta banda deve ser proveniente do desdobramento daquela registrada em aproximadamente  $480\text{cm}^{-1}$ , sendo, portanto, originária de um dos modos vibracionais da torção (C-S-O) e surgida, muito provavelmente, em face dos efeitos decorrentes da coordenação do átomo de oxigênio ao íon metálico. É oportuno citarmos que um efeito similar foi verificado por GREEN<sup>92</sup>, no complexo  $\text{CdI}_2(\text{DPSO})_2$ , onde a fraca absorção surgida em  $507\text{cm}^{-1}$  foi atribuída ao modo vibracional  $\delta(\text{CSO})$ . As outras duas absorções, em  $\sim 540\text{cm}^{-1}$  e em  $\sim 480\text{cm}^{-1}$ , não foram de modo sensível modificadas pelo efeito da coordenação, excetuando o aparecimento de um pequeno ombro a direita da banda registrada em  $\sim 480\text{cm}^{-1}$ , demonstrando o mesmo comportamento obser

vado por GREEN<sup>92</sup> para o complexo de iodeto de cádmio solubilizado em clorofórmio. As bandas referentes ao estiramento C-H aromático, que aparecem na forma de um duplete separadas de  $20\text{cm}^{-1}$ , não se modificaram nos complexos.

A pequena absorção, registrada no ligante em  $1160\text{cm}^{-1}$  desapareceu em alguns compostos e em outros diminuiu acentuadamente, indicando, assim, que esta banda, realmente pode pertencer à sulfona presente no DPSO como impureza. Quando purificamos os compostos preparados, com um solvente em que a sulfona é muito solúvel, como o etanol, verificamos através dos espectros, ser possível eliminar total ou parcialmente esta impureza.

Das bandas presentes no ligante em 1089, 1071, 1019 e  $996\text{cm}^{-1}$ , a primeira e a terceira, respectivamente, diminuíram bastante de intensidade nos complexos. Baseando-nos nas explicações de PINCHAS e colaboradores<sup>89</sup>, ao estudar o efeito dos solventes clorofórmio e tetracloreto de carbono sobre o DPSO, a diminuição de intensidade nestas absorções pode ser resultante de ressonâncias provenientes de vibrações nos anéis decorrentes do efeito da coordenação do oxigênio. Com relação às outras duas absorções, em alguns compostos não houve alteração e em outros uma pequena diminuição de intensidade em relação à absorção do grupo sulfóxido.

No que se refere às bandas do ânion  $\text{AsF}_6^-$ , ativas no infravermelho, verificamos que as mesmas não sofreram desdobramentos e, deste modo, as absorções em  $\sim 390\text{cm}^{-1}$  e  $\sim 696\text{cm}^{-1}$  do sal  $\text{KAsF}_6$  continuaram inalteradas nos compostos. Observamos que esta última frequência está encobrindo a absorção referente ao

estiramento (C-S) do DPSO.

#### 4.4.5 - O Estiramento "S-O" em Complexos Envolvendo o Sal $\text{Ln}(\text{AsF}_6)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ; Ln = lantanídeos.

Compostos envolvendo os sais hexafluoroarsenatos de lantanídeos e o DMSO foram anteriormente obtidos neste Departamento<sup>64</sup>.

Dando continuidade aos estudos desenvolvidos, na introdução desta dissertação, sobre a influência dos grupamentos ligados ao enxofre, com relação à natureza da ligação metal-sulfóxido, seria oportuno, um estudo comparativo entre complexos de DPSO e DMSO que contêm o mesmo sal. Um dos fatores que influenciam mais fortemente os efeitos que causam diferenças na interação metal-sulfóxido em complexos, são os efeitos indutivos dos grupamentos ligados ao enxofre, pois os grupos alquílicos agem como doadores e os grupos arílicos como aceptores de elétrons nestes compostos<sup>8</sup>. Outros fatores que poderiam interferir na interação metal-ligante, tais como: simetria do complexo, o ângulo da ligação metal-oxigênio-enxofre e os ângulos próprios do sulfóxido em questão, não serão levados em consideração, devido à ausência de estudos relativos à estrutura cristalina destes complexos. O espectro na região do infravermelho do DMSO tem sido mais bem estudado que o espectro do DPSO, e por isso as atribuições de várias bandas do DMSO são bem conhecidas. Na tabela 4.10 estão contidos os valores numéricos das principais bandas de absorção do DMSO e do complexo de európio. Nas figuras 4.11 e 4.12 estão os es

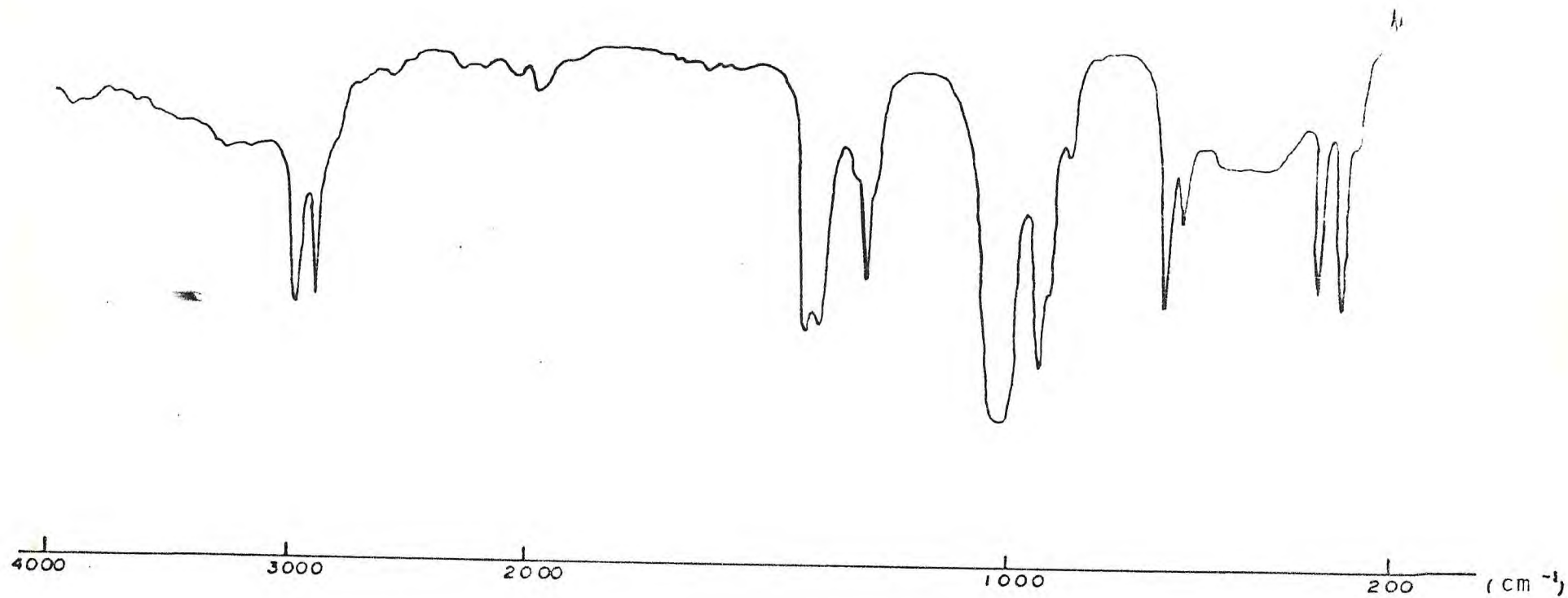


Fig. 4.11 - Espectro de absorção na região do IV do DMSO. .

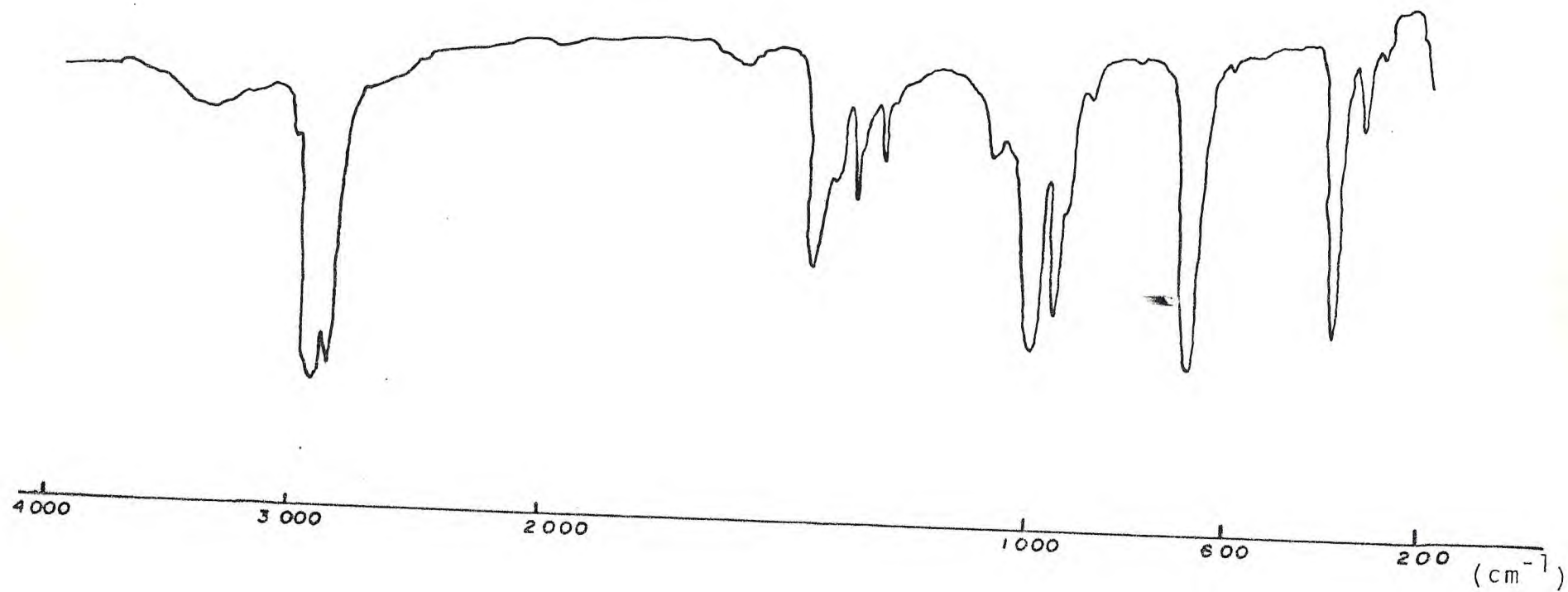
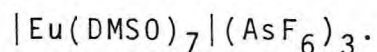


Fig. 4.12 - Espectro de absorção na região do IV do  $[\text{Eu}(\text{DMSO})_7](\text{AsF}_6)_3$

pectros do DMSO e do composto de európio, respectivamente.

Tab. 4.10 - Principais bandas do espectro de absorção na região do infravermelho\* do DMSO e do complexo:



COMPOSTO	S-O ( $\text{cm}^{-1}$ )	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )		C-S ( $\text{cm}^{-1}$ )
		$\nu_3$	$\nu_4$	
DMSO	1050	-	-	686
$ \text{Eu}(\text{DMSO})_7 (\text{AsF}_6)_3$	1000	690	390	690en

\* COSTA, E. A. - Comunicação privada. en = encoberta

O DMSO, na forma livre apresenta uma forte banda de absorção em  $\sim 1050\text{cm}^{-1}$  a qual é atribuída a frequência de estiramento "S-O"<sup>93</sup>. No entanto, as análises de coordenadas normais do DMSO e o cálculo de distribuição de energia potencial dos modos normais de vibração, demonstraram que existe uma considerável mistura de modos de vibração nesta região, próxima de  $\sim 1050\text{cm}^{-1}$ .

Acredita-se, atualmente, que o estiramento do grupo sulfóxido, no DMSO, contenha apenas metade de caráter sulfóxido, sendo o restante associado com modos "rocking" dos grupos metílicos. No que se refere ainda ao estiramento S-O desta molécula, COTTON e colaboradores<sup>93</sup> afirmaram que a coordenação do sulfóxido, através do oxigênio, resulta em dois efeitos opostos. O primeiro refere-se ao acoplamento cinético dos osiladores (S-O) e

(M-O), que implica em um aumento da frequência de estiramento (S-O) e o segundo em um decréscimo na ordem de ligação ( $d_{\pi} - p_{\pi}$ ) do sulfóxido que baixaria a frequência de estiramento (S-O).

Normalmente o segundo efeito, segundo o autor, sobrepuja o primeiro, nos complexos onde a ligação se verifica através do oxigênio. Este raciocínio pode ser estendido a outros sulfóxidos e acreditamos que o DPSO tenha o mesmo comportamento, mesmo levando em consideração os efeitos decorrentes da presença dos grupos arílicos.

A ligação pelo átomo de enxofre aumenta a doação  $d_{\pi} - p_{\pi}$  e, conseqüentemente, aumenta o estiramento (S-O). Conforme observamos, nos espectros dos complexos de DPSO, os deslocamentos são da ordem de  $70\text{cm}^{-1}$  em média. Nos complexos de DMSO estes deslocamentos para menores frequências não foram superiores a  $50\text{cm}^{-1}$ . Como vemos, os grupos fenílicos, de algum modo, exercem uma relativa estabilidade nos complexos, ou ainda podemos afirmar que o decréscimo na ordem de ligação  $d_{\pi} - p_{\pi}$  do sulfóxido nos compostos com DPSO é superior, isto comparado aos complexos de DMSO, onde o mesmo sistema é mantido. É interessante citarmos ainda que os efeitos estéricos, neste caso, não foram evidenciados como fatores dominantes, pois do lantânio ao neodímio a coordenação foi de oito moléculas do ligante, porém do samário ao lutécio a coordenação foi mantida com sete DMSO coordenados, repetindo neste, último caso, o mesmo comportamento dos complexos com DPSO.

Considerando que os grupos fenílicos agem como aceptores de elétrons no DPSO, poderíamos esperar que, como a ligação se processa pelo oxigênio e os lantanídeos têm baixa tendência para

agir como ácidos moles, a frequência de estiramento "S-O" nos complexos do DPSO seria inferior, no entanto isto não se verifica e outros fatores devem estar interagindo para explicar melhor este comportamento.

As demais absorções relacionadas aos modos de vibração dos grupos metálicos e da ligação "C-S", tanto no ligante como nos complexos, não sofreram variações perceptíveis. Do mesmo modo, não verificamos, ao longo de toda a série, deslocamentos das frequências do grupo "S-O" que pudessem fornecer algum subsídio para relacionarmos qualquer das propriedades dos metais com a possível estabilidade dos compostos de coordenação, tanto no DPSO quanto no DMSO.

#### 4.4.6 - A ligação metal-oxigênio nos complexos de DPSO com íons Ln(III).

De acordo com FERRARO<sup>94</sup>, a banda de absorção referente ao estiramento da ligação metal-ligante possui algumas características que facilitam, consideravelmente, sua identificação. Geralmente, esta absorção no espectro de IV apresenta-se larga, com média intensidade e intimamente relacionada com o tipo de metal envolvido.

Não detectamos, na literatura, nenhum trabalho que investigasse a ligação oxigênio-metal entre o DPSO e íons lantanídeos. Sabe-se que esta ligação para complexos envolvendo metais de transição<sup>38</sup> ocorre na região de  $480-435\text{cm}^{-1}$ . Para o complexo com perclorato de índio e DMSO, ADAMS e colaboradores<sup>95</sup> encontraram



esta frequência na região de  $450-400\text{cm}^{-1}$

As vibrações M-O, para complexos com íons lantanídeos, encontram-se em regiões de baixa frequência, geralmente abaixo de  $220\text{cm}^{-1}$ , para muitos dos casos conhecidos<sup>62</sup>. Esta baixa energia está relacionada não somente a massa dos lantanídeos, mas, também, ao caráter pouco coordenante desses íons, conforme veremos, a seguir, quando estudarmos os espectros de transição eletrônica.

Esta absorção poderia ser muito útil para efetuarmos estudos mais profundos a respeito desta ligação, porém nesta região a precisão das absorções é muito restrita, pois ocorrem muitos acoplamentos e, além disso, é muito provável que diferentes modos de vibração possam ocorrer para esta ligação.

Foram obtidos espectros de infravermelho na região de  $500-180\text{cm}^{-1}$  para alguns complexos. Apesar de não haver sido registrado o espectro do DPSO, nesta região, foi possível concluir que a fraca absorção registrada em  $185\text{cm}^{-1}$ , para o composto de ítrio, deve ser a responsável pela ligação metal-ligante. Como, geralmente, este elemento, nas ligações desta natureza, apresenta esta frequência em região mais alta, e outra absorção para os demais compostos nesta região não foi observada, concluímos que, para os demais complexos, a absorção ocorre em regiões de mais baixa frequência. Na figura 4.13, registramos os espectros para alguns complexos. O espectro do sal  $\text{KAsF}_6$  não apresentou nenhuma absorção abaixo de  $270\text{cm}^{-1}$ . Assim podemos concluir que a ligação envolvendo o oxigênio do grupo sulfóxido do DPSO aos íons trivalentes da série  $f^n$ , não deverá apresentar diferenças substanciais

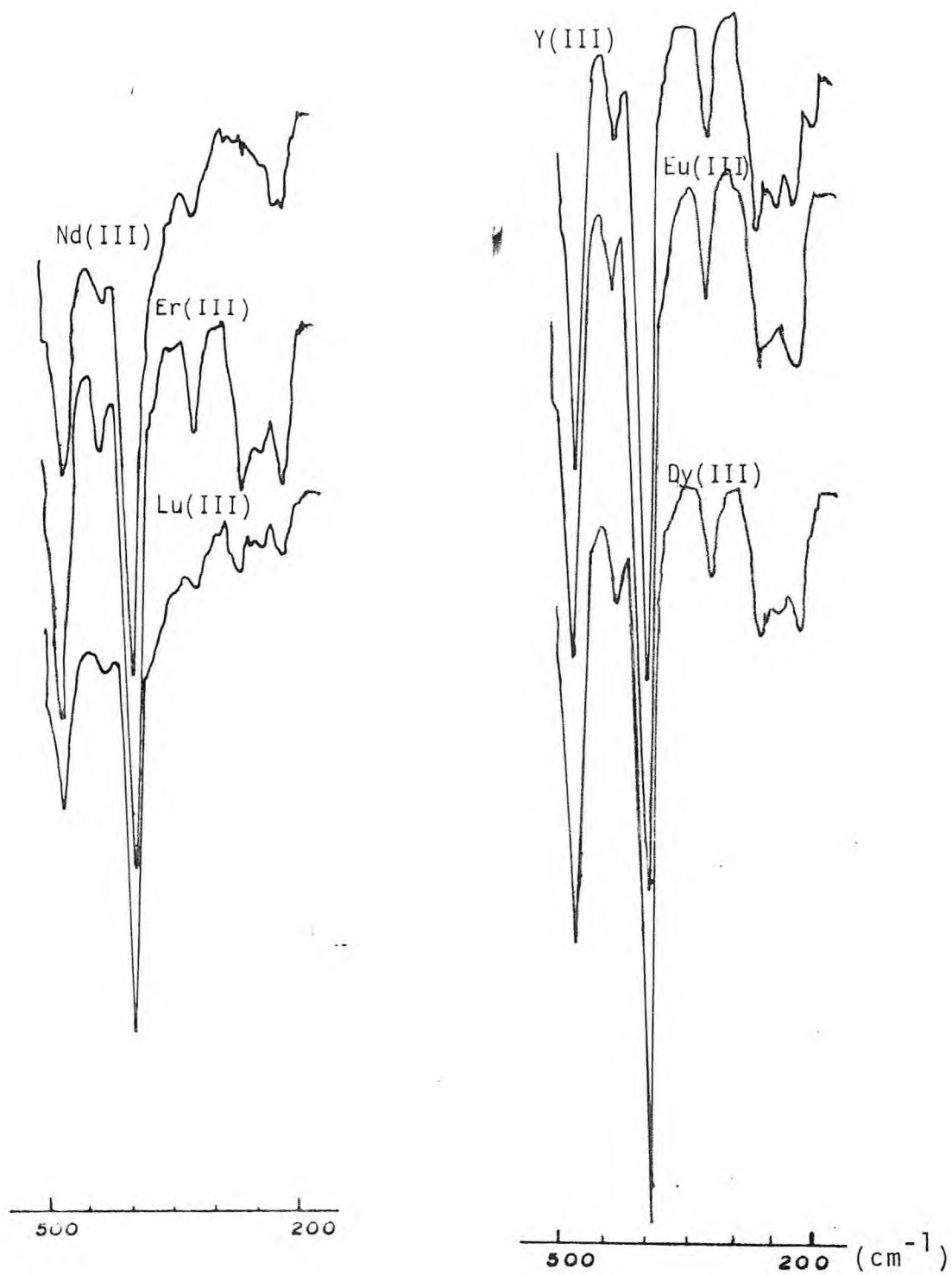


Fig. 4.13 - Espectros de absorção na região do IV afastado para vários compostos.

em relação a ligantes que envolvem outros grupamentos, tais como:  $\rightarrow P=O$ ,  $\rightarrow C=O$ , e que esta ligação é de baixa estabilidade, confirmando o caráter muito pouco coordenante desses íons, se comparado, por exemplo, aos metais do bloco d.

Com relação aos espectros de absorção, na região do infravermelho, podemos resumir nas seguintes conclusões:

a) Ausência de bandas na região de absorção de hidroxilas, indicando que a água não está coordenada nos complexos, sendo isto confirmado também se examinarmos as curvas termogravimétricas, que serão discutidas no último tópico.

b) Deslocamento da banda de absorção referente a frequência de estiramento da ligação "S-O" do ligante, para região de frequência mais baixa, indicando que a coordenação ocorre através do átomo de oxigênio do grupo sulfóxido.

c) Presença de duas novas bandas de absorção nas regiões de  $\sim 390\text{cm}^{-1}$  e  $\sim 690\text{cm}^{-1}$ , as quais confirmaram os resultados relativos às medidas de condutância sobre o caráter não coordenante do  $\text{AsF}_6^-$ .

d) Evidências de que a ligação oxigênio-metal entre o DPSO e íons lantanídeos trivalentes ocorre em regiões abaixo de  $200\text{cm}^{-1}$ , confirmando deste modo o mesmo comportamento observado em outros ligantes nestes tipos de complexos.

e) Todos os complexos apresentam, aparentemente, o mesmo comportamento se levarmos em consideração os deslocamentos ocorridos na absorção do grupo sulfóxido. Isto também pode ser confirmado, se observarmos que as curvas termogravimétricas apresentaram patamares de decomposição dos complexos no mesmo intervalo

de temperatura, conforme veremos adiante.

Nos compostos de DPSO envolvendo sais de lantanídeos contendo os ânions  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  e  $\text{I}^-$ , o deslocamento " $\Delta\nu(\text{S-O})$ " é inferior ao verificado nos compostos envolvendo os sais  $\text{M}(\text{AsF}_6^-)_3$ ,  $\text{M}$  = terras raras. Logo, concluímos que o ânion  $\text{AsF}_6^-$  atua de algum modo no sentido de fortalecer a ligação metal-oxigênio nestes compostos de coordenação.

#### 4.5 - Espectros de Ressonância Nuclear Magnética ( $^1\text{H}$ )

Os espectros de RNM( $^1\text{H}$ ) do DPSO é do complexo de lantãnio foram obtidos com a finalidade de confirmar se a coordenação do ligante ao metal ocorreu através do átomo de oxigênio, conforme observamos nos espectros de IV.

Tanto a espectroscopia do infravermelho como a de RNM ( $^1\text{H}$ ), têm sido exaustivamente empregadas para distinguir entre o oxigênio e o enxofre do sulfóxido<sup>39</sup> aquele que está interagindo com o metal na coordenação. Inicialmente, foi observado nos complexos contendo sulfóxidos coordenados através do enxofre, que a banda de absorção dos prótons, ligados ao carbono vizinho ao enxofre (prótons -  $\alpha$ ), sofre deslocamento na direção de campo mais baixo<sup>40</sup>. Com relação aos compostos, onde a ligação se verificou através do oxigênio, os deslocamentos são insignificantes. A inexistência destes deslocamentos mostra que a coordenação teria baixa influência sobre os sinais de ressonância desses prótons. A coordenação pelo enxofre provoca maior diminuição da blindagem

nos prótons do que a coordenação pelo oxigênio, pois, na ligação metal-enxofre, o número de ligações que separam o metal dos prótons é menor. Além deste efeito, aquele relacionado com as constantes de acoplamento metal-próton, fornecem subsídios para confirmação do átomo coordenante.

Como podemos observar, no espectro da figura 4.14, os prótons do DPSO absorvem em 7,6ppm. O complexo envolvendo o lantânio foi escolhido para representar os compostos sintetizados em face de seu baixo paramagnetismo.

Deste modo, verificamos, conforme constatação no espectro na figura 4.15, que não houve deslocamento do pico presente no ligante em 7,6ppm, evidenciando que os prótons dos radicais fenila aparentemente não foram afetados pelo efeito da coordenação. A pequena variação existente na forma do pico é decorrente, provavelmente, de efeitos oriundos da influência do metal.

Assim podemos concluir, que o átomo utilizado pelo ligante na complexação foi o do oxigênio, confirmando, deste modo, a natureza dos íons de terras raras em agirem como ácidos moles, conforme a denominação dada por PEARSON<sup>96</sup>.

#### 4.6 - Características Espectroscópicas dos Íons de Terras Raras.

##### 4.6.1 - Introdução.

Compreende-se por terras raras, além dos lantanídeos, os elementos escândio, ítrio, lantânio e lutécio. Alguns autores

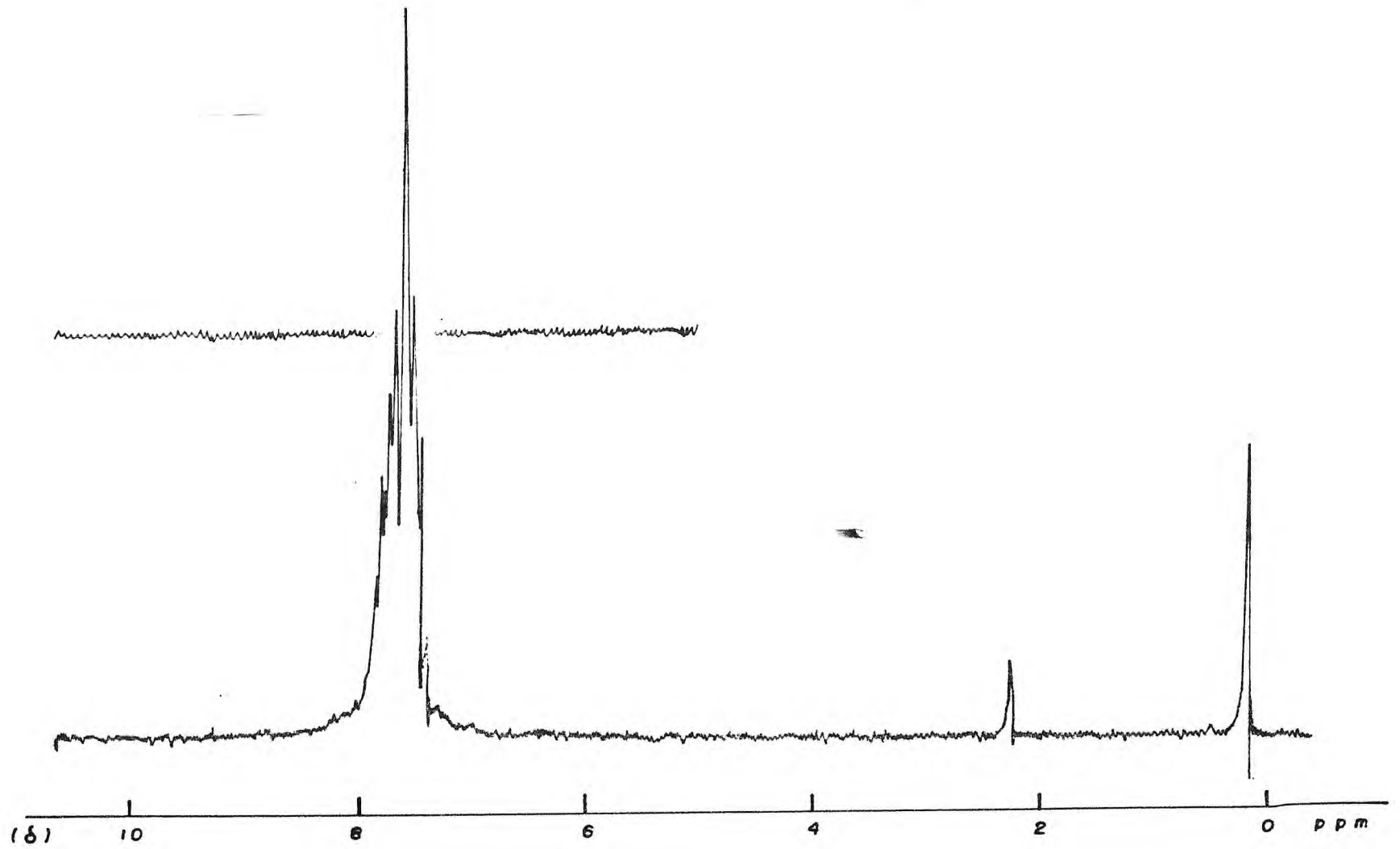


Fig. 4.14 - Espectro do RNM(<sup>1</sup>H) do DMSO.

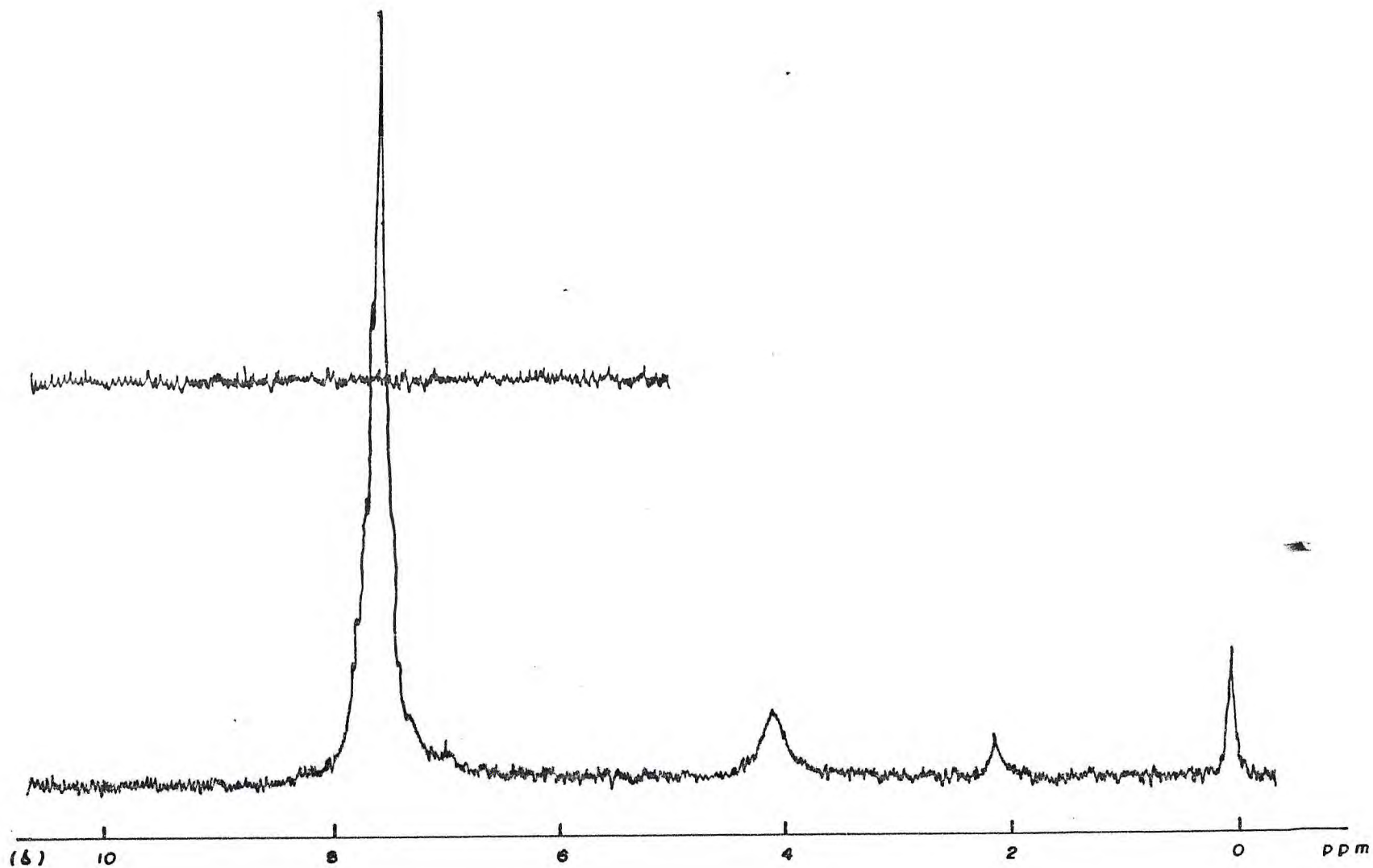


Fig. 4.15 - Espectro do RNM( $^1\text{H}$ ) do  $[\text{La}(\text{DPSO})_7](\text{AsF}_6)_3$

consideram o lantânio e o lutécio como pertencentes, também, aos lantanídeos. Os treze elementos que compõem os lantanídeos, no sentido restrito, ou seja, do cério ao itérbio, têm como similaridades o orbital "f" semipreenchido e o comportamento químico, razão da dificuldade em obtê-los separadamente. Comumente formam cátions trivalentes, embora outros estados de oxidação possam existir, e são comercializados na forma de óxidos, sais hidratados, etc. .

Observamos, nestes elementos, que embora haja um aumento no tamanho dos íons pertencentes ao grupo (III), Sc → La, verifica-se também um decréscimo no raio atômico a partir do lantânio até o lutécio. Este fenômeno é conhecido como contração lantanídica e ocorre como consequência direta do efeito da blindagem dos elétrons  $5s^2 5p^6$  sobre os elétrons  $4f^n$ , tornando-os quimicamente pouco ativos<sup>97</sup>, sendo este um dos aspectos mais próprios dos lantanídeos.

Embora esta diminuição, do tamanho dos átomos, seja um fato peculiar a esta família de elementos, considerando-os na forma de íons trivalentes, não ocorre de modo conclusivo na literatura uma relação entre os raios iônicos e o número de coordenação, pois existem vários casos de isomorfismo em toda a série. Um dos exemplos é este próprio trabalho onde o número de coordenação não se altera quando caminhamos do Sc(III) ao Lu(III). Outros exemplos são os compostos do tipo:  $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ln}(\text{BO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , onde a diferença do raio iônico é insuficiente para provocar alteração na estrutura cristalina.

Esta blindagem, exercida pelos elétrons 5s e 5p, também



explica o pequeno desdobramento do campo cristalino desses elementos, pois nos complexos que envolvem metais de transição do bloco d o desdobramento é muito superior<sup>98</sup>.

Outra diferença marcante, entre os lantanídeos e os metais de transição, a qual está relacionada também à simetria do orbital "f", diz respeito à estrutura dos complexos. Ao contrário dos metais de transição, que apresentam número de coordenação que podem ser explicados, com base nas ligações direcionais dos orbitais d, nos complexos de lantanídeos o número de ligantes e a microssimetria dos compostos praticamente independe do íon metálico mas dos efeitos estéricos e indutivos do ligante.

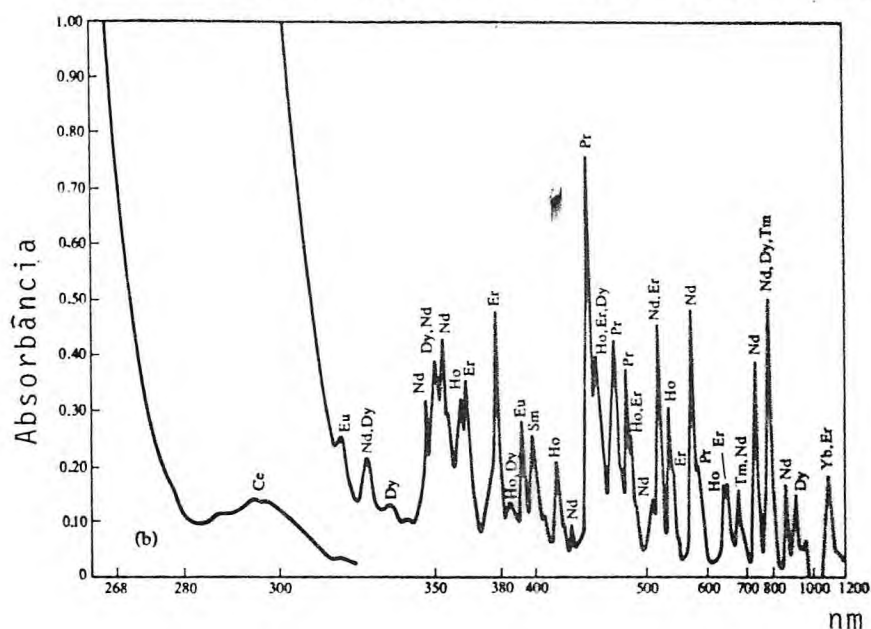
No que se refere à característica espectroscópica, os íons Sc(III), Y(III), La(III) e Lu(III) não apresentam bandas de absorção. Isto ocorre devido seus níveis e orbitais encontram-se totalmente preenchidos, além da completa ausência de elétrons desemparelhados. Os demais elementos de terras raras apresentam bandas de absorção em diferentes regiões. Assim, os seguintes íons muito fracamente coloridos: Ce(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III), absorvem quase inteiramente na região do ultra-violeta<sup>99</sup>. O Yb(III) absorve no infravermelho próximo, enquanto Pr(III), Nd(III) e Er(III) absorvem intensamente na região visível e, assim sendo, o espectro de absorção do composto  $[\text{Nd}(\text{DPSO})_7](\text{AsF}_6)_3$  será abordado no item 4.6.3. Os íons Sm(III), Dy(III), Ho(III) e Tm(III) absorvem nas três regiões. A tabela 4.11 nos indica os comprimentos de onda, das bandas de absorção mais importantes, dos íons que possuem o mesmo número de elétrons desemparelhados. Incluímos, também, os estados espectroscópicos

Tab. 4.11 - Principais absorções dos íons Ln(III), com indicação do número de elétrons desemparelhados e seus termos espectros c<sub>0</sub>picos fundamentais<sup>101</sup>.

Íon	ELÉTRONS DESEMPARELHADOS	ESTADO	PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO (Å)
La <sup>3+</sup>	0(4f <sup>0</sup> )	1S <sub>0</sub>	
Ce <sup>3+</sup>	1(4f <sup>1</sup> )	2F <sub>5/2</sub>	2105, 2220, 2380, 2520
Pr <sup>3+</sup>	2(4f <sup>2</sup> )	3H <sub>4</sub>	4445, 4690, 4822, 5885
Nd <sup>3+</sup>	3(4f <sup>3</sup> )	4I <sub>9/2</sub>	3540, 5218, 5745, 7395, 7420, 7975, 8030, 8680
Pm <sup>3+</sup>	4(4f <sup>4</sup> )	5I <sub>4</sub>	5485, 5680, 7025, 7355
Sm <sup>3+</sup>	5(4f <sup>5</sup> )	6H <sub>5/2</sub>	3625, 3745, 4020
Eu <sup>3+</sup>	6(4f <sup>6</sup> )	7F <sub>0</sub>	3755, 3941
Gd <sup>3+</sup>	7(4f <sup>7</sup> )	8S <sub>7/2</sub>	2729, 2733, 2754, 2756
Lu <sup>3+</sup>	0(4f <sup>14</sup> )	1S <sub>0</sub>	
Yb <sup>3+</sup>	1(4f <sup>13</sup> )	2F <sub>7/2</sub>	9750
Tm <sup>3+</sup>	2(4f <sup>12</sup> )	3H <sub>6</sub>	3600, 6825, 7800
Er <sup>3+</sup>	3(4f <sup>11</sup> )	4I <sub>15/2</sub>	3642, 3792, 4870, 5228, 6525
Ho <sup>3+</sup>	4(4f <sup>10</sup> )	5I <sub>8</sub>	2870, 3611, 4161, 4508, 5370, 6410
Dy <sup>3+</sup>	5(4f <sup>9</sup> )	6H <sub>15/2</sub>	3504, 3650, 9100
Tb <sup>3+</sup>	6(4f <sup>8</sup> )	7F <sub>6</sub>	2844, 3503, 3677, 4872

fundamentais de cada um dos íons<sup>100</sup>. A figura 4.16 nos fornece o espectro de absorção de uma mistura de íons lantanídeos trivalentes, em solução aquosa, na forma de percloratos<sup>101</sup>. Estas bandas

Fig. 4.16 - Espectro de absorção de uma mistura de íons Lu (III) em soluções aquosas na forma percloratos<sup>101</sup>.



são estreitas e fracas, se compararmos com bandas de absorção dos compostos de configuração  $d^n$ . Estas transições, que se verificam dentro da configuração  $4f^n$ , as quais são do tipo eletrônicas (proibidas pela regra de Laporte), resultam de fracos desdobramentos ( $100\text{cm}^{-1}$ ) e decorrem do fato de os elétrons  $4f^n$  encontrarem-se escudados pelos elétrons  $5s^2 5p^6$ , presentes em níveis mais externos<sup>102</sup>. Deste modo, os elétrons  $4f^n$  interagem mais fra

camente com o campo cristalino, em comparação aos elétrons  $d^n$ , que apresentam desdobramentos da ordem de  $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Como conseqüência, os espectros de absorção dos complexos de metais de transição podem ser correlacionados às estruturas dos mesmos à luz da teoria do campo ligante, enquanto os espectros de transições eletrônicas dos compostos de lantanídeos e sua interpretação, devido as suas limitações peculiares, é ainda muito restrita.

Os íons lantanídeos apresentam transições eletrônicas resultantes principalmente de interações intramoleculares. Esta evidência foi sugerida em virtude de os íons Ce(III) e Yb(III) não apresentarem bandas em seus espectros<sup>103</sup>, pois a excitação direta do íon não causa emissão (veja figura 4.16), porquanto as largas bandas apresentadas derivam provavelmente, de transições configuracionais do tipo  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ .

Logo os desdobramentos que por vezes aparecem nas bandas de absorção, tem uma relação com a simetria e por conseguinte com o campo cristalino resultante sobre o íon central. Em termos de acoplamentos spin-orbita, este efeito ocorre destruindo a degenerescência dos estados J (efeito stark) produzindo estreitas bandas nos espectros de absorção.

Concordamos, assim, que existe uma correlação entre essas degenerescência e a simetria do campo cristalino e, por fim, com a estrutura do composto.

Um dos fenômenos mais conhecidos e estudados, à respeito de compostos de lantanídeos, é a fluorescência, que alguns de seus íons, principalmente aqueles do centro da série, podem apre

sentar. Esta fluorescência, conforme mencionamos antes, depende da vizinhança, ou melhor, do ambiente químico criado em torno do cátion trivalente envolvido na estrutura, pois nem todas as transições possíveis resultam em fluorescência. As transições eletrônicas, que resultam em surgimento de fluorescência, podem ser estudadas se conhecermos os mecanismos resultantes de quatro etapas distintas as quais ocorrem quando o complexo sofre uma irradiação ultra-violeta, segundo concluiu WHAN e CROSBY<sup>104</sup> (veja figura 4.17). Estas etapas são:

1ª etapa - ( $S_{\text{lig}} \rightarrow S^*_{\text{lig}}$ ), a radiação é absorvida pelo ligante resultando na transição de estado singlete excitado;

2ª etapa - ( $S_{\text{lig}} \leftarrow S^*_{\text{lig}}$ ) ou ( $S^*_{\text{lig}} \rightsquigarrow T$ ), nesta segunda etapa dois mecanismos são possíveis. No primeiro temos uma transição radiativa que resulta em fluorescência. A outra possibilidade, que seria a transição singlete excitado do ligante para o estado triplete do ligante, não é radiativa.

3ª etapa - ( $S_{\text{lig}} \leftarrow T$ ) ou ( $T \rightsquigarrow 4f$ ), novamente estamos diante de duas possibilidades. A primeira é uma transição de spin proibido, que resulta em fosforescência, e a outra é um processo não radiativo e, finalmente, uma 4ª etapa, ou último estágio do mecanismo o qual é de caráter radiativo e que ocorre para o mais baixo estado energético do íon de terra rara, embora uma emissão não radiativa não possa ser completamente descartada nesse estágio.

Os processos de relaxação foram explicados por REISFELD<sup>105</sup> como sendo de três tipos: decaimento não radiativo, quando a energia de excitação seria transferida, por vibrações, para a vi

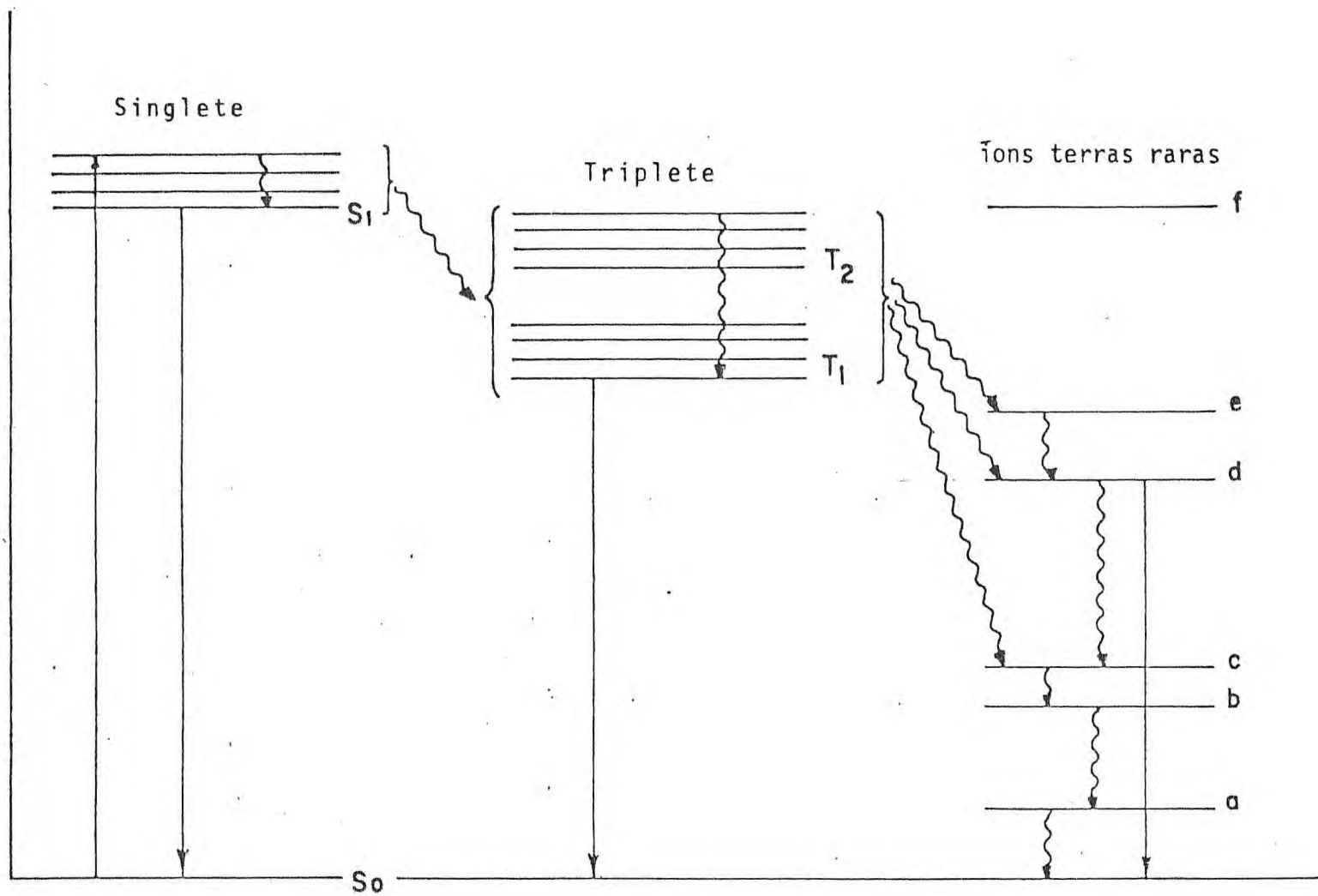


Fig. 4.17 - Diagrama de níveis de energia.

- transição radiativa
- transição não-radiativa

zinhança. Transferência não radiativa entre íons, através de processos de degradação da energia do nível excitado e, finalmente, decaimento radiativo que origina os fenômenos de fluorescência e fosforescência. A diferença entre essas duas transições está no tempo de meia vida, pois enquanto o fenômeno de fluorescência leva de  $10^{-8}$  a  $10^{-5}$  segundos para ocorrer, o de fosforescência é maior que  $10^{-3}$  s. Ainda de acordo com a regra de Hund, o nível triplete comumente está em nível energético menor que o correspondente nível singlete e por, esta razão, a fosforescência ocorre em maiores comprimentos de onda, comparados aos espectros de absorção e fluorescência.

Nem todos os íons lantanídeos são capazes de apresentar fluorescência, sendo isto possível apenas para aqueles íons que possuem níveis excitados, próximos do estado triplete do ligante<sup>106</sup>. Isto se verifica para os íons Sm(III), Eu(III), Tb(III), e Dy(III). O Eu(III), que apresenta uma fluorescência bastante intensa, será discutido, mais detalhadamente, nos próximos itens, assim como o espectros de absorção no visível do íon Nd(III).

#### 4.6.2 - Fluorescência do $[\text{Eu}(\text{DPSO})_7](\text{AsF}_6)_3$

Antes de nos detalharmos a respeito da fluorescência, apresentada pelo complexo acima, discutiremos algumas informações úteis a respeito da teoria empregada na interpretação do espectro.

Uma dada configuração  $f^n$  pode apresentar um número bastante elevado de estados energéticos, os quais podem ser representados por termos espectroscópicos que são caracterizados pelo

símbolo geral:

$$2 \times S + 1 L_J$$

Embora esta forma, de representar os diversos estados, seja muito útil, ocorrem situações onde esta representação ainda é insuficiente. No caso do Nd(III), por exemplo, a denominação em termos desses acoplamentos, chamados de Russel-Saunders, não é bastante para simbolizar todos os níveis energéticos possíveis, e outra forma de representação foi sugerida<sup>106</sup>, porém não vamos nos detalhar neste aspecto.

O desdobramento do nível J, por um campo externo, em no máximo  $2J + 1$  ou  $J + 1/2$  níveis energéticos, está intimamente relacionada com o grupo pontual do íon. Existirão  $2J + 1$  níveis, quando estamos trabalhando com íon onde  $n=\text{par}$ , quando  $n=\text{ímpar}$ , o máximo de níveis degenerados será de  $J + 1/2$ , sendo que, neste caso, cada um destes subníveis ainda é desdobrado binariamente. No entanto, esta última degenerescência não poderá ser removida por efeitos de qualquer ambiente químico formado, é o caso do íon Nd(III).

O Eu(III), que possui a configuração  $|\text{Xe}|4f^6$ , terá como termo de menor energia um septuplete, pois:  $2 \times S_{\text{max}} + 1 = 2 \times 3 + 1 = 7$ . O momento orbital de menor energia será  $L = 3$  que é representado por "F". Logo o termo de menor energia é o  ${}^7F_J$  onde J assume os valores compreendidos no intervalo  $|L - S|$  a  $|L + S|$ , ou seja,  $0 \leq J \leq 6$ , onde cada um desses níveis possuirá uma degenerescência de  $2J + 1$ , a qual terá uma relação com a microssimetria do



composto. Deste modo o nível fundamental será  ${}^7F_0$ . A figura 4.18 esquematiza os primeiros níveis, em ordem crescente de energia, e que são mais afetados pelo campo cristalino.

O processo, através do qual são desdobrados os níveis "J", pela ação de determinado campo cristalino e como relacionar as transições eletrônicas, com a possível simetria, tem sido alvo de inúmeros trabalhos científicos. É sabido que nos lantanídeos a perturbação, dos níveis resultantes dos acoplamentos spin-orbita, é muito pequena (efeito do c.c.), e os desdobramentos de "J" têm sido muito úteis no estudo da microsimetria destes compostos, a partir da interpretação dos espectros obtidos. De posse de um sistema bem definido é possível saber em quantos subníveis será desdobrado cada nível "J", como também quais transições irão ocorrer entre esses níveis stark, apenas observando critérios preestabelecidos. Esses critérios são resumidos em algumas regras que mencionaremos a seguir.

Segundo as regras de seleção estabelecidas por Laporte, são proibidas as transições de dipolo elétrico, entre estados de igual paridade, no interior da configuração  $f^n$ . No entanto, observa-se que, nos compostos de terras raras, estas transições ocorrem com grande frequência. VAN VLECK<sup>109</sup> estudou as possíveis causas para o aparecimento dessas transições proibidas e estabeleceu três possíveis condições, sugerindo alguns critérios para que as mesmas se efetivassem. Assim temos:

Transições de dipolo elétrico induzido (DEI):  $|\Delta S| = 0$  ,  
 $|\Delta L| \leq 6$  ;  $|\Delta J| = 2, 4, 6$ .

Transições de dipolo magnético (DM):  $|\Delta S| = 0$  ,  $|\Delta L| = 0$ ,

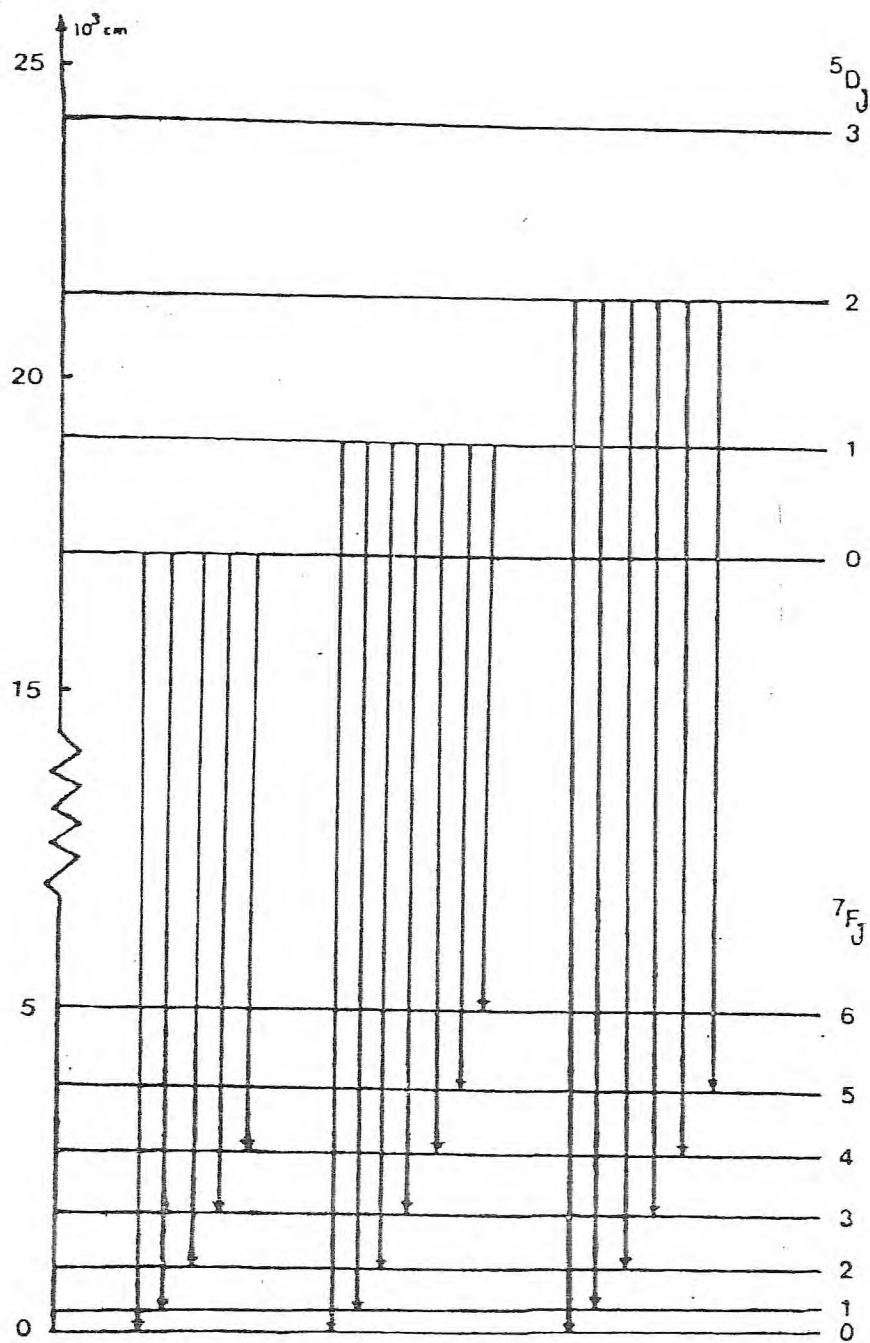


Fig. 4.18 - Algumas das transições observadas na fluorescência do íon  $\text{Eu(III)}$ .

$$|\Delta J| = 0, \pm 1 \quad (\text{exceto } 0 \leftrightarrow 0)$$

Transições de quadrupolo elétrico (QE):  $|\Delta J| \leq 2$   $|\Delta S| = 0$ ,  
 $|\Delta L| \leq 2$ .

Transições de DEI estarão presentes com maior intensidade em sistemas que não apresentam centro de simetria, embora não se possa afirmar que, momentaneamente, um sistema não seja centrossimétrico por decorrência de um efeito vibrônico proveniente, p. e., da agitação térmica. As transições de DM são mais fracas que as de DEI e são permitidas em ambientes centrossimétricos. As transições de QE são pouco estudadas, elas apresentam ordem de grandeza várias vezes inferior às de DEI e, neste estudo não foram tomadas em consideração.

A figura 4.19 representa o espectro de fluorescência, do complexo de Eu(III), na faixa de 520-720nm, na temperatura de nitrogênio líquido o qual foi obtido com o emprego de um espectrofotômetro PERKIN ELMER, modelo MPF44B, e que será utilizado para fornecer informações que possam evidenciar uma simetria em torno do íon metálico neste complexo.

O espectro, à baixa temperatura, aumenta a população de elétrons nos níveis de menor energia, diminuindo, deste modo, a probabilidade de acoplamentos vibrônicos. Os resultados obtidos, a partir do espectro do complexo e de comparações com níveis energéticos do Eu(III) determinados por DIEKE<sup>109</sup>, estão contidos na tabela 4.12 (a seguir). A figura 4.20 representa as transições presentes na tabela anterior.

Inicialmente, podemos observar que os picos mais inten

os são aqueles na faixa de 610 a 625nm, pertencentes às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , do tipo dipolo elétrico. Como já dissemos, para complexos que não apresentam centro de inversão, as transições de DE tornam-se mais evidentes, portanto podemos especular que o

Tab. 4.12 - Transições observadas no espectro de fluorescência do composto de európio.

TRANSIÇÃO	POSIÇÃO DO PICO		TRANSIÇÃO	POSIÇÃO DO PICO	
	cm <sup>-1</sup>	nm		cm <sup>-1</sup>	nm
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17256	579,5	$^5D_1 \rightarrow ^7F_0$	18993	526,5
				18622	536,9
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16949	590,0	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$	18686	535,1
	16891	592,0		18628	536,8
		18315		546,0	
		17950		557,1	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16346	611,7	$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	18083	553,0
	16233	616,0		17970	556,4
	16077	622,0		17814	561,3
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	15358	651,1	$^5D_1 \rightarrow ^7F_3$	17095	584,9
	15325	652,5		17062	586,1
	15313	653,0		17050	586,5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14635	683,3	$^5D_1 \rightarrow ^7F_4$	16372	610,8
	14224	703,0			

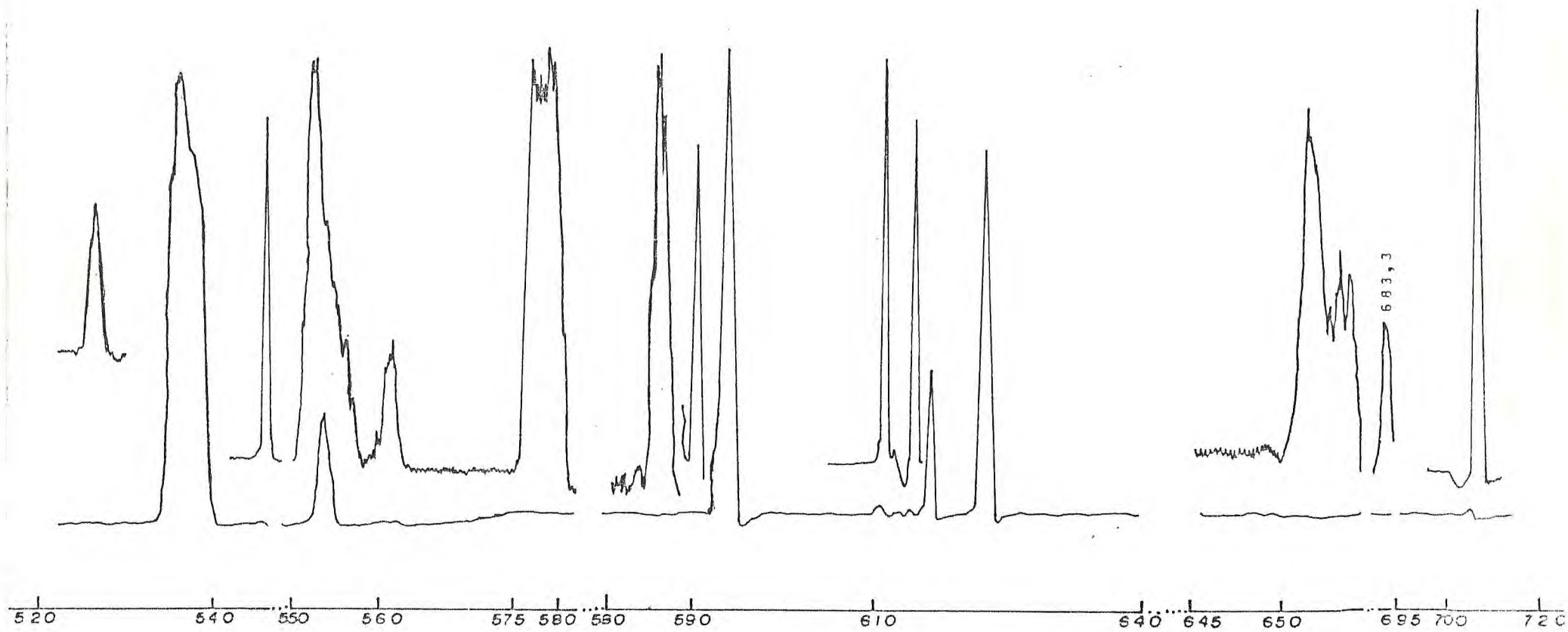


Fig. 4.19 - Espectro de fluorescência do complexo de Eu(III).

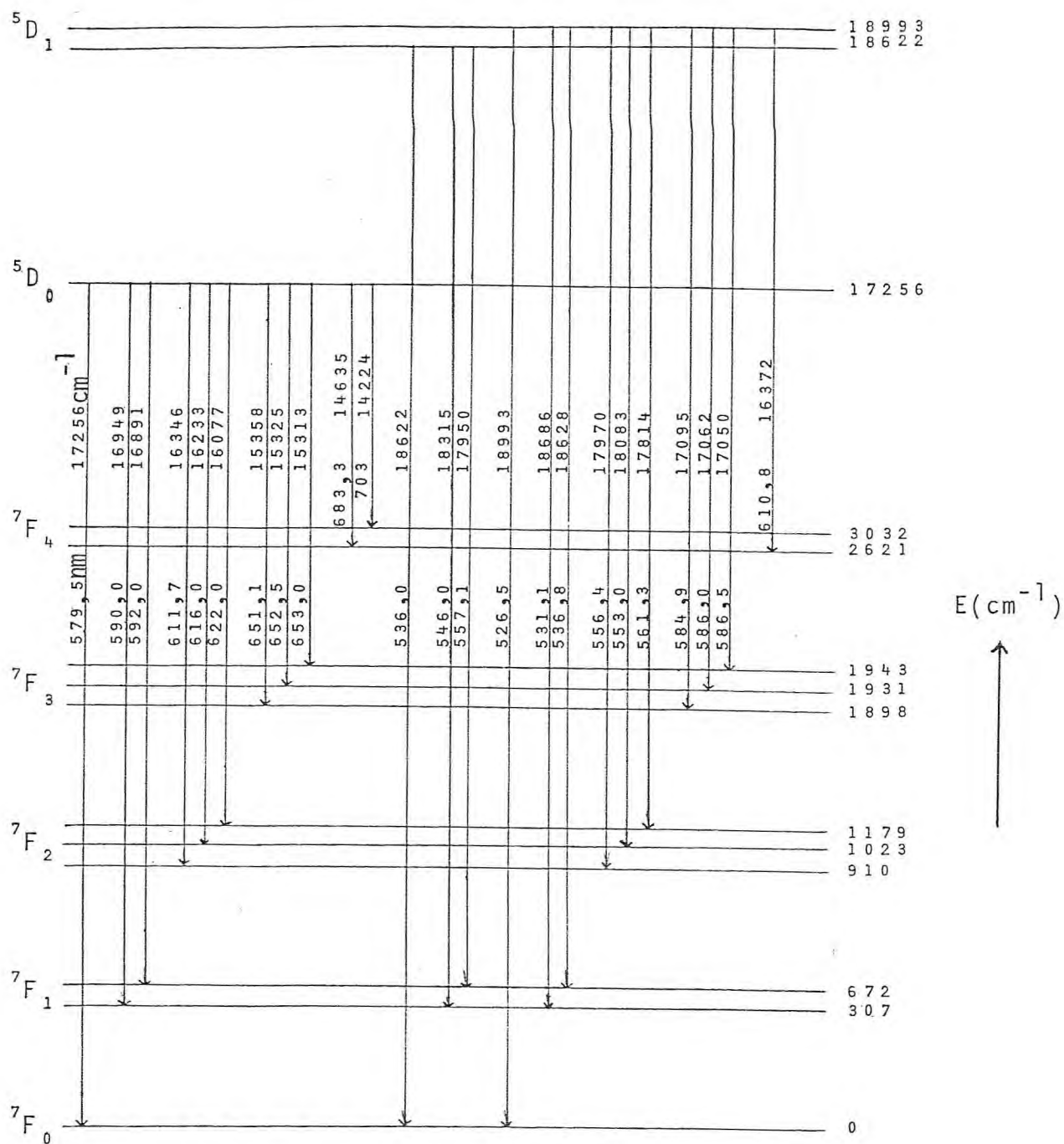


Fig. 4.20 - Diagrama das transições observadas no espectro de fluorescência do composto de Eu(III). Estão contidos os valores energéticos das transições, em  $\text{cm}^{-1}$  e nm respectivamente.

composto não deve ser centrossimétrico.

A transição de DM,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , de fraca intensidade em relação as de DE, ocorreu na forma de um duplete e pôde ser observada, quando operamos o espectrofotômetro em sua maior capacidade de resolução.

Um composto que não possui centro de inversão, geralmente, apresenta a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , a qual nos indica também a possível presença de mais de um sítio de simetria, pois esta transição não pode ser desdobrada quando existir uma única simetria pontual. O pico, referente à  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , ocorre muito fracamente em  $17256\text{cm}^{-1}$ . Devido à presença de outras bandas, menos intensas na região  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , poderíamos especular à respeito da presença de mais de um sítio de simetria ou mesmo de uma mistura equimolar de compostos de coordenação seis e oito, pois compostos com estes números de coordenação, também podem apresentar esta transição.

A presença da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  implica em algumas das simetrias  $C_{n'}$ ,  $C_{nv}$ , ou  $C_s$ , onde  $n = 1, 2, 3, 4, 5$  e  $6$ , e  $n' = 2, 3, 4$  e  $6$ , já que em sistemas que possuem centro de simetria, as regras de seleção de DE ( $|\Delta J| = 0, \pm 2, \pm 4, \text{ e } \pm 6$ ;  $0 \leftrightarrow 0$  excluído) impõem uma proibição de transição mesmo que venham a criar uma mistura de configurações.

O espectro apresenta grande complexidade, devido à presença de um número muito grande de linhas. No entanto, se levarmos em consideração as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  e as transições  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ , chegaríamos a uma estrutura compatível com os três diferentes sítios da simetria  $C_{3v}$ , conforme exame realizado no a

pêndice da tese de livre-docência de O.A.SERRA<sup>110</sup>.

Para compostos com número de coordenação sete, três tipos de geometrias poliédricas são possíveis: Octaedro monoencapuzado, prisma trigonal monoencapuzado e bipirâmide pentagonal. O prisma trigonal monoencapuzado é, provavelmente, a simetria que mais se aproxima do sítio  $C_{3v}$ , sendo, portanto, esta a estrutura mais provável.

Apesar das dificuldades de estudarmos compostos de baixa simetria, devido à presença de um grande número de linhas, e levando-se em consideração as limitações do espectrofotômetro empregado, podemos concluir que este composto apresenta uma simetria mais definida, quando comparado com a de outros compostos análogos<sup>11</sup>, precipitados pelos íons  $ClO_4^-$  e  $PF_6^-$ , os quais foram estudados por SERRA e THOMPSON<sup>11</sup>.

Os espectros de emissão do íon Eu(III) nesses compostos indicaram a presença de uma mistura de estruturas com diferentes simetrias presentes. O mesmo ocorreu com outros compostos de coordenação entre íons Ln(III) e sulfóxidos tais como TMSO, PMSO, DMSO, etc., estudados por SERRA<sup>110</sup>. Nos complexos de  $Eu^{+3}$ , coordenado a sulfóxidos, a existência de uma simetria  $C_{3v}$  foi proposta como a mais provável para aqueles compostos com número de coordenação em torno de 7,0, 6,5 e 7,5. Por exemplo, no composto  $[Eu(DMSO)_{6,5}(ClO_4)_3]$ , não se verifica a presença de centro de inversão e ocorreram duas transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e três, ou talvez quatro, transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , assemelhando-se ao complexo aqui discutido, cuja simetria proposta foi  $C_{3v}$ . O mesmo ocorreu para o  $[Eu(DMSO)_{7,5}(PF_6)_3]$ , onde foi sugerida<sup>110</sup> a presença de uma estrutura binuclear pela



união de dois octaedros biencapuzados nestes complexos.

Nas figuras 4.21 e 4.22 incluímos os quatro espectros de fluorescência dos compostos  $[\text{Eu}(\text{DMSO})_{7,5}(\text{PF}_6)_3]$ ,  $[\text{Eu}(\text{DMSO})_x(\text{ClO}_4)_3]^{110}$  e  $[\text{Eu}(\text{DPSO})_7(\text{ClO}_4)_3]$ ,  $[\text{Eu}(\text{DPSO})_7(\text{PF}_6)_3]^{111}$ . Ao se fazer uma comparação entre esses espectros e o do complexo  $[\text{Eu}(\text{DPSO})_7(\text{AsF}_6)_3]$  verifica-se-ã que, nos primeiros, ocorre presença de bandas largas dificultando a interpretação e sugerem a presença de estruturas, não bem definidas, em contraste com o espectro do complexo aqui sintetizado, este aspecto anima-nos a repensar ã respeito da influência do ânion  $\text{AsF}_6^-$  como um fator estabilizante do cation-complexo.

Os valores constantes na tabela 4.12, referentes às transições  $^5D_J \rightarrow ^7F_J$ , foram esquematizados na figura 4.20.

#### 4.6.3 - Espectro de Absorção na Região do Visível do composto $[\text{Nd}(\text{DPSO})_7(\text{AsF}_6)_3]$ .

Como já nos referimos antes, o Nd(III) que apresenta número ímpar de elétrons, terá os subníveis J desdobrados binariamente, sendo esta última degenerescência inalterável. Assim, temos para Nd(III) o nível  $4f^3$  que apresenta, como termo fundamental, o nível  $^4I_J$ , onde  $S = 3/2$ ,  $L = 6$  e J assume os seguintes valores:  $15/2$ ,  $13/2$ ,  $11/2$  e  $9/2$ , ou seja, temos 4 níveis energéticos que somaram um total de 52 subníveis.

RUNCIMAN<sup>111</sup> efetuou um estudo de sistematização e classificou os grupos pontuais em quatro categorias básicas, estabelecendo uma relação entre os desdobramentos de J e o grupo ao qual

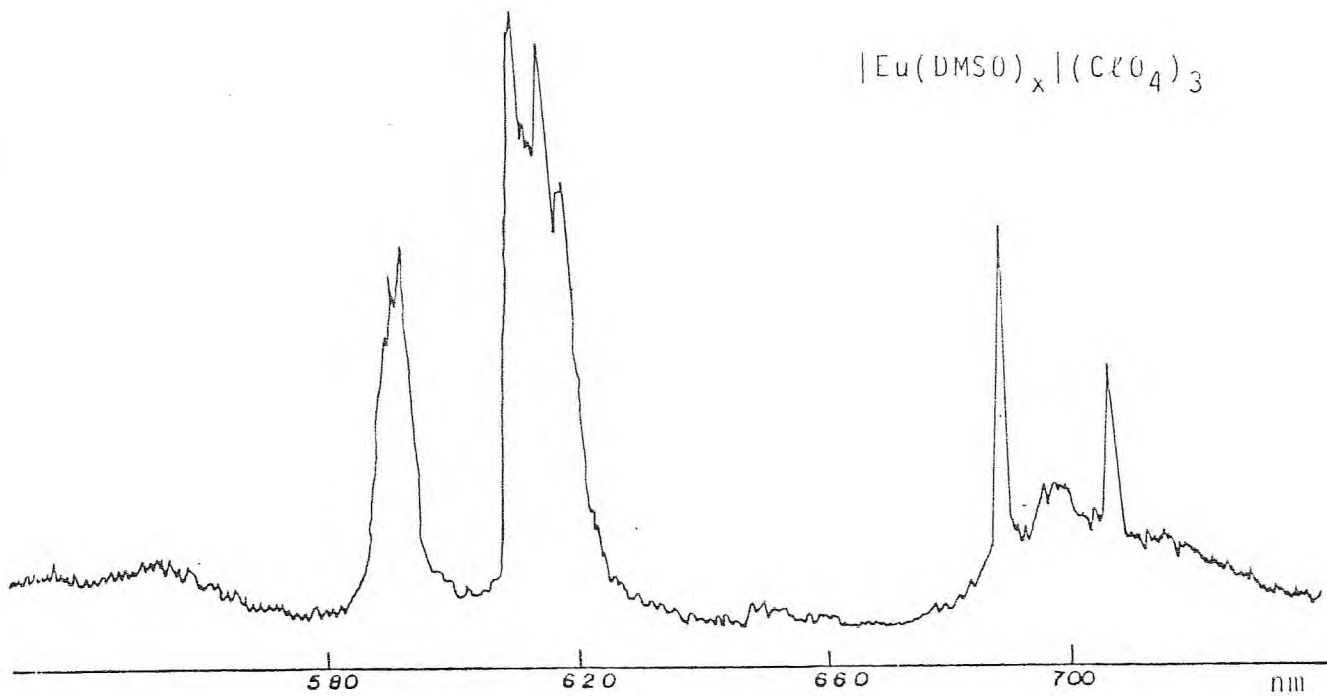
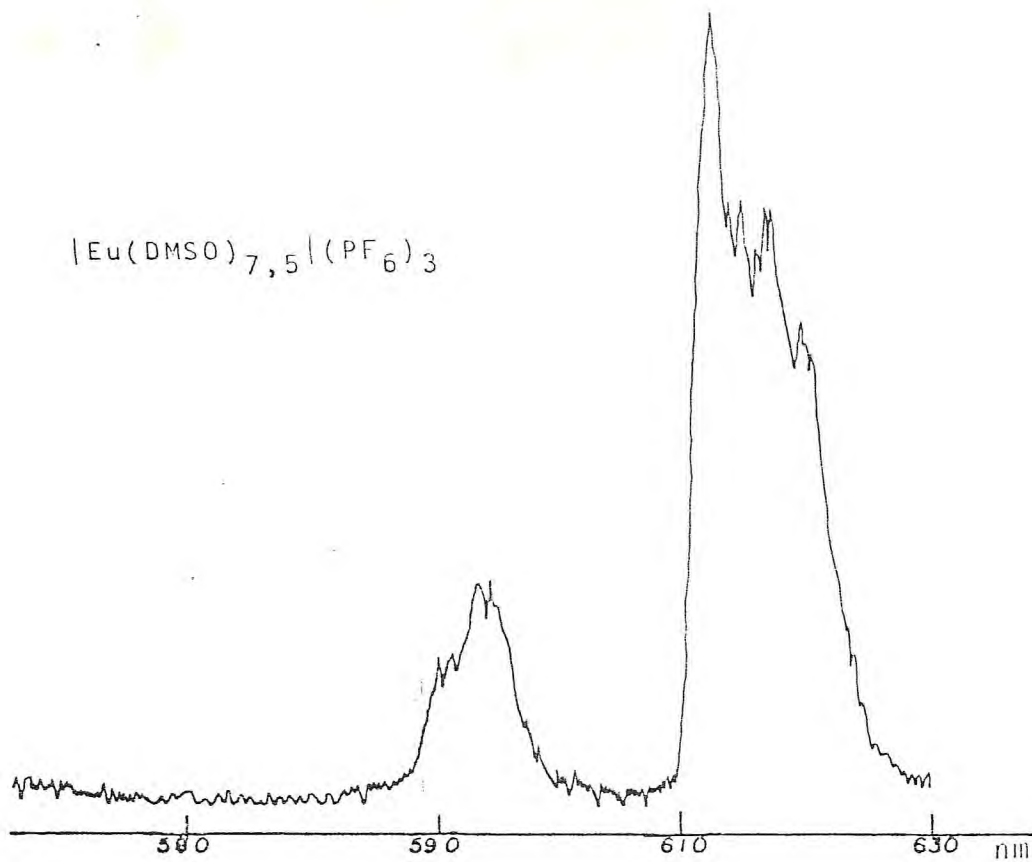


Fig. 4.21 - Espectro de fluorescência dos compostos:  $[\text{Eu}(\text{DMSO})_{7,5}](\text{PF}_6)_3$ <sup>110</sup>  
e  $[\text{Eu}(\text{DMSO})_x](\text{ClO}_4)_3$ <sup>110</sup>.

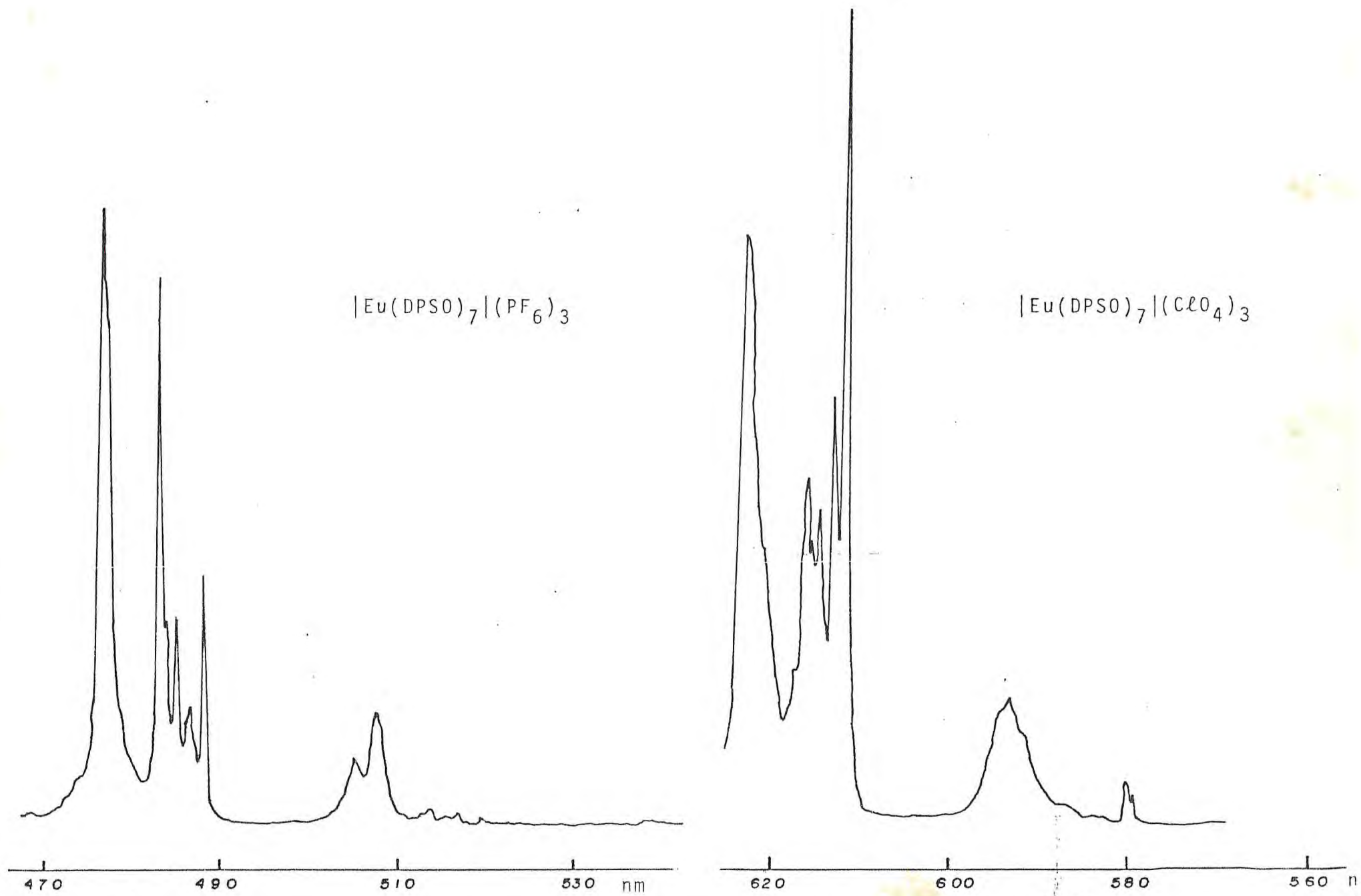


Fig. 4.22 - Espectros de fluorescência dos compostos:  $|\text{Eu}(\text{DPSO})_7|(\text{PF}_6)_3$  e  $|\text{Eu}(\text{DPSO})_7|(\text{ClO}_4)_3$

a estrutura em estudo estaria correlacionada. Os 32 grupos pontuais foram por ele divididos em quatro categorias básicas: cúbica, hexagonal, tetragonal e outras simetrias mais baixas e encontrou que  $J$  é desdobrado no mesmo número de componentes para cada membro de uma dada categoria, quando  $J$  é inteiro. Para o caso do Nd(III), onde  $J$  é fracionário, o espectro, na região do visível, irá nos ajudar a decidir a respeito não de uma simetria específica, mas se o arranjo, em relação ao íon central, é cúbico ou não-cúbico, conforme a tabela 4.13, a qual relaciona os desdobramentos dos níveis  $J$  para os dois grupos distintos.

Tab. 4.13 - Divisão dos grupos pontuais para  $J$  fracionário.

J	CÚBICAS	NÃO-CÚBICAS
1/2	1	1
3/2	1	2
5/2	2	3
7/2	3	4
9/2	3	5

Por intermédio do espectro de fluorescência, do composto de európio, chegamos à conclusão que a simetria  $C_{3v}$  é a mais provável para o íon lantanídeo trivalente nestes complexos, ou seja, uma simetria não-cúbica. O exame do espectro de absorção na região do visível do composto de neodímio permitiu confirmar que

realmente a simetria indicada como a mais viável é uma simetria não-cúbica.

Geralmente, o estudo espectroscópico dos complexos de Nd(III) é desenvolvido tomando-se como base as transições de nível fundamental  $^4I_{9/2}$  para os níveis  $^2P_{1/2}$  e para  $^2G_{7/2}$ ,  $^4G_{5/2}$ . A primeira destas transições torna-se a mais conveniente, para efeitos de atribuição, porque não ocorre desdobramento no nível  $^2P_{1/2}$  e assim temos um máximo de cinco transições, ocasionadas pelo desdobramento do nível  $^4I_{9/2}$ , em cinco subníveis. Destas transições, a relacionada com o nível base, é a mais importante, pois, como veremos adiante, ela nos permite medir o efeito nefelauxético.

É possível determinar, a partir do nível  $^2P_{1/2}$  as energias dos cinco componentes "stark" do nível de base  $^4I_{9/2}$  e assim obter o baricentro deste conjunto. Isto pode ser facilmente efetivado, se as transições puderem ser atribuídas aos picos registrados no espectro, através da relação desenvolvida por CARO e DEROUET<sup>112</sup>:

$$E_1(\text{baricentro}) = E(^{2S+1}L_{J(1)}) + \frac{\sum_{n=1}^{n=J+1/2} |(E^{2S+1}L_{J(n)} - E^{2S+1}L_{J(1)})|}{J + 1/2}$$

Para aqueles casos, onde não é possível encontrar o baricentro de  $^4I_{9/2}$ , pelo método anterior, desenvolvem-se cálculos, por correlação, entre as posições dos níveis do composto em estudo com aquelas do Nd(III):LaF<sub>3</sub> tomado como referência<sup>113</sup>.

As figuras 4.23 e 4.24 representam os espectros do com

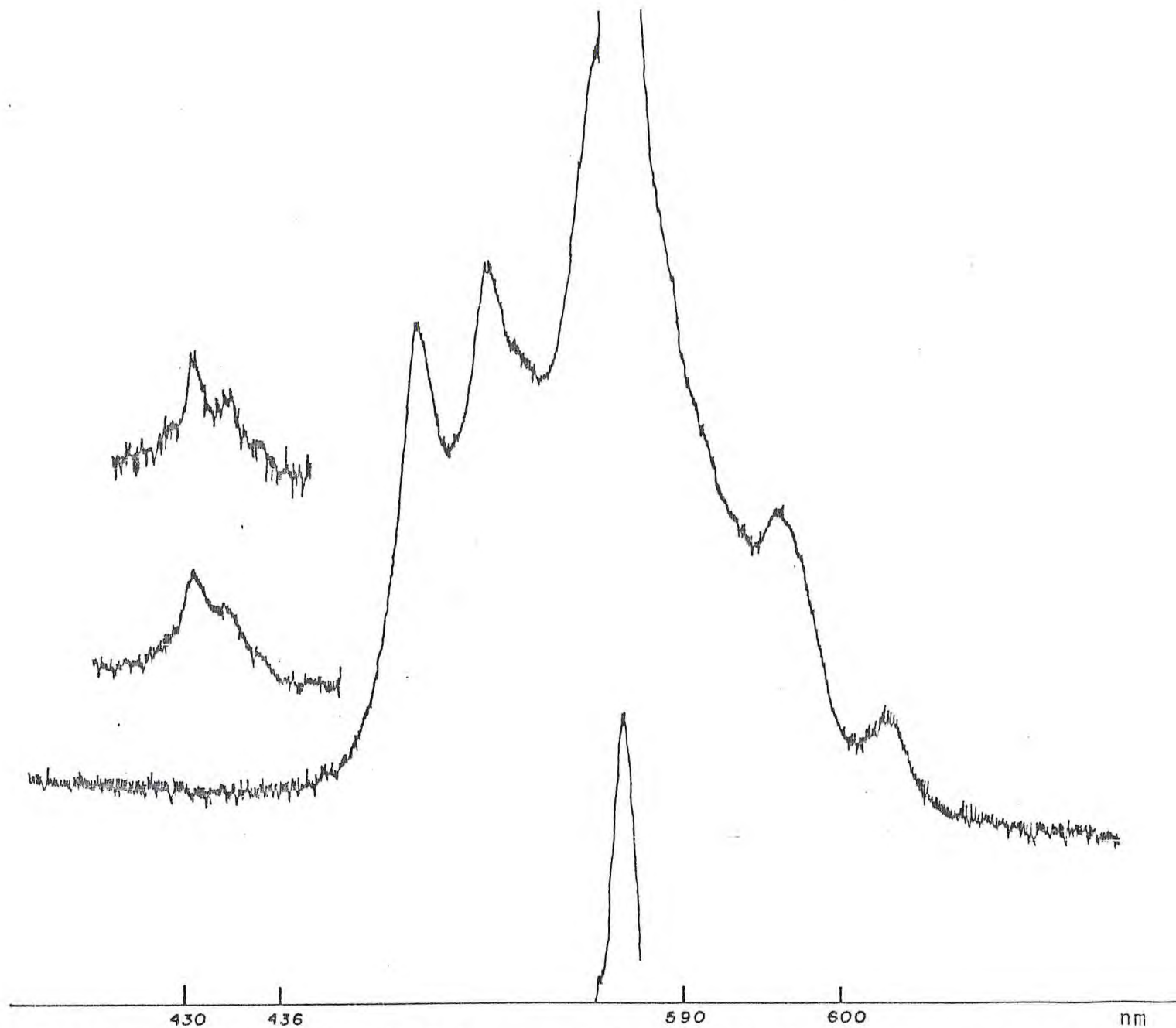


Fig. 4.23 - Espectro do  $[\text{Nd}(\text{DPSO})_7](\text{AsF}_6)_3$  na região do visível, na temperatura do ambiente.

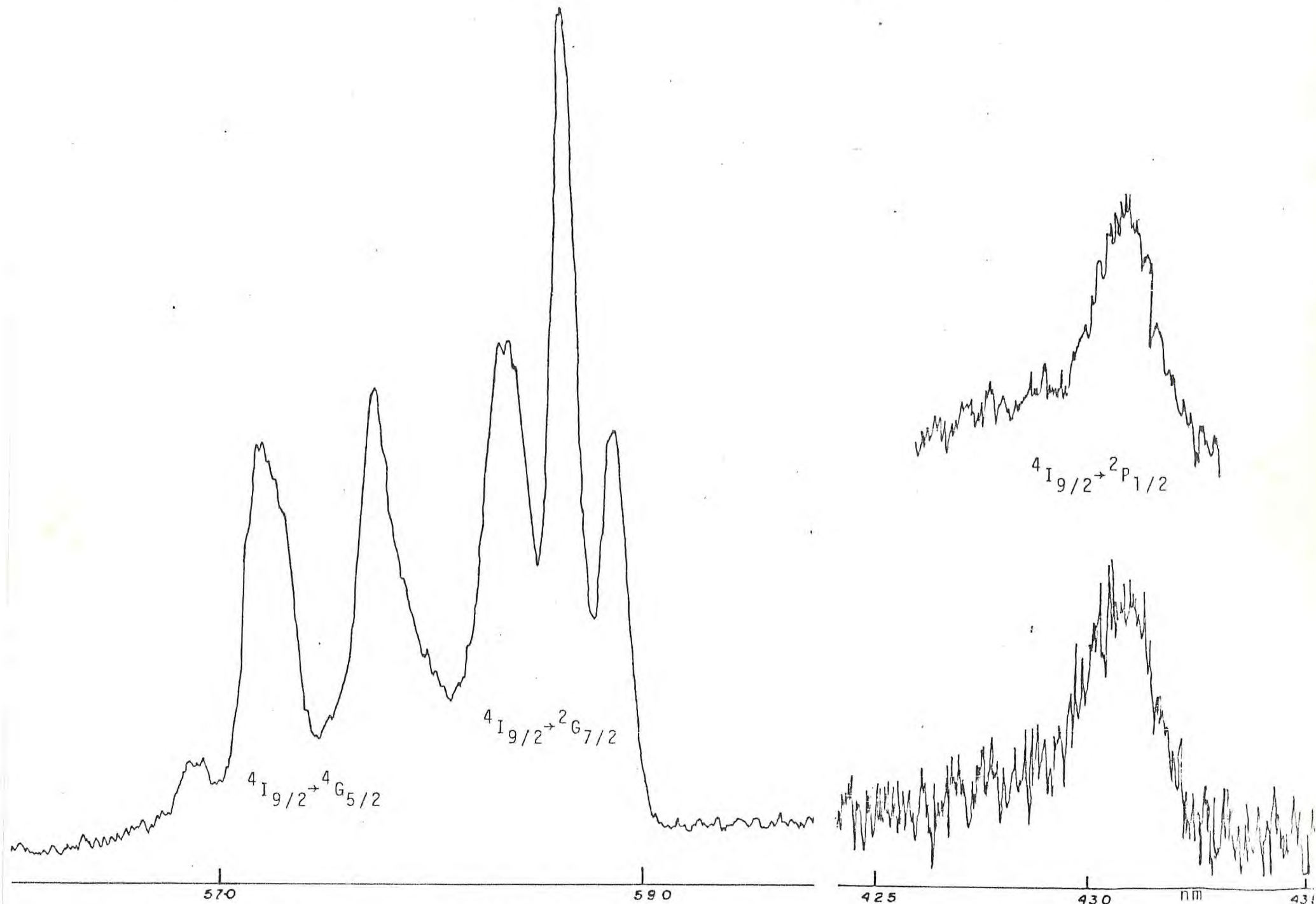


Fig. 4.24 - Espectro do  $[\text{Nd(DPSO)}_7 \cdot (\text{AsF}_6)_2]$  na região do visível; temperatura do hélio líquido

posto de neodímio, nas faixas de 600-560nm e 440-420nm, os quais foram obtidos, respectivamente, à temperatura ambiente e na do hélio líquido, com amostra pastilhada em brometo de potássio. Na tabela 4.14 estão os possíveis valores que representam as atribuições das transições observadas no espectro do composto de Nd(III), na temperatura do hélio líquido, e na figura 4.25 as mesmas transições esquematizadas entre os níveis de energia.

Tab. 4.14 - Transições observadas no espectro do composto de neodímio na temperatura do hélio líquido.

TRANSIÇÃO	POSIÇÃO DO PICO		TRANSIÇÃO	POSIÇÃO DO PICO	
	cm <sup>-1</sup>	nm		cm <sup>-1</sup>	nm
$4I_{9/2} \rightarrow 2G_{7/2}$	17143	583,3	$4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$	17590	568,5
	17135	583,6		17559	569,5
	17117	584,2		17485	571,9
	17050	586,5		17460	572,7
	16983	588,8		17452	573,0
			17316	577,5	
			23228	430,5	
		$4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$	23197	431,0	

Para o espectro, na temperatura ambiental, o qual não apresentou uma boa resolução, apenas algumas transições puderam ser observadas, elas estão relacionadas na tabela 4.15.



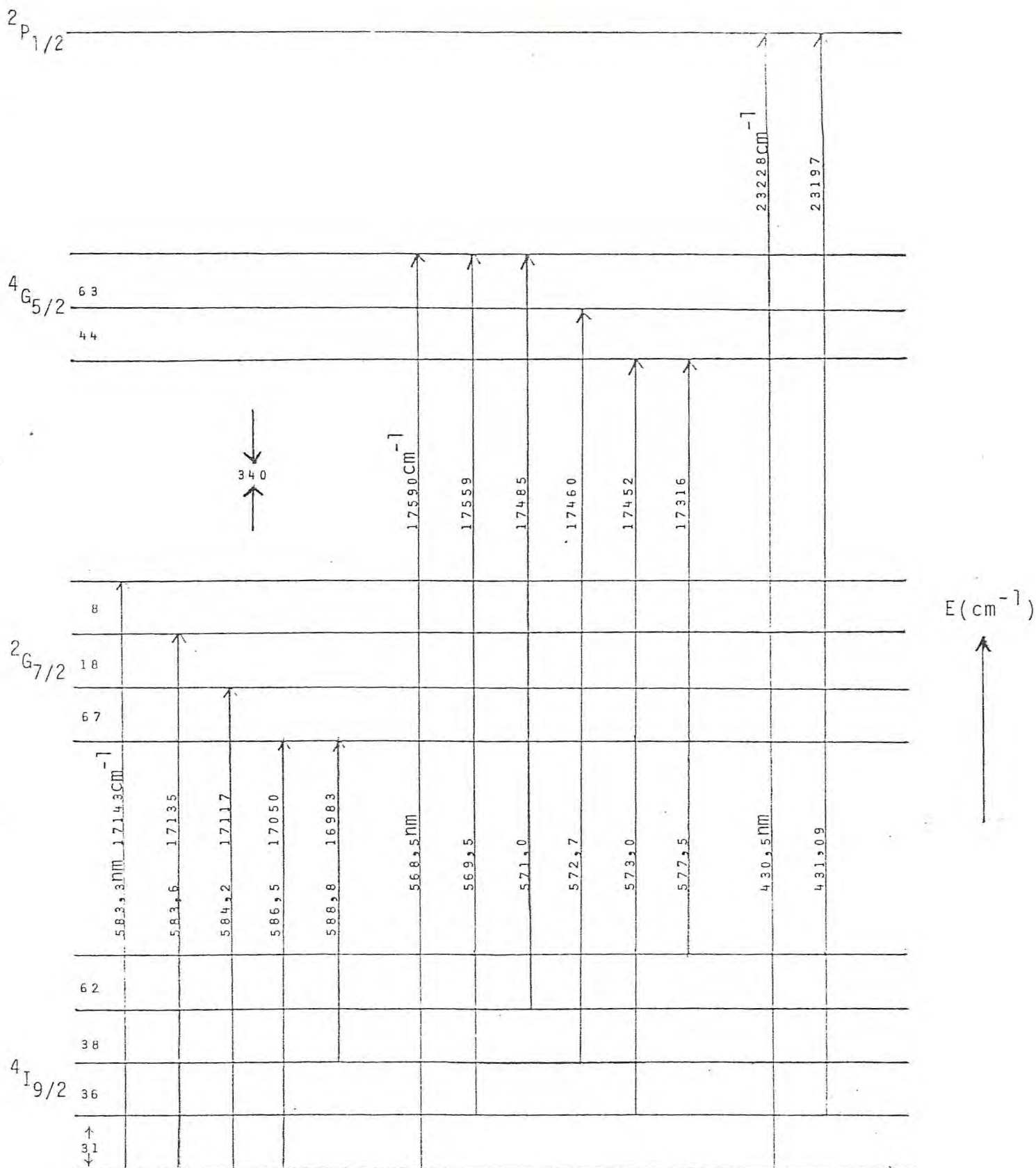


Fig. 4.25 - Transições observadas no espectro de absorção na região do visível do composto de Nd(III). Incluímos os valores das energias das transições em cm<sup>-1</sup> e nm.

Tab. 4.15 - Transições observadas na região do visível no composto de neodímio: à temperatura ambiente.

TRANSIÇÃO	POSIÇÃO DO PICO		TRANSIÇÃO	POSIÇÃO DO PICO	
	cm <sup>-1</sup>	nm		cm <sup>-1</sup>	nm
$4I_{9/2} \rightarrow 2G_{7/2}$	17064	586,0	$4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$	23223	430,6
	17111	584,4		23105	432,8
$4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$	17467	572,5			
	17331	577,0			

O motivo da presença, das largas bandas neste espectro, relaciona-se, talvez, aos múltiplos acoplamentos ocorridos devido à excitação térmica dos níveis de base. Não foi possível correlacionar estas transições, de modo a construirmos um esquema como o da figura 4.25.

Foi registrado o espectro de absorção na região do visível do composto de neodímio em solução. O espectro obtido (Fig. 4.26) foi comparado com aqueles no estado sólido e poderá ser utilizado no futuro em estudos de compostos correlatos precipitados por outros ânions. A figura 4.26 representa o espectro do  $[\text{Nd}(\text{DPSO})_7](\text{AsF}_6)_3$  em solução  $5 \times 10^{-3} \text{M}$  de acetonitrila.

Inicialmente, observamos que o espectro do composto de Nd(III) no estado sólido, registrado na temperatura do ambiente, mostra-se mais difuso, se compararmos com aquele obtido na temperatura do hélio líquido, o qual é diferente do espectro do com

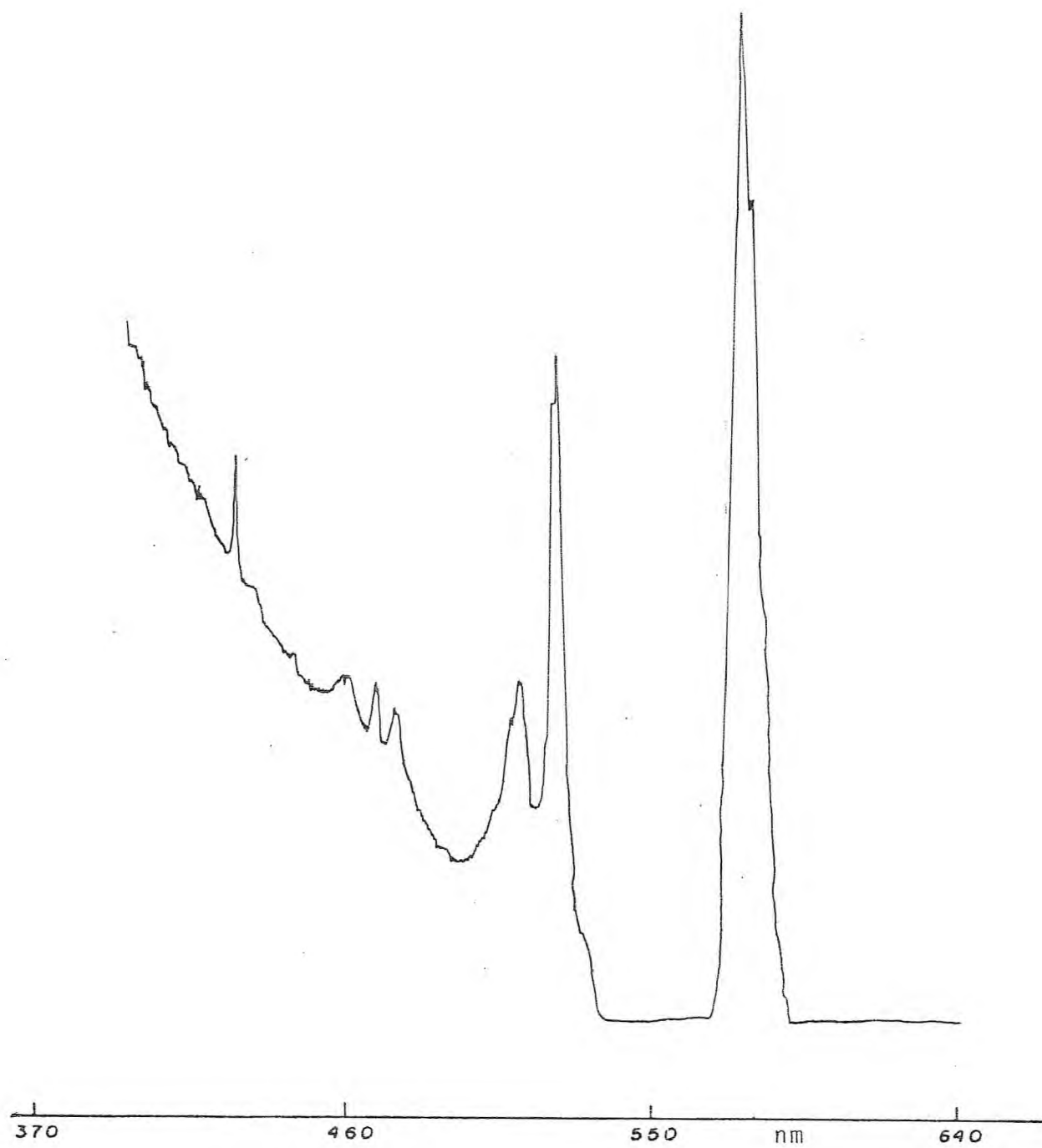


Fig. 4.26 - Espectro do  $[\text{Nd}(\text{DPSO})_7](\text{AsF}_6)_3$  em solução de acetonitrila, na região do visível.

plexo de  $Nd(III)$  em solução de acetonitrila. Podemos, então, dizer que o ambiente químico influi, de modo considerável, nestas transições.

Como esperávamos, o complexo não apresenta uma simetria cúbica, pois o número de bandas observadas no espectro está em consonância com uma simetria "não-cúbica".

Estudando as figuras, que representam as bandas hipersensíveis, concluímos que, ao efetuarmos o abaixamento da temperatura surgiram cinco novos picos, quatro dos quais provenientes do desdobramento da banda larga em  $17064\text{cm}^{-1}$ , à qual foi melhor resolvida, ao baixarmos a temperatura. No espectro do composto registrado na temperatura do ambiente, a banda referente à transição entre  $^2P_{1/2}$  e o nível de base, aparece menos intensificada em relação à mesma no espectro obtido em  $\sim 15\text{K}$ , além do aparecimento de mais uma banda, possivelmente pertencente a uma transição que provém de um dos níveis stark  $^4I_{9/2}$ .

Outras observações interessantes podem ainda ser mencionadas. Segundo CARO e DEROUET, para os níveis com  $J = 7/2$ , uma das componentes stark sempre apresenta maior intensidade que as demais. Foi confirmado este fato e verificado ainda que, a separação entre os baricentros das transições  $^4G_{5/2}$  e  $^2G_{7/2}$  é relativamente bem acentuada, sugerindo que possíveis interpenetrações entre estas transições estão ausentes.

Com o propósito de estabelecer uma comparação, entre os efeitos covalentes do DPSO e outros ligantes, resolvemos calcular o Efeito Nefelauxético. Este efeito decorre da comparação das distâncias cristalinas, que estão intimamente relacionadas à

expansão da nuvem eletrônica do íon central, quando este forma ligações covalentes e assim pode nos fornecer informações estruturais sobre a coordenação do ligante<sup>114</sup>. Para o complexo, na temperatura do hélio líquido, temos o seguinte baricentro, obtido a partir da relação de CARO e DEROUET<sup>112</sup>:

$$E_{\text{bar}}( {}^4I_{9/2} ) = \frac{0+31+36+38+62}{5} = 33,4\text{cm}^{-1}$$

$$E_{\text{bar}}( {}^2P_{1/2} ) = 23228-33,4=23194,6\text{cm}^{-1}$$

o valor de "β" é obtido tomando-se as transições verificadas no espectro à temperatura ambiente. Como podemos constatar, não foi possível determinar o baricentro do nível fundamental  ${}^4I_{9/2}$  para este espectro, pois os níveis stark superiores foram populados devido à agitação térmica. A opção foi o cálculo através do valor da transição  $I_{9/2} \rightarrow P_{1/2}$ , supondo, para isto, o mesmo efeito do campo cristalino, medido para o composto à temperatura do hélio líquido. O baricentro da banda, foi definido pelo pico máximo de absorção (  $23223\text{cm}^{-1}$  ) desta transição. Como trata-se de um nível excitado não desdobrável, com valor próximo ao obtido à baixa temperatura, e ainda devido ao baixo efeito de campo cristalino evidenciado através do espectro na temperatura do hélio líquido, acreditamos que o erro cometido foi muito pequeno. As

sim temos:

$$\beta( {}^2P_{1/2} ) = 23223 - 33,4/23270 = 0,9965$$

$$|E_{\text{bar}} ( {}^4I_{9/2} )| = 33,4\text{cm}^{-1}$$

baixa temperatura

Observemos que " $\beta$ " tem, aproximadamente, o mesmo valor, se obtido tomando-se o baricentro do espectro à baixa temperatura, pois:

$$|\beta( {}^2P_{1/2} )| = \frac{23228 - 33,4}{23270} = 0,9967$$

baixa temperatura

A razão nefelauxética está relacionada ao fator de covalência pela equação<sup>115</sup>:

$$b^{1/2} = |1/2 ( 1 - \beta )|^{1/2}$$

onde  $b^{1/2}$  representa o grau de covalência máximo. Substituindo  $\beta = 0,996$  teremos:

$$b^{1/2} = 0,0447$$

Como dissemos antes, o valor de " $\beta$ " pode nos fornecer alguma informação a respeito da coordenação do DPSO. O valor obtido aproxima-se daqueles para complexos com fosfinóxidos, tais como a

HMPA. Assim, o valor obtido indica que a covalência é muito baixa e, aliás, reafirmando uma característica comum aos complexos com lantanídeos e ligantes que envolvem outros grupamentos, como " $\lambda_P \rightarrow 0$ ", por exemplo.

Infelizmente, não pudemos aplicar outros métodos para os cálculos de " $\beta$ ", pois exigem dados, os quais não nos foi possível obter. Ocorre que compostos com coordenação sete, conforme já dissemos, apresentam dificuldades adicionais devido a baixa simetria que normalmente apresentam. O esforço, no sentido de interpretar os espectros de transições eletrônicas destes compostos, advém do fato de poucos trabalhos, até agora apresentados, para complexos envolvendo este ligante. Assim sendo, esperamos que outras publicações possam oferecer mais subsídios, no sentido de uma melhor compreensão dos espectros, na região do visível dos complexos de DPSO com sais de neodímio.

#### 4.7 - Curvas Termogravimétricas (TG)

Ao tentarmos determinar os intervalos de fusão dos complexos, verificamos que estes não modificavam seus aspectos para temperaturas até  $250^{\circ}\text{C}$ , evidenciando, deste modo, uma relativa estabilidade térmica, e que, acima desta temperatura, alguma modificação em seu aspecto era perceptível, com ligeira modificação de coloração. Com intuito de entender melhor este comportamento, obtivemos as curvas TG para alguns compostos, de modo que representassem toda a série.

As curvas, em escala reduzida, encontram-se nas figuras 4.27 e 4.28. Foram obtidas no Instituto de Química da UNICAMP, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e com oscilação de massa das amostras na faixa 0,760-0,995mg. Os intervalos de temperatura, das etapas de decomposição, foram corrigidos com relação a uma curva de calibração, esta obtida com base nas temperaturas de Curié, precisamente conhecidas para várias amostras padrões.

Observando as curvas TG, verificamos que as mesmas são praticamente idênticas, e apresentam três patamares separados por dois intervalos de decomposição. O primeiro na faixa de 190-350°C e o segundo na faixa de 450-600°C. A curva do composto de escândio, um pouco diferente das demais, apresentou um intervalo de decomposição adicional na faixa de 170-230°C. Para esta curva TG desenvolveremos algumas considerações. Conforme mencionamos antes, os compostos de coordenação que contêm escândio como íon central geralmente apresentam um máximo de seis espécies coordenadas. O composto, aqui obtido com coordenação sete, nos levou a pensar que talvez a sétima molécula do DPSO estivesse, não efetivamente coordenada, porém, de algum modo, pertencendo ao retículo cristalino. Infelizmente, não foi possível confirmar isto, investigando o espectro na região do infravermelho, pois não verificamos no mesmo, uma banda que caracterizasse a não-coordenação de um átomo de oxigênio. Porém, ao interpretarmos a curva termogravimétrica deste complexo verificamos que, diferentemente dos demais complexos de lantanídeos, ocorreu a presença de um intervalo de decomposição, este na faixa de 120-200°C e cuja variação de massa é equivalente a uma molécula do ligante DPSO. Como a segunda etapa de decom



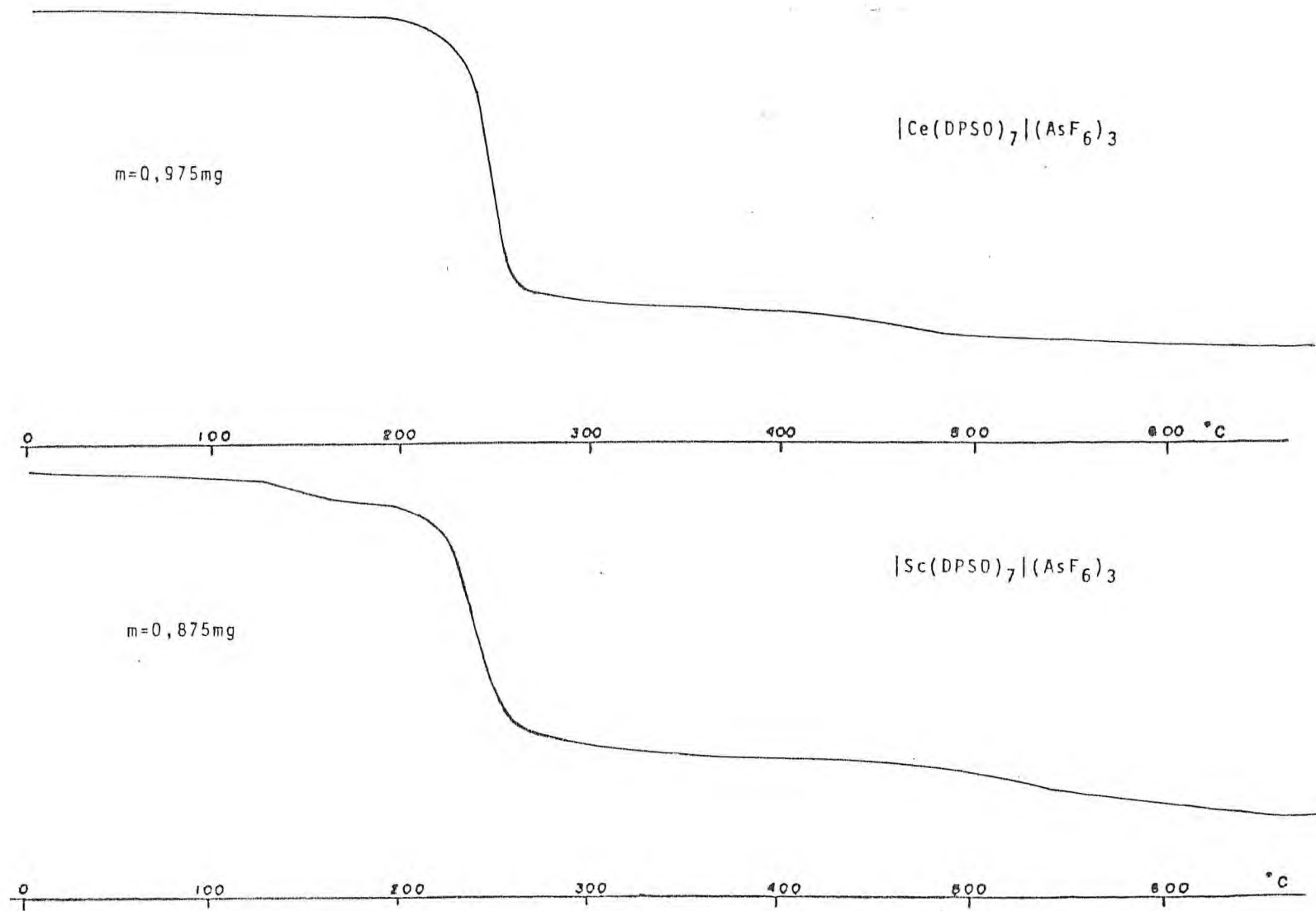


Fig. 4.27 - Curvas termogravimétricas (TG) para os compostos de Ce(III) e Sc(III)

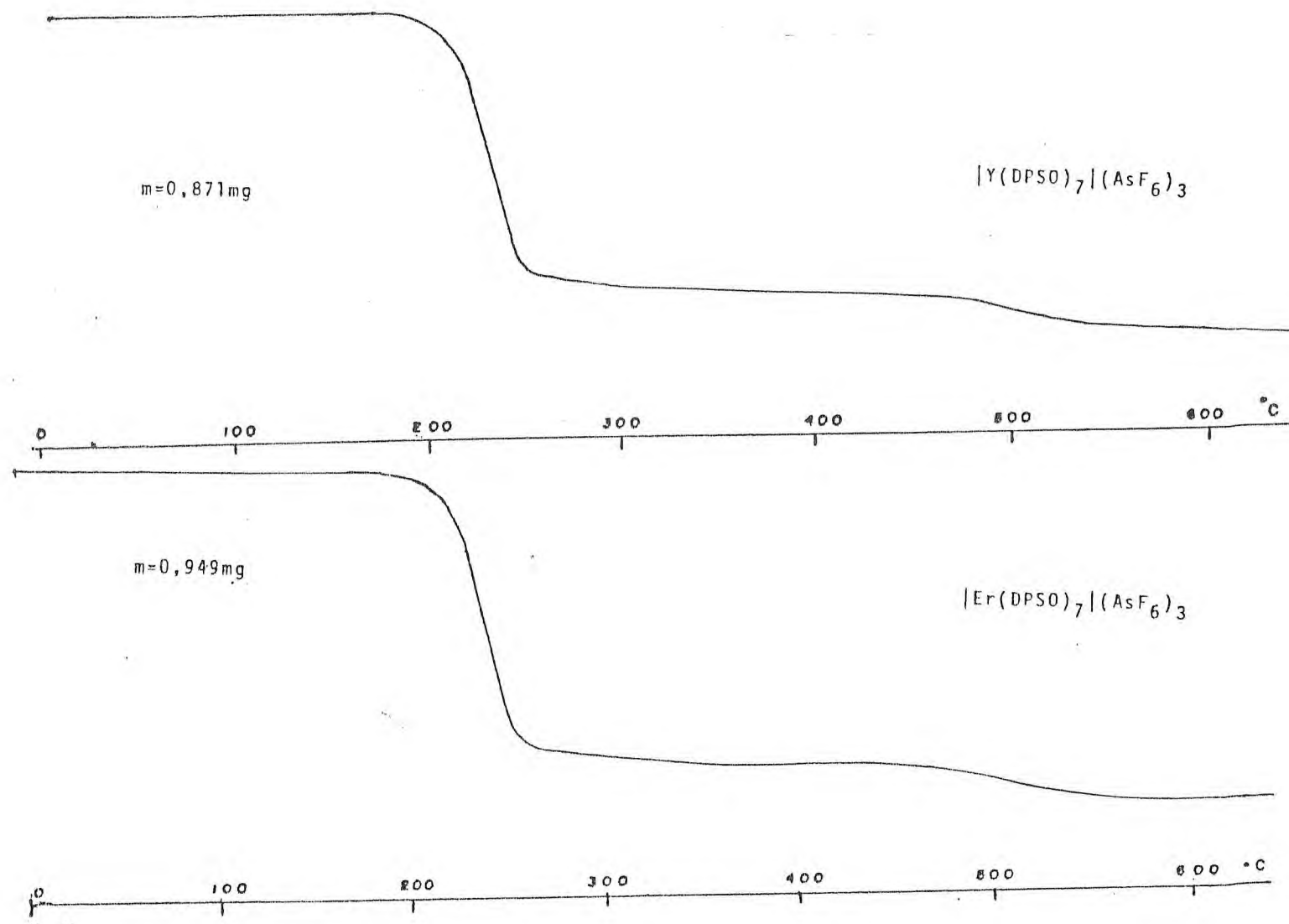


Fig. 4.28 - Curvas termogravimétricas (TG) para os compostos de Y(III) e Er(III).

posição ocorreu na mesma faixa encontrada para os demais complexos, interpretamos este comportamento supondo que, nesta segunda etapa, ocorreu o início de decomposição do  $[\text{Sc}(\text{DPSO})_6](\text{AsF}_6)_3$ , ou seja, agora com apenas seis moléculas de DPSO coordenadas. Como já dissemos, observamos em todas as curvas termogravimétricas obtidas para os complexos, um intervalo de decomposição na faixa  $\sim 190-350^\circ\text{C}$ . Neste intervalo de temperatura, deve-se processar o desprendimento de moléculas de ligante e de alguma fração do sal. Não foi possível identificar quais as composições desses fragmentos, pois uma mistura bastante complexa seria o produto dessa etapa. Acreditamos porém, que grande parte das moléculas de DPSO se transfere ao estado gasoso, com decomposição de algumas em  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , hidrocarbonetos, etc. Observou-se que aproximadamente 75% da amostra sofreu decomposição nesta etapa.

O intervalo compreendido entre  $450-600^\circ\text{C}$  na curva TG representa a decomposição do sal remanescente da primeira etapa. Em virtude de não havermos obtido a curva TG de um dos compostos  $\text{M}(\text{AsF}_6)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{M}$  = terra rara, a qual seria de grande utilidade para melhor compreensão desta etapa de decomposição, acreditamos na possibilidade de que a espécie  $\text{M}(\text{AsO}_4)_3$  possa estar presente, pois as relações de massa são indicativas de um composto com peso molecular correlato. Outra alternativa seria a presença do próprio hexafluoroarsenato de terra rara, porém deixaremos esta discussão em aberto.

Uma constatação a respeito da composição dos fragmentos resultantes da decomposição dos complexos poderá ser obtida se, em nova operação, for acoplado à câmara de combustão, um cromató

grafo de gás, ou ainda realizar micro-análises das amostras presentes nestas etapas.

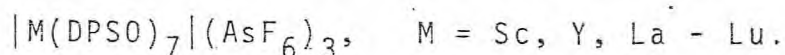
Finalmente, temos os resíduos, que deverão conter, como frações principais, os óxidos e/ou fluoretos de terras raras, conforme podemos observar pela diferença verificada nos limites de cada curva.

Em termos de estabilidade térmica, as curvas não demonstram existir uma diferença justificável entre os complexos estudados, pois, como pudemos detectar, o intervalo de decomposição, da maior parte das amostras, ocorre aproximadamente no mesmo intervalo de temperatura. Devido à ausência de trabalhos na literatura, que interpretassem curvas TG de complexos com DPSO e sais de lantanídeos, não foi possível uma comparação, com relação à possível influência do ânion  $\text{AsF}_6^-$ , como fator de estabilização, conforme ficou demonstrado no trabalho de JATAHY<sup>62</sup>.

## 5 - CONCLUSÃO GERAL

Algumas conclusões gerais puderam ser evidenciadas e estão relacionadas abaixo:

a) Os hexafluoroarsenatos de terras raras reagem em solução não aquosa com o difenilsulfóxido precipitando compostos estáveis que após analisados apresentam a composição geral:



b) As medidas de condutância indicam que estes compostos ao serem solubilizados em solventes tais como a acetonitrila, nitrobenzeno e nitrometano dissociam-se em quatro espécies iônicas.

c) Ao registrarmos os espectros vibracionais na região do infravermelho, observamos que a banda de absorção da frequência de estiramento do grupo sulfóxido sofre deslocamentos de até  $78\text{cm}^{-1}$  para regiões de menor energia e que o ânion mantém simetria  $O_h$  não sendo deste modo afetado pelo efeito da coordenação. Observamos ainda que o  $AsF_6^-$  atua de algum modo no sentido de deslocar a frequência de estiramento do grupo ( $\text{>S-O}$ ) para regiões de menor energia em comparação a outros ânions de características pouco coordenantes.

d) O  $AsF_6^-$  pode ser analisado de modo quantitativo em compostos desta natureza através da técnica de troca catiônica e titulação do ácido correspondente com uma base forte.

e) O oxigênio é o átomo através do qual ocorre a coordenação ao íon metálico conforme evidências observadas nos espectros  $RNM(^1H)$  e de infravermelho.

f) A microssimetria mais provável em torno do íon central

é  $C_{3v}$ , conforme análises efetuadas no espectro de fluorescência do composto de Eu(III).

g) Os espectros de absorção na região do visível para o composto de Nd(III) indicam além da existência de simetria não-cúbica em torno do íon central, que a ligação metal-oxigênio é pouco covalente, com o possível valor de  $\beta$  próximo à unidade.

i) Os compostos produzidos são relativamente estáveis e apresentam dois intervalos de decomposição, o primeiro na faixa de 190-350°C e o segundo na faixa de 450-600°C.

J) A frequência de estiramento metal-oxigênio ocorre provavelmente abaixo de  $200\text{cm}^{-1}$  e não foi detectada.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PICKARD, R.H. & KENYON, J., J.Chem. Soc., 91, 896-905, 1907.
2. HOFMANN, K.A. & OTT, K., Ber. Chem. Ges., 40, 4930-4936, 1907.
3. COTTON, F.A. & FRANCIS, R., J. Amer. Chem. Soc., 82, 2986 - 2991, 1960.
4. LINDQUIST, I. & EINARSSON, P., Acta Chemica Scandinavica, 13, 420-424, 1959.
5. HANSSON, A. & VANNGARD, M., Office Tech. Serv., AD264, 819, 1961. Apud JOHNSON C.R. & SHARP, J.C., Quart. Rep. Sulfur Chem., 1-72, 1969. p.60.
6. LAPPERT, M.F. & SMITH, J.K., J. Chem. Soc., 3224-3230, 1961.
7. VAN LEEUWEN, P.W.N.M. & GROENEVELD, W.L., Rec. Trav. Chim., 85, 1173, 1966. Apud id., ibid., 86, 720-730, 1967.
8. VAN LEEUWEN, P.W.N.M. & GROENEVELD, W.L., Rec. Trav. Chim., 86, 1217-1226, 1967.
9. GOPALAKRISHNAN, J. & PATEL, C.C., Inorg. Chem. Acta., 1, 165, 1967. Apud id., J. Scient. Ind. Res., 27, 475-491, 1968.

10. RAMALINGAM, S.K. & SOUNDARARAJAN, S., Bull. of the Chem.Soc. of Japan, 41, 106-110, 1968.
11. SERRA, O.A. & THOMPSON, L.C., X<sup>th</sup> Rare Earth Research Conference, Arizona (U.S.A.), 1973.
12. KOPPIKAR, D.K. & SOUNDARARAJAN, J., Inorg. Nuc. Chem., 38, 174-176, 1976.
13. KUTEC, F.; SBKOVA, I.; DUSEK, B., Anorg. Chem. Technol, B22, 25-37, 1977. Apud Chem. Abstr., 89, 861, 122053c, 1978.
14. BRIAN, R. J. & ROBERT, H. M., Can. J. Chem., 58(4), 399-408, 1980.
15. REYNOLDS, W.L., Prog. Inorg. Chem., 12, 1, 1970. Apud OSÓRIO, V.K.L., Tese de Doutorado - USP, São Paulo, p. 3, 1972.
16. JOHNSON, C.R. & SHARP, J.C., Quart. Rep. Sulfur Chem., 4, 1-72, 1969.
17. GOPALAKRISNAN, J. & PATEL, C.C., J. Scient. Ind. Res., 27, 475-489, 1968.
18. KENYON, J.; HARRISON, P.W.B.; PHILLIPS, H., J. Chem. Soc., 2079-2091, 1926.



19. ABRAHMS, S.C., Acta Crystallogr., 10, 417-422, 1957.
20. MARCKER., Annalen, 136, 83, 1865. Apud CYMERMAN, J. & WILLIS J.B., J. Chem. Soc., 1332-1337, 1951.
21. WITMAN, E.D., G. Swiss, 262, 191, 1949. Apud Chem. Abstr., 44, 5060, P5060a, 1950.
22. FREDERICK, S.H., Growth, 6, 399-404, 1942. Apud Chem. Abstr., 39, 353, 353<sup>9</sup>, 1945.
23. SUDERSANAN, M. & SUNDARAM, A.K., Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 90(2), 137-140, 1981.
24. SUBRAMANIAN, M.S. & VISWANATHA, A., J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2575-2585, 1969.
25. SCHOMAKER, V. & STEVENSON, D.P., J. Amer. Chem. Soc., 63, 37-40, 1941.
26. BENNETT, M.J.; COTTON, F.A.; WEAVER, D.L., Acta Crystallogr., 23, 788-796, 1967.
27. PRICE, C.C., Chem. & Eng. News, 30, 58-63, 1964.
28. RICKARD, C.E.F., WOOLLARD, D.C., Acta Cryst., B36, 292-294, 1980.

29. BOMBIERI, G. & BAGNALL, K.W., Chem. Commun., 188-189, 1975 .  
Apud RICKARD, C.E.F., WOOLLARD, D.C., Acta Cryst., B36,  
294, 1980.
30. WILLET, R.D. & CHANG K'UN, Inorg. Chim. Acta., 4, 447-451 ,  
1970.
31. MCGANDY, E.L., Abst. Amer. Cryst. Assoc. Meet., 12, Boulder ,  
Colorado (1961), Thesis, Boston Univ. (1961). Apud  
BENNETT, M.J. et al, Nature, 212, 287, 1966.
32. LUMBROSO, H. & MONTAUDO, G., Bull. Soc. Chim. France, 2119 ,  
1964. Apud Quart Rep. Sulfur Chem., 4, 51, 1969.
33. CUMPER, C.W.N. & WALKER, S. Trans. Faraday Soc., 52, 193,  
1956. Apud THOMAS, R. et al., Acta Cryst., 21, 18, 1965 .
34. THOMAS, R.; SHOEMAKER, C.B.; ERIKS, K., Acta Cryst. 21, 12-  
20, 1965.
35. MOFFIT, W., Proc. Roy. Soc., 200A, 409-428, 1950.
36. PHILLIPS, G.M.; HUNTER, J.S.; SUTTON, L.E., J. Chem. Soc.  
146, 1945. Apud GIUSEPPE CILENTO, Chem. Rev., 60, 159,  
1959.
37. NIKOLAEV, A.V.; TORGOV, V.G., ANDRIEVSKII, V.N.; GAL'TSOVA ,

- E.A.; GIL'BERT, E.N., KOTLYAROVSKII, I.L.; MAZALOV, L.N.; MIKHAILOV, V.A.; CHEREMISINA, I.M., Russ. Journal of Inorganic Chemistry, 15(5), 685-689, 1970.
38. GOPALAKRISHNAN, J., PATEL, C.C., Inorg. Chim. Acta, 1, 165-168, 1967.
39. THOMAS, S., REYNOLDS, W.L., Inorg. Chem., 8, 1531-1532, 1969.
40. KITCHING, W., MOORE, C.J., Nucl. Chem. Letters., 4, 691-696, 1968.
41. SCHRAMM, R.F. & WAYLAND, B.B., Chem. Comm., 898, 1968. Apud PRICE, J.H. et al., J. Chem. Soc. D, 1378, 1970.
42. YU. N. KUKUSHKIN & RUBTSOVA, N.D., J. Inorg. Chem., 14(8), 1115-1116, 1969.
43. PRICE, J.H.; SCHRAMM, R.F.; WAYLAND, B.B., J. Chem. Soc. D, 1377-1378, 1970.
44. YU. N. KUKUSHKIN; RUBTSOVA, N.D.; IVANNIKOVA, N.V., Russian Journal of Inorg. Chemistry, 15(7), 1032-1033, 1970.
45. MARIGNAC, M.C., Ann. Chim. Phys., | 4 |, 10, 371-385, 1867.
46. RUFF, O. & GRAF, H., Ber., 39, 67, 1906. Apud DESS, H.M. &
-

- PARRY, W.R., J. Am. Chem. Soc., 78, 5735-5736, 1956.
47. WOOLF, A.A. & EMELÉUS, H.J., J. Chem. Soc., 1050-1052, 1950.
48. SCHEMEISSER, M. & LANG, K., Angew. Chem. 67, 156, 1955.
49. PITTS, J.J.; KONGPRICHA, S.; JACHE, A.W., Inorg. Chem., 4, 257-259, 1965.
50. DESS, H.M. & PARRY, R.W., J. Amer. Chem. Soc., 79, 1589 - 1591, 1956.
51. DESS, H.M.; PARRY, R.W.; VIDALE, G.L., J. Amer. Chem. Soc., 78, 5730-5734, 1956.
52. DESS, H.M. & PARRY, W.R., J. Amer. Chem. Soc., 78, 5735-5736, 1956.
53. LANGE, W. & MULLER, E., Ber., 65, 1058, 1930. Apud DESS, H.M. & PARRY, R.W., J. Amer. Chem. Soc., 79, 1589, 1956.
54. PEARSON, R.G. & BASOLO, F., J. Chem. Soc., 78, 4878 - 4883, 1956.
55. PALMER, W.G., "Experimental Inorganic Chemistry", Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, 303, 1955. Apud DESS, H. M. & PARRY, R.W., J. Amer. Chem. Soc., 79, 15, 1591, 1956.
56. GILLESPIE, R.J. & UMMAT, P.K., Can. J. Chem., 48, 1239, 1970. Apud BOLDRINI, P. et al., Inorg. Chem., 15(4), 765, 1976.
57. BOLDRINI, P.; BROWN, I.D.; GILLESPIE, R.J.; IRELAND, P.R. ; LUK, W.; SLIM, D.R.; VEKRIS, J.E., Inorg. Chem., 15(4) , 765-770, 1976.

58. MORRISON, R.M. & THOMPSON, R.C., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 12, 937-942, 1976.
59. MORRISON, R.M. & THOMPSON, R.C., Can. J. Chem. 56, 985, 1978.
60. GILLESPIE, R.J.; KENT, J.P.; SAWYER, J.F.; SLIM, D.R.; TYRER, J.D., Inorg. Chem., 20, 3799-3812, 1981.
61. POLDRINI, P.; BROWN, I.D.; GILLESPIE, R.J.; MELAND, P.R.; LUK, W.; SLIM, D.R.; VEKRIS, J.E., Inorg. Chem., 15(4), 765 - 770, 1976.
62. JATAHY, L.M.C., "Compostos de Alta Simetria uma Análise Espectroscópica", "Dissertação de Mestrado", UFC-Ce, 1982.
63. MELO, S.M. & ALBUQUERQUE, V.L.M., 1º Encontro Regional de Química do Nordeste, 1983.
64. MELO, S.M. & COSTA, E.A., 32ª Reunião Anual da SBPC, Rio de Janeiro-RJ, 1980.
65. ATKINSON, G. & HALLADA, C.J., J. Phys. Chem., 64, 1487-1491, 1960.
66. EBNER, W.B. & WALKER, C.R., Power Sources Symposium, Proceedings 27, 48-52, 1976. Apud CANNON, E.C. et al.,

- Meeting of the Electrochemical Society, 156th Los Angeles, 1979.
67. VENKATASETTY, H.V., J. Electrochem. Soc., 122(2), 245-249 , 1975. Apud CANNON, R.C. et al., Meeting of the Electrochemical Society, 156th Los Angeles, 1979.
68. KILROY, W.P.J., Solution Chem., 6(7), 487-490, 1977. Apud CANNON, R.C. et al., Meeting of the Electrochemical Society, 156th Los Angeles, 1979.
69. CANNON, R.C.; STONE, C.C.; WIESBOECK, R.A., Meeting of the Electrochemical Society, 156th Los Angeles, 1979.
70. COX, B., J. Chem. Soc., 876-878, 1956.
71. KEMMITT, R.D.W.; RUSSEL, D.R.; SHARP, D.W.A., J. Chem. Soc. 4408-4413, 1963.
72. GAFNER, G. & KRUGER, G.J., Acta Cryst., B30, 250-251, 1973.
73. POUCHERT, J.C., The Aldrich Library of Infrared Spectra. 29 Edition, p. 1000-A, 1975.
74. NAKAMOTO, K., Infrared Spectra of Inorganic Compounds. John Willey & Sons. Inc. New York, London, 29 Ed., p. 120-123 , 1970.

75. PETRU, F. & KUTEK, F., Z. Chem., 473-475, 1963.
76. FLASCHKA, H.A., EDTA-Titrations, an Introduction to Theory and Practice. Pergamon Press. 2<sup>o</sup> Ed., 1967.
77. DOUGLAS, T.B., J. Am. Chem. Soc., 68, 1072-1076, 1946.
78. GEARY, W.J., J. Coord. Chem. Rev. 7, 81-122, 1971.
79. SCHREIBER, Analyt. Chem., 21, 1169-1172, 1949. Apud PINCHAS, S. et al., J. Chem. Soc., 3969, 1962.
80. CYMERMAN, J. & WILLIS, J.B., J. Chem. Soc., 1332-1337, 1951.
81. BARNARD & FABIAN & KOCH, J. Chem. Soc. 2442, 1949. Apud PINCHAS, S. et al., ibid., 3969, 1962.
82. CAIRNS, T.; EGLINGTON, G.; GIBSON, D.T., Spectrochim. Acta 20, 31, 1964. Apud GREEN, J.H.S., ibid., 24A, 1627-1637, 1968.
83. HARTWELL; RICHARDS; THOMPSON, J. Chem. Soc., 1436, 1948. Apud CYMERMAN J. & WILLIS, J.B., ibid., 1335, 1951.
84. TROTTER & THOMPSON, J. Chem. Soc. 481, 1946. Apud CYMERMAN J. & WILLIS J.B., ibid., 1336, 1951.

85. SHEPPARD, Trans. Faraday Soc., 46, 429, 1950. Apud CYMERMAN J. & WILLIS J.B., ibid., 1336, 1951.
86. BARNES et al., Analyt. Chem., 20, 402, 1948. Apud CYMERMAN J. & WILLIS J.B., J. Chem. Soc., 1337, 1951.
87. WHIFFEN, D.H., J. Chem. Soc., 1350-1356, 1956.
88. GERRARD; LAPPERT; PYSZORA; WALLIS; J. Chem. Soc. 2144, 1960. Apud LAPPERT M.F. & SMITH, J.K., ibid, 3226, 1961.
89. PINCHAS, S.; SAMUEL, D.; WEISS-BRODAY, M., J. Chem. Soc. 3968-3974, 1962.
90. BELLAMY, L.J., "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co. Ltd., London, Third edition, p.65, 1975.
91. GREEN, J.H.S., Spec. Acta., 24A, 1627-1637, 1968.
92. SILVEIRA, A.S. & MELO, S.M., 1º Encontro Regional de Química do Nordeste, Natal-1983.
93. COTTON, F.A.; FRANCIS, R.; HORROCKS, W.D., J. Chem. Soc., 2199 1960. Apud id., J. Phys. Chem. 64, 1534, 1960.
94. FERRARO, J.R., Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compunds, Plenum Presc. New York, 1971.
-



95. ADAMS, D.M.; CARTY, A.J.; CARTY, P.; TUCK, D.G., J. Chem. Soc., Ser A, 162, 1968. Apud GOPA AKRISHNAN & PATEL, C.C., J. Scient. Ind. Res., 27, 487, 1968.
96. PEARSON, R.G., J. Amer. Chem. Soc., 85 (22), 3533-3539, 1963.
97. JØRGENSEN, C.K., J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 301, 1955. Apud MOELLER, T., Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, first edition, "The Chemistry of the Lanthanides", 26, 7, 1975.
98. WYBORNE, B.G., "Spectroscopy Properties of the Rare Earths", Inter. Publishers, New York, 1965. Apud MOELLER, T., "The Chemistry of the Lanthanides", 26, 9, 1975.
99. KLEMM, W. & DÖLL, W., Z. Anorg. u. Allgem. Chem. 241, 233, 1939. Apud, MOEUER, T., Pergamon Texts in Inorg. Chem., first edition, "The Chem. of the Lanth.", 26, 14, 1975.
100. MOELLER, T., Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, first edition, "The Chemical of the Lanthanides", 26, 14, 1975.
101. MOELLER, T., Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, first edition, "The Chemistry of the Lanthanides", 26, 15, 1975.
102. DUNN, T.M., "in Modern Coordination Chemistry", Interscience Publishers, New York (1960), Ch 4. Apud MOELLER, T. Pergamon Texts in Inorg. Chem., first edition, "The

Chem. of the Lanthanides", 26, 16, 1975.

103. CROSBY, G.A. & KASHA, M., Spectrochim. Acta, 10,377,1958.
104. WHAN, R.E. & CROSBY, G.A., J. Mol. Spectrosc. 8,315,1962.
105. REISFELD, R., Struct. Bond., 22, 123, 1975.
106. CROSBY, G.A.; WHAN, R.E.; FREE;AM, J.J., J. Phys. Chem. 66 ,  
2493, 1962.
107. RACAH, G., Theory of Complex Spectra. IV Phys. Rev., 76,  
1352-65, 1949.
108. VAN VLECK, J.H., J. Chem. Phys., 67, 41, 1937.
109. DIEKE, G.H., "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions  
in Crystals", Interscience Publishers. N.Y., 1968.
110. SERRA, O.A., "Algumas Informações estruturais de compostos  
de Eu(III) através do estudo de espectros de fluores  
cência", Tese de Livre-Docência-USP, São Paulo, 1976.
111. RUNSIMAN, W.A., Phil. Mag. (8), 1, 1075-1077, 1956.
112. CARO, P. & DEROUET, J., Bull. Soc. Chim. Fr., 1, 46-54,  
1972.

113. CASPERS, H.H.; RAST, H.E. e BUCHANAN, R.A., J. Chem. Phys.,  
42, 3214-3217, 1965.
114. PEACOCK, R.D., Structure and Bonding, 22, 83-122, 1975.
115. HENRIE, D.E. & CHOPPON, G.R., J. Chem. Phys., 49, 477-481,  
1968.