

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO ENVOLVENDO O ACETATO DE URANILA DI-  
HIDRATADO E  $\gamma$ -DISSULFÓXIDOS

MARIA MOZARINA BESERRA ALMEIDA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO  
DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA - CEARÁ  
1990

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

---

Maria Mozarina Beserra Almeida

Dissertação aprovada em: 16 de janeiro de 1990.

---

Prof. Dr. João Aldésio Pinheiro Holanda  
Orientador - UFC

---

Profa. Dra. Viktória Klara Lakatos Osório  
Universidade de São Paulo

---

Prof. Dr. Francisco de Assis Pereira Matos  
Universidade Federal do Ceará

O presente trabalho foi realizado sob a orientação do Prof. Dr. JOÃO ALDÉSIO PINHEIRO HOLANDA, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

"Nada é grande na terra,  
a não ser o homem,  
Nada é grande no homem,  
a não ser a mente e a alma."

Pico della Mirandola  
(Astrologia, Livro IV)

Ao Roberto,  
companheiro e amigo,  
pelo amor e estímulo constante,  
bem como pela ajuda e paciente  
desvelo,  
dedico este trabalho.

Aos meus pais,  
pelo esforço despendido  
e pela educação,  
minha gratidão.

Meu especial agradecimento  
ao Prof. e amigo **João Aldésio**,  
cujas palavras sempre foram de  
incentivo, por suas grandes qua-  
lidades humanas, assim como  
pela dedicação e seriedade na  
orientação deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade oferecida.

Ao Roberto, pelos desenhos, críticas e por toda a contribuição durante a execução deste trabalho.

Ao Tarcísio, pela amizade e companheirismo durante os agradáveis anos de convívio.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química Analítica e Físico-Química, em especial ao Prof. Roberto Lima Sampaio, pela compreensão e apoio recebidos.

Aos colegas professores do Curso de Química da Escola Técnica Federal do Ceará, em particular aos amigos Cláudio Ricardo e Benvindo, pelo incentivo e colaboração.

Ao Prof. Sérgio Maia Melo, pela excelente colaboração na obtenção e discussão dos espectros de fluorescência.

Ao Prof. José Everardo Xavier de Matos, pelas críticas e proveitosa contribuição na interpretação das Curvas Termogravimétricas.

Ao Prof. Luiz Sérgio Pontes Braga, pelas valiosas críticas e sugestões.

Ao Prof. Ivo Giolito e ao Élcio Rogério Barrak, pela obtenção das Curvas Termogravimétricas.

À Prof<sup>a</sup> Maria Isaura Nogueira Diógenes Holanda, pela amizade e apoio quando na gestão da chefia do Departamento de Química Analítica e Físico-Química e pela obtenção dos complexos com nitrato de uranila.

Às amigas Simone e Nájila, que iniciaram comigo o curso de Pós-Graduação, pelos anos de convívio e apoio.

Aos companheiros do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica, pela agradável convivência e, em particular à Fátima, Ivanda, Regina e Nadja, pela amizade e incentivo.

Ao Francisco José, pela paciência e dedicação nos serviços de datilografia.

Ao Sr. Antônio José Braga Costa, pelo esmero e eficiência na definitiva feição datilográfica deste trabalho.

Ao CNPq e CAPES, pela ajuda financeira.

Aos funcionários do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, em particular à Tereza, que contribuíram para a execução deste trabalho.

## SUMÁRIO

	Página
<u>RESUMO</u> .....	xvi
<u>ABSTRACT</u> .....	xviii
1 - <u>INTRODUÇÃO</u> .....	1
1.1 - <u>Considerações iniciais</u> .....	1
1.2 - <u>Considerações sobre Dissulfóxidos</u> .....	5
1.3 - <u>Considerações Gerais sobre o Urânio</u> .....	7
1.4 - <u>O íon uranila</u> .....	12
1.5 - <u>Considerações sobre o íon acetato</u> .....	16
1.6 - <u>Considerações sobre o acetato de uranila dihidratado</u> .....	19
1.7 - <u>Complexos com acetato de uranila</u> .....	22
2 - <u>PARTE EXPERIMENTAL</u> .....	27
2.1 - <u>Reagentes e Solventes utilizados</u> .....	27
2.2 - <u>Sínteses Realizadas</u> .....	28
2.2.1 - <u>Obtenção dos ligantes dissulfóxidos</u> .....	28
2.2.1.1 - <u>1,2-bis(metilsulfinil)etano (BMSE)</u> .....	28
2.2.1.2 - <u>1,2-bis(etilsulfinil)etano (BESE)</u> .....	29
2.2.1.3 - <u>1,2-bis(propilsulfinil)etano (BPSE)</u> .....	30
2.2.2 - <u>Síntese dos compostos de coordenação</u> .....	30
2.3 - <u>Métodos Analíticos</u> .....	31
2.3.1 - <u>Determinação do teor de carbono e hidrogênio</u> .	31
2.3.2 - <u>Determinação quantitativa do urânio</u> .....	31
2.3.3 - <u>Medidas de intervalo de decomposição</u> .....	32
2.3.4 - <u>Testes de solubilidade</u> .....	32
2.3.5 - <u>Medidas de condutância molar</u> .....	32
2.3.6 - <u>Espectros de absorção na região do infravermelho</u> .....	33

	Página
2.3.7 - Curvas Termogravimétricas .....	33
2.3.8 - Espectros de fluorescência .....	33
3 - <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u> .....	35
3.1 - <u>Resultados analíticos e aspectos gerais dos compostos</u> .....	35
3.2 - <u>Intervalos de Decomposição</u> .....	35
3.3 - <u>Testes de Solubilidade</u> .....	37
3.4 - <u>Medidas de Condutância Molar</u> .....	38
3.5 - <u>Espectros de Absorção na Região do Infravermelho</u> .....	40
3.5.1 - Introdução .....	40
3.5.2 - Vibrações do grupamento S=0 .....	41
3.5.3 - Vibrações do grupamento C-S .....	47
3.5.4 - Vibrações da ligação M-O .....	49
3.5.5 - Vibrações do íon $UO_2^{+2}$ .....	50
3.5.6 - Vibrações do grupo acetato .....	55
3.5.7 - Espectro de absorção na região do infravermelho dos ligantes e complexos obtidos .....	62
3.6 - <u>Análise Termogravimétrica</u> .....	75
3.6.1 - Considerações Gerais .....	75
3.6.2 - Decomposição térmica dos complexos obtidos ...	80
3.7 - <u>Espectros de Fluorescência</u> .....	88
3.7.1 - Considerações Gerais .....	88
3.7.2 - Espectros de fluorescência dos compostos estudados .....	89
4 - <u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u> .....	102

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA		Página
1	Algumas propriedades do urânio .....	11
2	Estrutura de vários complexos de uranila .....	14
3	Estrutura e tipo de interação dos complexos formados entre o grupo carboxilato e um íon metálico M .....	17
4	Complexos contendo acetato de uranila .....	22
5	Resultados analíticos e intervalos de decomposição dos ligantes e dos compostos obtidos ...	36
6	Constantes físicas de alguns solventes utilizados nas medidas de condutância .....	38
7	Intervalos de condutância molar ( $\Lambda_M$ ) para compostos de coordenação em soluções milimolares de metanol ( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) .....	39
8	Valores de condutância molar dos compostos estudados .....	40
9	Freqüências de estiramento $\nu_{(S=O)}$ .....	46
10	Freqüências de estiramento C-S assimétricas .	48
11	Modos fundamentais do íon $\text{UO}_2^{+2}$ para os modelos linear e não linear .....	51
12	Efeito da interação metal-carboxilato sobre as freqüências de estiramento do $\text{COO}^-$ .	57
13	Exemplos de freqüências de estiramento $\text{COO}^-$ e tipos de coordenação do grupo acetato ligado ao íon $\text{UO}_2^{+2}$ .....	61

## TABELA

## Página

14	Absorções observadas no espectro infravermelho, região de $1800-200\text{cm}^{-1}$ , nos ligantes e complexos ( $\text{cm}^{-1}$ ) .....	70
15	Principais absorções na região do infravermelho dos compostos estudados ( $\text{cm}^{-1}$ ) .....	71
16	Resultados termoanalíticos de perdas de massa ( $\Delta M$ ) para os complexos estudados .....	81
17	Dados termogravimétricos dos complexos obtidos	84
18	Emissão fluorescente dos compostos de uranila.	90
19	Emissão fluorescente dos compostos de uranila.	91

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA		Página
1	Representação das formas diastereoisômeras dos $\gamma$ -dissulfóxidos .....	6
2	Estrutura do acetato de uranila dihidratado ..	19
3	Estrutura do acetato de uranila dihidratado ..	20
4	Ambiente ao redor da molécula de água externa à 1ª esfera de coordenação .....	20
5	Modos fundamentais do $UO_2^{+2}$ .....	50
6	Espectros na região do infravermelho, em KBr, dos compostos BMSE (a) e $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot BMSE$ (b) ...	63
7	Espectros na região do infravermelho, em KBr, dos compostos BESE (a) e $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 0,5 BESE$ (b)	64
8	Espectros na região do infravermelho, em KBr, dos compostos BPSE (a) e $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 0,5 BPSE$ (b)	65
9	Espectro na região do infravermelho, em KBr, do composto $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ .....	66
10	Espectro na região do infravermelho, em Nujol, do composto $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot BMSE$ .....	67
11	Espectro na região do infravermelho, em Nujol, do composto $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 0,5 BESE$ .....	68
12	Espectro na região do infravermelho, em Nujol, do composto $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 0,5 BPSE$ .....	69
13	Curvas Termogravimétricas do $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot BMSE$ (—) em atmosfera de nitrogênio e (---) em ar.	85
14	Curvas termogravimétricas do $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 0,5 BPSE$ (—) em atmosfera de nitrogênio e (---) em ar.	86

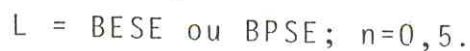
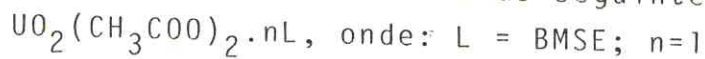
FIGURA	Página
15	Curvas Termogravimétricas do $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5 \text{ BESE}$ (—) em atmosfera de nitrogênio e (---) em ar . 87
16	Espectros de fluorescência do $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{BMSE}$ .. 92
17	Espectros de fluorescência do $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5$ BESE (a) temperatura ambiente; (b) 77 K ..... 93
18	Espectros de fluorescência do $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5$ BPSE (a) temperatura ambiente (b) 77 K ..... 94
19	Espectros de fluorescência do $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) temperatura ambiente; (b) 77 K ..... 95
20	Espectros de fluorescência do $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{BMSE}$ (a) temperatura ambiente; (b) 77 K ..... 96
21	Espectros de fluorescência do $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{BESE}$ (a) temperatura ambiente; (b) 77 K ..... 97
22	Espectros de fluorescência do $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{BPSE}$ (a) temperatura ambiente; (b) 77 K ..... 98
23	Espectros de fluorescência do $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) temperatura ambiente; (b) 77 K ..... 99

## RESUMO

Foram investigados compostos de coordenação sólidos formados pela interação entre acetato de uranila dihidratado e a forma meso dos dissulfóxidos: 1,2-bis(metilsulfinil)etano (BMSE); 1,2-bis(etilsulfinil)etano (BESE) e 1,2-bis(propilsulfinil)etano (BPSE).

Os ligantes dissulfóxidos foram preparados pela oxidação do respectivo dissulfeto por dimetilsulfóxido, catalisado por HCl. As sínteses dos compostos de coordenação foram realizadas a partir da interação entre solução metanólica do acetato de uranila e solução isopropanólica dos ligantes, com controle de pH e à temperatura ambiente.

Resultados analíticos de alguns constituintes destes complexos foram consistentes com as seguintes formulações:



Medidas de condutância molar, efetuadas em soluções milimolares de metanol, indicaram um comportamento não-eletrolítico para estes complexos.

Os espectros na região do infravermelho dos complexos, obtidos em suspensão de Nujol entre janelas de iodeto de cério e em pastilhas de KBr na faixa de  $4000-200\text{cm}^{-1}$ , revelaram um deslocamento da banda de estiramento ( $S=0$ ) para região de menor número de onda, em relação ao sulfóxido livre, fornecendo evidência da coordenação do ligante através do átomo de oxigênio do grupo sulfinila. As bandas do íon uranila, em todos os compostos, foram encontradas em regiões mencionadas na literatura. As vibrações relacionadas ao íon acetato sugerem que o mesmo está coordenado ao íon metálico de modo bidentado.

Curvas termogravimétricas para os três complexos, obtidas entre  $60^\circ$  e  $800^\circ\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio e em atmosfera ambiental, mostraram um comportamento térmico inde

pendente do ambiente e exibiram um resíduo final de  $U_3O_8$  consistente com as formulações propostas.

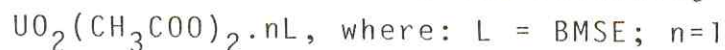
Os espectros de fluorescência dos derivados complexos do acetato de uranila e do nitrato de uranila foram obtidos na temperatura ambiente e na temperatura do nitrogênio líquido, na faixa de 450 a 610nm. Na temperatura ambiente, os espectros exibiram cinco bandas em aproximadamente 490, 510, 533, 555 e 586nm, enquanto na temperatura do nitrogênio líquido estas bandas são desdobradas em algumas linhas finas, com 12 a 20 vibrônicos. Estes espectros mostram diferentes efeitos no campo cristalino.

## ABSTRACT

Solid coordination compounds formed by interaction between uranyl acetate dihydrate with disulfoxides: 1,2-bis(methylsulfinyl)ethane (BMSE), 1,2-bis(ethylsulfinyl)ethane (BESE) and 1,2-bis(propylsulfinyl)ethane (BPSE), all in the meso form, were investigated.

The disulfoxide ligands were prepared by the oxidation of the corresponding disulfides with dimethylsulfoxide, catalysed by HCl. The synthesis of these coordination compounds were carried out from the interaction between methanolic solution of the uranyl acetate and isopropanolic solution of the ligands, with pH-control, at room temperature.

Elemental analysis of some constituents of these complexes were consistent with the following formulations:



Molar conductivity measurements (millimolar solution in methanol) indicated that these complexes behave as non-electrolytes.

Infrared spectra of the complexes in the region of  $4000-200\text{cm}^{-1}$  (Nujol mulls/CsI windows and KBr disks) revealed a shift of the (S=O) stretching towards lower frequency, compared with the corresponding free sulfoxide, thus providing evidence for the oxygens being the donor atoms in the coordination. The absorption bands of the uranyl skeleton, in the compounds, occur just in the region mentioned in the literature. The corresponding bands of the acetate ions suggest a bidentate coordination.

The thermogravimetric curves for all three complexes, obtained in the temperature range of  $60^\circ$  to  $800^\circ\text{C}$  in  $N_2$  and air atmospheres, demonstrated that their thermal behavior

was seen to be independent of the environment and their final content of  $U_3O_8$  was within the limit of experimental error, being consistent with the proposed formulae.

The fluorescence spectra of the uranyl acetate and uranyl nitrate derivatives complexes of disulfoxides, were recorded at room and liquid  $N_2$  temperatures, in the range of 450 to 610nm. At room temperature, the spectra exhibited five bands at approximately 490, 510, 533, 555 and 586nm while at liquid  $N_2$  temperature these bands are split in some sharp lines having 12 to 20 vibronics. These spectra show different crystal field effects.

## 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1 - Considerações Iniciais

Sulfóxidos são compostos que contêm o grupo sulfinila ( $\text{>SO}$ ) ligado a dois átomos de carbono pertencentes a grupos alquílicos, arílicos ou a um anel alifático. São conhecidos desde 1867, quando o pesquisador russo SAYTZEFF<sup>1</sup> sintetizou o dimetilsulfóxido.

Os primeiros complexos de sulfóxidos com íons metálicos foram registrados na literatura em 1907. PICKARD e KENYON<sup>2</sup> isolaram o composto formado a partir da interação entre iodeto de cádmio e difenilsulfóxido,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}]_2\text{CdI}_2$ , enquanto HOFMANN e OTT<sup>3</sup> obtiveram o composto de coordenação entre cloreto férrico e p-toluilsulfóxido,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SO} \cdot \text{FeCl}_3$ , bem como outros análogos, com dibenzil e difenilsulfóxido. 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 fatores que explica esta repentina redescoberta é a aparente semelhança entre os grupos sulfóxidos e fosfinóxidos, uma vez que este último era bastante conhecido por sua extraordinária facilidade em formar compostos com ácidos de Lewis e íons metálicos.

Os dissulfóxidos apresentam dois grupos sulfinila. Comparados aos monossulfóxidos, é considerado ainda reduzido o número de trabalhos a seu respeito registrado na literatura. O primeiro registro conhecido sobre compostos de coordenação formados entre íons metálicos e dissulfóxidos aparece na literatura com o trabalho de BÄCKER e KEUNING<sup>4</sup>, em 1933. Os autores estudaram a interação do 2,6-ditia-4-espiroheptano-2,6-dióxido com cloretos de cálcio (II), manganês (II), co-

balto (II), níquel (II), mercúrio (II), cobre (II) e platina (II), mas não caracterizaram satisfatoriamente os derivados obtidos.

Somente no final da década de sessenta apareceram na literatura trabalhos mais elaborados sobre complexos com dissulfóxidos. Assim, em 1968, DU PREEZ e colaboradores<sup>5</sup> publicaram o resultado da pesquisa sobre os compostos de coordenação envolvendo o dissulfóxido 1,2-bis(metilsulfinil)etano, em sua forma meso, e os sais cloretos, nitratos e percloratos dos íons Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) e Fe (III), enquanto, neste mesmo ano, MADAN e colaboradores<sup>6</sup> reportaram a preparação de complexos envolvendo este mesmo dissulfóxido e percloratos de Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) e Cd (II), bem como cloretos de Pd (II) e Pt (II). Esses complexos foram caracterizados através de dados de espectroscopia no infravermelho, espectros de absorção eletrônica, difração de raios-X e medidas de suscetibilidade magnética.

Em 1972, MUSGRAVE e KENT<sup>7</sup> sintetizaram complexos dos dissulfóxidos 1,2-bis(fenilsulfinil)metano e 1,2-bis(fenilsulfinil)etano, nas formas meso e racêmica, com perclorato de Co (II), Ni (II) e Cu (II). No seu trabalho, foram também apresentados estudos espectroscópicos dos compostos obtidos.

No decorrer da década de setenta, complexos envolvendo metais de transição e dissulfóxidos foram razoavelmente investigados. Entretanto, como existiam poucos estudos relacionando o tamanho do anel quelante e as propriedades doadoras dos ligantes bidentados, ZIPP e MADAN<sup>8</sup> estudaram esse efeito nos dissulfóxidos 1,2-bis(metilsulfinil)etano, 1,3-bis(metilsulfinil)propano e 1,4-bis(metilsulfinil)butano, bem como nos complexos correlatos. Esses complexos, obtidos a partir da interação entre os dissulfóxidos mencionados e alguns metais de transição divalentes (Mn, Co, Ni, Cu e Zn), foram caracterizados por análises do momento magnético, espectro na região do infravermelho e espectro visível. Parâmetros do campo ligante, calculados a partir do espectro visível para complexos entre os dissulfóxidos mencionados e Ni (II), in

dicam uma leve diminuição na força do campo com o aumento do número de grupos  $\text{CH}_2$  entre os grupamentos sulfóxidos, bem como com o aumento do tamanho do substituinte ligado ao enxofre.

Ainda no final dessa década foram registrados alguns importantes trabalhos envolvendo a Química de Coordenação dos dissulfóxidos. Em 1978, HOLANDA<sup>9</sup>, em sua tese de doutoramento, apresentou um estudo bastante completo sobre a coordenação dos íons lantanídeos (III) e ítrio (III) com o dissulfóxido 1,2-bis(metilsulfinil)etano. No ano seguinte, ZIPP e ZIPP<sup>10</sup> publicaram os resultados da caracterização de complexos formados a partir da interação entre perclorato de lantânio e onze dissulfóxidos de fórmula geral  $\text{RS(O)-(CH}_2)_x\text{-S(O)R}$  ( $x=2,3,4$ , para  $\text{R}=\text{CH}_3$ ;  $x=2$ , para  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). Nesse mesmo ano, CATTALINI e colaboradores<sup>11</sup> reportaram a preparação e estudos de caracterização físico-química e da estrutura cristalina dos dissulfóxidos meso e do rac-1,2-bis(fenilsulfinil)etano, e dos complexos cis-[meso-1,2-bis(fenilsulfinil)etano]dicloroplatina(II) e cis-[rac-1,2-bis(fenilsulfinil)etano]dicloroplatina(II).

Na década de oitenta, conforme dados da literatura, poucos grupos de pesquisa se dedicaram a trabalhos envolvendo estudos sobre dissulfóxidos. FILGUEIRAS e colaboradores<sup>12</sup>, em 1981, relataram a síntese e algumas propriedades do cis-[rac-1,2-cis-bis(fenilsulfinil)etano]dicloroplatina(II). No ano seguinte, esse mesmo grupo de pesquisadores publicou estudo relacionado a seis novos complexos preparados a partir da interação de dissulfóxidos, na forma meso e racêmica, com  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ <sup>13</sup>.

Em 1984, FILGUEIRAS e CELSO<sup>14</sup> prepararam doze complexos com o dissulfóxido 1,2-bis(fenilsulfinil)etano, tanto na forma meso como na forma racêmica, fazendo-os interagir com percloratos de metais divalentes da 1ª série de transição, do Mn ao Zn. Um ano depois, FILGUEIRAS e MARQUES<sup>15</sup> relataram a obtenção e caracterização de outros quatorze complexos, utilizando como ligante a forma diastereoisomérica meso do dissulfóxido 1,2-bis(propilsulfinil)etano.

HOLANDA e colaboradores, no período de 1984 a 1987, apresentaram alguns trabalhos abordando os resultados do estudo da interação entre os dissulfóxidos 1,2-bis(metilsulfinil)etano, 1,2-bis(etilsulfinil)etano e 1,2-bis(propilsulfinil)etano, todos em sua forma meso e percloratos ou nitratos lantanídicos<sup>16,17,18</sup>, bem como entre os dissulfóxidos 1,2-bis(etilsulfinil)etano, 1,2-bis(propilsulfinil)etano e 1,2-bis(fenilsulfinil)etano, na forma meso, e o nitrato de dióxido de urânio (VI)<sup>19,20,21</sup>. Recentemente foram ainda apresentados trabalhos envolvendo compostos de coordenação formados entre os ligantes 1,2-bis(metilsulfinil)etano, 1,2-bis(etilsulfinil)etano e 1,2-bis(propilsulfinil)etano, todos em sua forma diastereoisomérica meso, e nitrato de tório (IV) tetra hidratado<sup>22,23</sup>.

OSÓRIO e colaboradores<sup>24</sup>, por ocasião do IV Simpósio Nacional de Química Inorgânica, realizado no Rio de Janeiro-Brasil, em 1988, comunicaram a síntese, estrutura e propriedade do complexo formado a partir do nitrato de cobre (II), ao interagir com o dissulfóxido 1,2-bis(etilsulfinil)etano.

São ainda encontrados na literatura outros trabalhos, realizados por pesquisadores chineses, envolvendo o estudo de complexos entre os dissulfóxidos meso e racêmico 1,2-bis(propilsulfinil)etano e perclorato, nitrato e tiocianato de cobalto(II)<sup>25,26</sup>, bem como dos ligantes bis(octilsulfinil)etano com perclorato de európio<sup>27</sup>.

Como na literatura praticamente inexistente publicação relacionada com compostos de coordenação entre o íon uranila e ligantes dissulfóxidos, à exceção do nitrato de uranila<sup>19,21</sup>, decidiu-se, neste trabalho, estudar os compostos formados a partir da interação entre o acetato de uranila di hidratado e os  $\gamma$ -dissulfóxidos 1,2-bis(metilsulfinil)etano (BMSE), 1,2-bis(etilsulfinil)etano (BESE) e 1,2-bis(propilsulfinil)etano (BPSE), todos em sua forma diastereoisomérica meso.

Com este estudo, pretendeu-se dar uma contribuição ao projeto de pesquisa envolvendo síntese e caracterização de compostos de coordenação utilizando dissulfóxidos como ligantes, em desenvolvimento no Departamento de Química Orgânica

ca e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, sob a coordenação do Prof. J.A.P. Holanda.

## 1.2 - Considerações sobre Dissulfóxidos

A constatação feita por HARRISON, KENYON e PHILLIPS<sup>28</sup>, em 1926, de que três grupos ligados a um átomo de enxofre numa molécula de sulfóxido apresentam estrutura não planar, despertou o interesse dos pesquisadores pela investigação da química dos sulfóxidos. Moléculas de sulfóxidos do tipo  $RS(O)R'$ , com  $R=R'$ , tendo um plano de simetria, não são opticamente ativas, enquanto que moléculas com  $R \neq R'$  possuem um centro quiral e, portanto, apresentam atividade óptica.

Tomando como base esta verificação, BELL e BENNETT<sup>29</sup> concluíram, em 1927, que um composto contendo dois grupos sulfinila (portanto um dissulfóxido) deveria possuir formas diastereoisômeras. A partir do ano seguinte, estes pesquisadores começaram a publicar resultados de reinvestigações, bem como preparação e separação de vários pares diastereoisoméricos<sup>30,31</sup> de alguns dissulfóxidos. Estas formas isoméricas foram designadas, arbitrariamente, por BENNETT e colaboradores<sup>32,33</sup> como  $\alpha$  e  $\beta$  (respectivamente a de maior e a de menor ponto de fusão), causando confusão com a classificação do dissulfóxido, quanto à posição do grupo sulfinila em relação ao outro na cadeia da molécula.

Os dissulfóxidos de fórmula geral  $R-S(O)-(CH_2)_x-S(O)-R$  são denominados de  $\beta$ - ou  $\gamma$ -dissulfóxidos, conforme o valor de  $x$  seja igual a 1 ou a 2, respectivamente.

Os diastereoisômeros destes dissulfóxidos correspondem a um racemato e a uma forma meso. Somente a partir de 1968 intensificaram-se as investigações, procurando identificar os estereoisômeros dos  $\beta$ - e  $\gamma$ -dissulfóxidos. Foram utilizadas principalmente técnicas de ressonância magnética nuclear, sínteses estereoespecíficas e difração de raios-X por monocristais. OSÓRIO e VANIN<sup>34</sup> publicaram, em 1983, uma re-

visão minuciosa e elucidativa de como foram processadas estas identificações.

Vários dissulfóxidos opticamente ativos foram obtidos usando essas e outras técnicas<sup>35-38</sup>. Os resultados observados levaram a concluir<sup>34</sup> que, no caso dos  $\beta$ -dissulfóxidos, o estereoisômero de menor ponto de fusão é a forma meso, enquanto o de maior ponto de fusão é o racemato. No caso dos  $\gamma$ -dissulfóxidos a situação se inverte, isto é, a forma de ponto de fusão mais alto é a meso e a de mais baixo é a racêmica.

Os dissulfóxidos utilizados neste trabalho são  $\gamma$ -dissulfóxidos de fórmula geral  $(R-S(O)-CH_2CH_2-S(O)-R)$ , na forma diastereoisomérica meso, em que  $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$  e  $C_3H_7$ . A FIGURA 1 mostra o esquema das formas diastereoisoméricas destes  $\gamma$ -dissulfóxidos.

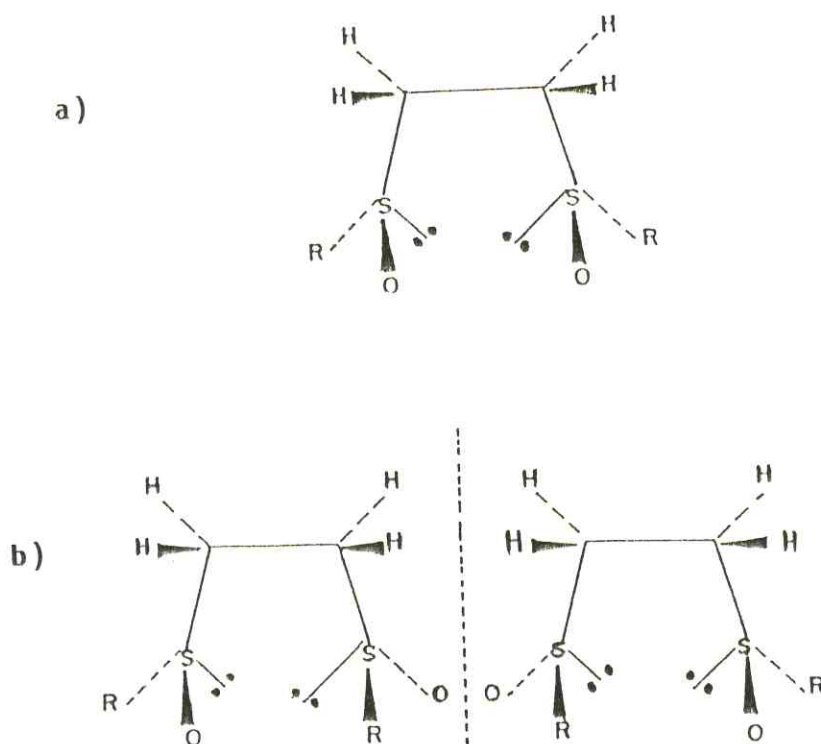
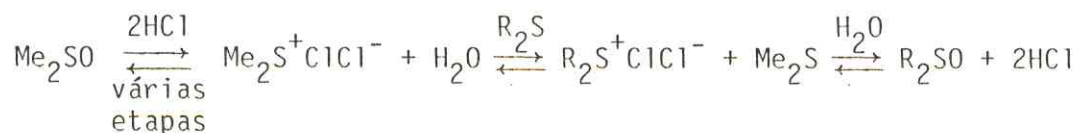


FIGURA 1 - Representação das formas diastereoisômeras dos  $\gamma$ -dissulfóxidos<sup>9</sup>.

- a) forma meso.  
b) forma d, l ou racêmica.

Os dissulfóxidos em estudo foram preparados segundo método descrito por HULL e BARGAR<sup>39</sup>. Este método consiste na transferência do oxigênio do dimetilsulfóxido para um sulfeto orgânico, catalisada por HCl, de acordo com o seguinte processo:



Esse método apresenta como vantagens principais um bom rendimento e um produto isento de contaminação por sulfona, resultante de super-oxidação, que é sempre possível com agentes oxidantes convencionais.

Mais detalhes sobre dissulfóxidos podem ser encontrados nos trabalhos de HOLANDA e colaboradores<sup>9,16-23</sup>.

### 1.3 - Considerações Gerais sobre o Urânio

Os actinídeos, os quatorze elementos que seguem o actínio na tabela periódica, são análogos aos lantanídeos e resultam do preenchimento dos orbitais 5f, enquanto os lantanídeos resultam do preenchimento dos orbitais 4f<sup>40</sup>. Em contraste com os lantanídeos, nos quais o estado normal de oxidação é +3, os actinídeos exibem uma variedade de estados de oxidação, principalmente para os seis primeiros elementos da série<sup>41</sup>.

Os raios iônicos na série dos actinídeos e lantanídeos são comparáveis e este é o fator responsável pela similaridade nas estruturas de muitos elementos das duas séries, especialmente no estado de oxidação +3, predominante nos lantanídeos e comum a todos os actinídeos, exceto ao tório e ao protactínio<sup>40</sup>.

O primeiro dos actinídeos a ser reconhecido como um novo elemento foi o urânio, detectado em 1789 pelo químico alemão Martin H. Klaproth, na pechblenda, mineral azul escuro. Klaproth designou-o urânio em homenagem ao planeta Urano, descoberto oito anos antes<sup>41,42</sup>. Em 1841, o urânio puro foi isolado dos outros elementos na pechblenda, pelo químico francês Eugène Péligot<sup>44</sup>.

O urânio e seus compostos vêm sendo utilizados para os mais variados propósitos há mais de dois mil anos. Vidros coloridos contêm óxido de urânio e essa substância tem sido empregada através dos séculos neste tipo de vidro. Durante aproximadamente 100 anos, depois de sua descoberta, o urânio continuou a ser usado principalmente como pigmento na fabricação do vidro<sup>44</sup>. Foi utilizado também como pigmento em porcelana pintada, em tingimento de vestuários como sedas e lãs para fixar cores<sup>76</sup> e no processamento de fotografia<sup>44</sup>.

Em 1896, o físico francês Antonie Henri Becquerel descobriu a radioatividade do urânio. A descoberta de Becquerel despertou o interesse científico em torno do urânio.

Em 1938, os químicos alemães Otto Hann e Fritz Strassman utilizaram urânio para produzir a primeira fissão nuclear artificial. Em 1942, o físico italiano Enrico Fermi e seus colaboradores, na Universidade de Chicago, produziram a primeira reação nuclear artificial em cadeia. Utilizaram o urânio como material fissionável. Seu trabalho levou ao desenvolvimento da bomba atômica.

A pesquisa científica conduziu a usos pacíficos do urânio. Em 1954, os EUA lançaram o "Nautilus", o primeiro submarino propulsionado a combustível nuclear. Em 1957, entrou em operação a primeira usina nuclear dos EUA, em Shippingport, no estado da Pensilvânia.

Desde o início da década de 1970 a fissão nuclear tornou-se importante como fonte de energia. Muitos cientistas admitem que continuará a desempenhar importante papel no futuro, embora sozinha não possa resolver todos os problemas de energia.

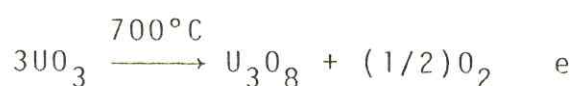
A exploração da energia nuclear tem causado uma intensiva investigação em todos os campos da química do urânio.

O urânio é o elemento mais pesado que ocorre na natureza; é um metal branco-prateado, sendo pirofórico quando finamente dividido. Ele e seus compostos são extremamente tóxicos<sup>43</sup>. Seus isótopos naturais são todos  $\alpha$ -emissores, ocorrendo na seguinte proporção:  $^{238}\text{U}$ , 99,28%, com meia-vida de  $4,5 \times 10^9$  anos;  $^{235}\text{U}$ , 0,71%, meia-vida de  $7,0 \times 10^8$  anos; e  $^{234}\text{U}$ , 0,005%, meia-vida de  $2,35 \times 10^5$  anos. O isótopo  $^{235}\text{U}$  é o principal combustível nuclear<sup>41</sup>.

O urânio ocorre amplamente na natureza e é estimado que cerca de 4ppm representa a distribuição média na crosta terrestre. O cobre, para efeito comparativo, ocorre em cerca de 40ppm. A água do mar contém 0,002ppm de urânio<sup>41</sup>, o qual é mais abundante que alguns elementos de uso comum, como prata, mercúrio, cádmio ou bismuto<sup>42</sup>. Por outro lado, poucos são os minérios econômicos do urânio: os principais são a pechblenda (ou uraninite),  $\text{U}_3\text{O}_8$ , e a carnotite,  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>40</sup>.

Os métodos de extração do urânio são numerosos e complexos, mas no estágio final é usualmente empregada a extração do nitrato de uranila de soluções aquosas, por éter ou algum outro solvente orgânico<sup>42</sup>.

Os principais óxidos do urânio são o  $\text{UO}_2$  (castanho), o  $\text{U}_3\text{O}_8$  (preto-esverdeado) e o  $\text{UO}_3$  (amarelo-alaranjado). O  $\text{UO}_3$  obtém-se pelo aquecimento do óxido hidratado, principalmente do  $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , o qual é obtido pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a soluções de  $\text{UO}_2^{+2}$ . Os outros óxidos são obtidos pelas reações<sup>42</sup>:



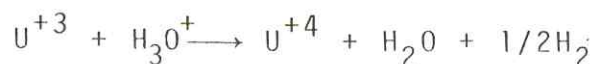
O elemento urânio apresenta seis elétrons de valência com configuração  $[Rn]5f^36d^17s^2$ . Em solução são possíveis quatro estados de oxidação: +3, +4, +5 e +6, que correspondem, respectivamente, aos íons  $U^{+3}$ ,  $U^{+4}$ ,  $UO_2^+$  e  $UO_2^{+2}$  <sup>45</sup>.

O íon  $U^{+6}$  é instável, não ocorrendo em solução. Em presença de água é imediatamente hidrolisado a  $UO_2^{+2}$ , conforme a seguinte reação :



Os estados tri, tetra e hexavalente do urânio em solução apresentam cores bastante características, ou sejam, vermelho, verde e amarelo, respectivamente.

O íon  $U^{+3}$  é rapidamente oxidado pelo ar ou pela água para  $U^{+4}$ , com geração de hidrogênio em solução aquosa <sup>47</sup>:



O urânio tetravalente,  $U^{+4}$ , é estável em ausência de ar ou de outro agente oxidante, mas é lentamente oxidado pelo oxigênio da atmosfera <sup>47</sup>.

O urânio pentavalente,  $U^{+5}$ , não é estável em solução aquosa, já que rapidamente sofre reações de desproporcionamento em  $U^{+4}$  e  $U^{+6}$ :



Soluções milimolares de  $UO_2^+$  são relativamente estáveis em ausência de  $O_2$ , na faixa de pH de 2,5 a 3,0, onde a velocidade de desproporcionamento é baixa <sup>47</sup>.

Na TABELA 1 estão relacionadas algumas propriedades do urânio.

TABELA 1 - Algumas propriedades do urânio<sup>40</sup>.

Número atômico	92
Número de isótopos naturais	3
Isótopo mais comum: Número de massa	238
Meia-vida	$4.47 \times 10^9$ anos ( $\alpha$ )
Configuração eletrônica	$[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$
Raio do metal (pm)	156
Raio iônico (pm): U(VI)	73
U(V)	76
U(IV)	89
U(III)	102,5
$E^\circ(UO_2^{+2}/UO_2^+)$ (V)	0,062
$E^\circ(UO_2^+/U^{+4})$ (V)	0,612
$E^\circ(U^{+4}/U^{+3})$ (V)	-0,607
$E^\circ(U^{+4}/U)$ (V)	-1,500
$E^\circ(U^{+3}/U)$ (V)	-1,798
Ponto de Fusão (°C)	1130
Ponto de Ebulição (°C)	3930
Densidade, a 25°C (g/cm <sup>3</sup> )	19,05
Resistividade Elétrica a 22°C ( $\mu$ .ohm.cm)	30,8
$\Delta H_{fus}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	12,6
$\Delta H_{vap}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	417

#### 1.4 - O Íon Uranila

O urânio hexavalente, U(VI), é obtido pela perda de seis elétrons dos orbitais  $5f^3 6d^1 7s^2$ , dando lugar à formação da configuração  $d^0 f^0$ . Os orbitais fdsp então interagem com orbitais 2p do oxigênio, resultando a espécie  $O - U - O$ . A ligação U - O é constituída por uma ligação  $\sigma$  e duas  $\pi$  e, assim, o íon uranila apresenta ligações triplas:  $O \equiv U \equiv O$ . Esses dados são compatíveis com a pequena distância U-O ( $\sim 1,7 \text{ \AA}$ )<sup>46</sup>.

O íon uranila é uma unidade linear com ligantes equatoriais coordenados ao átomo de urânio central<sup>46,48</sup>. Como as ligações  $\pi$  equatoriais são fracas, quando comparadas às correspondente ligações  $\sigma$ , resulta que os orbitais envolvidos nas ligações equatoriais são somente os oito orbitais f, d, s que apresentam densidade eletrônica normal ao eixo-Z:  $f_{xy}^2$ ,  $f_{yx}^2$ ,  $f_{xz}^2$ ,  $f_{yz}^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_z^2$  e s. Os orbitais restantes:  $f_{xyz}$ ,  $f_{zx}^2$ ,  $f_z^3$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  praticamente não participam de tais ligações equatoriais. Entretanto, quando a coordenação equatorial não é perfeitamente planar, esses últimos cinco orbitais podem estar presentes com pequena contribuição<sup>48</sup>.

A tendência do íon uranila em se coordenar através de diferentes átomos doadores pode ser resumidamente considerada, a fim de estabelecer alguns pontos gerais<sup>48</sup>. Ligantes com oxigênios doadores, tais como éteres, formam complexos com a uranila ( $-O \rightarrow UO_2$ ); enquanto que os tioéteres não formam a ligação coordenada  $-S \rightarrow UO_2$ . Com efeito, foram encontradas evidências<sup>48</sup> de que, até mesmo quando sítios de enxofre doadores estão presentes em moléculas potencialmente quelantes, a coordenação ocorre sempre através dos átomos de oxigênio ou nitrogênio presentes. Isto significa que o íon uranila pode ser considerado um típico ácido "duro" de Lewis, de acordo com a definição de PEARSON<sup>49</sup>.

Quanto à estrutura dos complexos, a cristalografia de raios-X evidencia uma estrutura caracterizada por uma multi-coordenação planar ou quase planar, ou seja, o íon uranila

pode estar rodeado por 3, 4, 5 ou 6 ligantes em um arranjo planar ou quase planar. O átomo de urânio encontra-se no centro do plano e as ligações U - O são perpendiculares aos dois lados. Mesmo em um arranjo quase planar, o desvio para o plano não é grande e os átomos ligantes são acomodados em um arranjo planar se a relação espacial permitir<sup>46</sup>.

A hexacoordenação no plano equatorial é observada quando ligantes bidentados formam um anel de quatro membros com o átomo de urânio central. Este tipo de coordenação só não ocorre quando os efeitos estéricos no complexo são muito fortes e, em consequência, a coordenação coplanar é distorcida, resultando em uma estrutura quase planar, reduzindo o número de coordenação equatorial de 6 para 5, ou ainda para 4<sup>46</sup>.

A pentacoordenação equatorial ocorre quando ligantes bidentados formam anéis de cinco ou seis membros com o átomo de urânio<sup>46</sup>.

Somente nos casos em que ligantes monodentados volumosos ocupam todos os sítios de coordenação, ocorrerá a tetracoordenação no plano equatorial<sup>46</sup>.

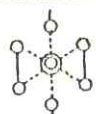














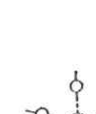
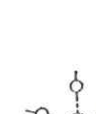
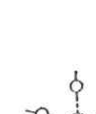
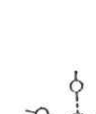
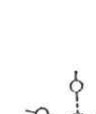
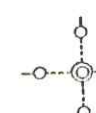
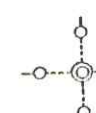
A TABELA 2 apresenta a estrutura de vários complexos de uranila com os respectivos números de coordenação equatorial para o íon  $UO_2^{+2}$ .

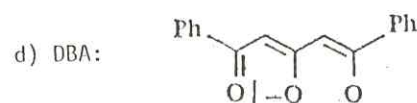
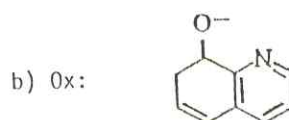
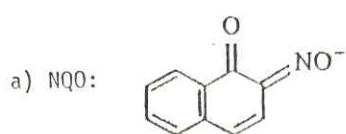
Um arranjo planar com coordenação 5 e 6 no plano equatorial é o mais freqüente e parece resultar em uma geometria mais estável para os compostos de uranila. A pentacoordenação planar possibilita uma estrutura mais racional para um determinado número de hidróxidos e outros compostos, bem como para o comportamento polinuclear do íon uranila em soluções hidrolisadas<sup>42</sup>.

Em soluções aquosas o íon uranila interage com o solvente água, sofrendo hidrólise. As reações hidrolíticas do  $UO_2^{+2}$  ainda não estão bem entendidas, mas nos últimos anos têm sido exaustivamente estudadas<sup>50</sup>.

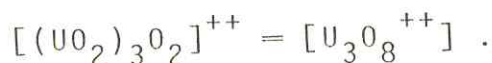
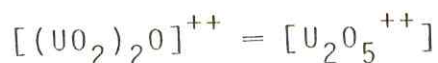
O íon uranila está sujeito a hidrólise acima do pH  $\approx 2,5$  em soluções contendo ânions não complexionantes. A hidrólise gradualmente aumenta com a subida do pH<sup>51</sup>.

TABELA 2 - Estrutura de vários complexos de uranila<sup>46</sup>.

Estrutura do Complexo	N.C. Equatorial	U—L (L=ligante)	Distância (Å)
	6	U—ON	2,37
	6	U—O	2,45
	6	U—O	2,49
	6	U—O	2,48
	6	U—O	2,53
	6	U—O	2,50
	6	U—O	2,62
	6	U—O	2,58
	6	U—O	2,50
	5	U—O	-
	5	U—OCO	2,47
	5	U—O	2,29
	5	U—O=C	2,51
	5	U—O=C	2,38
	5	U—O=C	2,32
	5	U—OCO	2,41
	5	U—OCO	2,41
	5	U—O4S	2,36
	5	U—O	2,35
	5	U—O	2,33
	4	—	—
	4	—	—

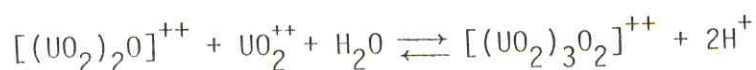
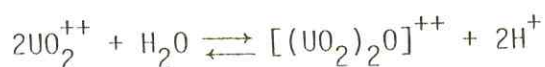


Para RABINOWICH e BELFORD<sup>45</sup>, a hidrólise do  $UO_2^{+2}$  provavelmente envolve a formação de dois complexos de poliuranila:

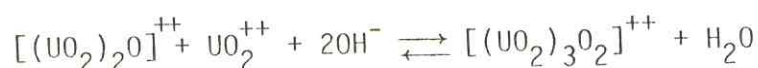
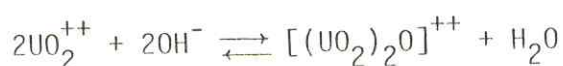


Estes autores apresentam ainda o mecanismo de hidrólise proposto por Sutton, que pode ser representado por vários caminhos:

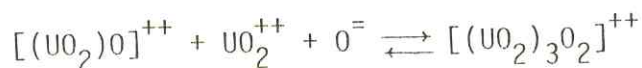
a) Reação de troca com a molécula de  $H_2O$ :



b) Reação de troca com íons hidroxilas:



c) Reação com íons  $O^{=}$ :



Atualmente, outros pesquisadores<sup>40,42</sup> consideram que a hidrólise da uranila, a 25°C, produz espécies como:  $[(UO_2)(OH)]^+$ ,  $[(UO_2)_2(OH)_2]^{+2}$  e  $[(UO_2)_3(OH)_5]^+$ . A altas temperaturas a velocidade de hidrólise aumenta<sup>42</sup>.

A fotoquímica dos compostos de uranila é uma das mais extensivamente estudadas e também um dos mais confusos capítulos nessa área da Química. Uma das razões é que as reações fotoquímicas são lentas, permitindo a ocorrência de diferentes reações térmicas secundárias. Uma outra razão é que muitos dos estudos nesse campo têm sido feitos por métodos insuficientemente precisos<sup>45</sup>.

Para KRAMER e colaboradores<sup>52</sup>, a fotólise do íon  $UO_2^{++}$  ocorre entre 360 e 450nm e com a luz do sol. Segundo ele, a irradiação solar em condições ambientais causa nas soluções uma mudança gradual de um amarelo-esverdeado, característico do  $UO_2^{++}$ , para marrom. Prolongada irradiação levaria a subsequente formação de precipitados. Um provável mecanismo<sup>50</sup> é a redução, fotoquimicamente, do  $UO_2^{++}$  a U(V), o qual, então, desproporciona-se em U(IV) e  $UO_2^{++}$ .

### 1.5 - Considerações sobre o Íon Acetato

Uma parte dos elementos químicos são conhecidos por formar derivados de carboxilatos estáveis. Como os ácidos carboxílicos são ligantes potencialmente bidentados, com uma pequena distância O—O, uma grande parte de cátions actinídeos facilmente formam complexos com eles. Os compostos mais conhecidos são aqueles derivados dos formiatos, acetatos e carboxilatos, onde o radical da molécula é suficientemente pequeno para permitir a acomodação no retículo cristalino<sup>53</sup>.

A coordenação do metal com carboxilato, portanto também com o acetato, pode ser efetuada através dos esquemas apresentados na TABELA 3, propostos por NAKAMOTO<sup>54</sup>.

A escolha da estrutura do complexo formado entre um ligante e o íon metálico pode, em alguns casos, ser feita com base nos espectros vibracionais; isto se a simetria do ligante coordenado ao metal for menor que a do ligante livre. Neste caso, muitas vibrações ativas no infravermelho e Raman, que eram degeneradas, serão desdobradas.

TABELA 3 - Estrutura e tipo de interação dos complexos formados entre o grupo carboxilato e um íon metálico  $M^{2+}$ .

Estrutura	Tipo de Interação	Modelo
	Iônica	I
	Monodentado	II
	Bidentado-quelato	III
	Bidentado-ponte	IV

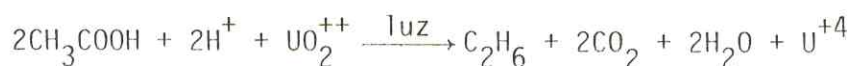
No caso do íon carboxilato, sua simetria é baixa ( $C_{2v}$ ) mesmo no íon livre. Ao ligar-se ao metal pelos modelos I, III e IV, sua simetria é mantida (ignorando a natureza do grupo R), e pelo modelo II adquire a simetria  $C_s$ .

Considerações acerca dos espectros de absorção do infravermelho serão feitas mais adiante, no item "Discussão dos Resultados", para maior facilidade de confronto.

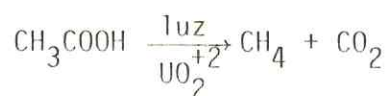
Uma característica das reações do íon  $UO_2^{++}$  com compostos orgânicos, em presença da luz, é a combinação de uma oxidação fotoquímica direta da matéria orgânica pelo íon uranila com decomposição do ácido pela ação da luz (usualmente descarboxilação). A descarboxilação pode ser interpretada como uma dismutação (oxidação-redução interna), na qual uma parte do ácido é reduzida, enquanto outra é oxidada a dióxido de carbono<sup>45</sup>.

Em soluções ácidas de uranila e sal de ácido acético, ocorrem esses dois mecanismos<sup>41,45</sup>:

1. Oxidação fotoquímica:



2. Decomposição pela ação da luz:



A reação (1) envolve acetato de uranila excitado; a reação (2) ocorre quando a luz é absorvida pelos íons uranila livres, os quais então reagem pelo encontro com as moléculas de  $CH_3COOH$ .

### 1.6 - Considerações sobre o Acetato de Uranila Dihidratado

O acetato de uranila,  $UO_2(CH_3COO)_2$ , é bastante utilizado pelos químicos analíticos na identificação do íon sódio. Suas formas hidratadas são designadas acetatos "simples". Os acetatos de uranila "duplos" são caracterizados pela fórmula  $M'UO_2(CH_3COO)_3 \cdot xH_2O$  e  $M''(UO_2)_2(CH_3COO)_6$ , enquanto os sais "triplos" são geralmente caracterizados pela fórmula  $M'M''(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot xH_2O$ <sup>53</sup>.

O acetato de uranila dihidratado é obtido como cristais amarelos com leve tonalidade esverdeada, através do aquecimento do nitrato de uranila hexahidratado ou  $UO_3$  com ácido acético<sup>53</sup>. Os cristais apresentam simetria ortorrômbica<sup>41,53,55</sup>.

Todos os acetatos dos actinídeos (VI) são apenas moderadamente solúveis em água. O acetato de uranila dihidratado, em água a 15°C, possui solubilidade de 77g/l, mas em água quente verifica-se a sua decomposição<sup>41</sup>. Em metanol sua solubilidade é bastante acentuada o que permite observar, através de medidas de condutância molar, seu comportamento não eletrolítico neste solvente<sup>55</sup>.

A estrutura do  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , baseada em estudos no infravermelho, realizados por MENTZEN e GIORGIO<sup>56</sup>, pode ser representada como uma bipirâmide distorcida de base hexagonal, com duas moléculas de água em posição trans e dois grupos acetato bidentados também em posição trans em um plano equatorial (FIGURA 2).

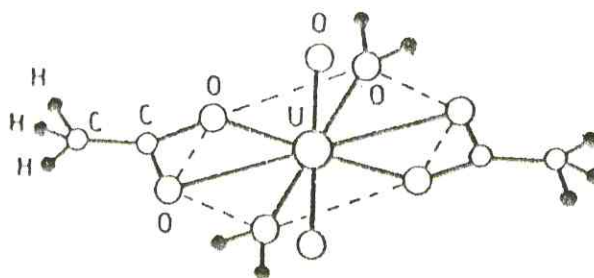


FIGURA 2 - Estrutura do acetato de uranila dihidratado<sup>56</sup>.

Entretanto, em estudo posterior uma nova estrutura do acetato de uranila dihidratado foi determinada por HOWATSON e colaboradores<sup>57</sup>. Esse estudo mostrou-se interessante porque traz conclusões diferentes daquelas reportadas com base no infravermelho<sup>56</sup>. A unidade estrutural básica é uma bipirâmide pentagonal distorcida, tendo o urânio como átomo central, com os oxigênios da uranila O(1) e O(2) ocupando os ápices da bipirâmide, enquanto o plano equatorial contém um oxigênio de uma molécula de água O(4), dois oxigênios do grupo acetato quelato O(3) e O(3'), e dois oxigênios de dois diferentes grupos acetato bidentado por ponte O(6) e O(6'), conforme pode ser visto na FIGURA 3.

Assim, metade dos acetatos atuam exclusivamente com capacidade quelante enquanto a outra metade atua com capacidade bidentada por ponte, sendo que estes últimos juntam-se nas pirâmides para formar cadeias lineares. A outra molécula de água é externa à primeira esfera de coordenação do urânio, ocorrendo ligações de hidrogênio entre a molécula de água de uma pirâmide e dois átomos de oxigênio do acetato quelato de outras duas pirâmides, pertencentes a cadeias adjacentes. O ambiente ao redor do átomo de oxigênio O(5), da molécula de água externa à primeira esfera de coordenação, está representado na FIGURA 4.

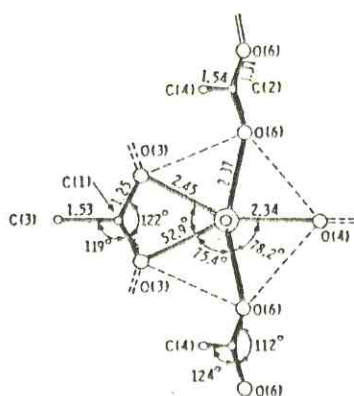


FIGURA 3 - Estrutura do acetato de uranila dihidratado<sup>57</sup>.

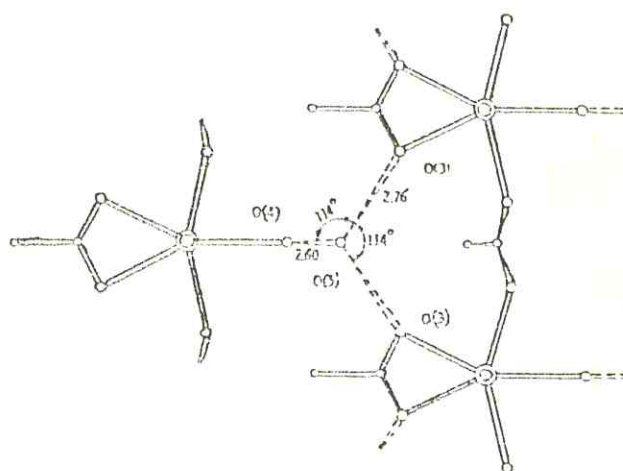


FIGURA 4 - Ambiente ao redor da molécula de água externa à 1ª esfera de coordenação<sup>57</sup>.

\* As ligações de hidrogênio estão mostradas nas figuras com linhas tracejadas.

A decomposição térmica do  $[UO_2(CH_3COO)_2 \cdot H_2O] \cdot H_2O$  tem sido estudada por alguns pesquisadores<sup>41,53,58,59</sup>. DUVAL<sup>58</sup> encontrou que o complexo era estável acima de 100°C, sendo suas moléculas de água liberadas acima de 159°C e o sal anidro estável até 247°C, decompondo-se rapidamente a 380°C. Outro trabalho<sup>53</sup>, entretanto, não concorda com estes resultados, considerando que a liberação de água ocorre entre 65 e 120°C. O sal monohidratado não foi encontrado e o sal anidro verificou-se ser estável acima de 200°C, onde ocorre uma lenta decomposição, a qual se completa a 297°C. Mais recentemente<sup>59</sup>, a decomposição térmica do  $[UO_2(CH_3COO)_2 \cdot H_2O] \cdot H_2O$  foi estudada na atmosfera de nitrogênio e no ar. No ar, o composto perde as moléculas de água entre 96 e 140°C; o sal anidro é estável até 245°C, temperatura na qual começa uma lenta decomposição, que é completada a 345°C.

A curva de análise térmica diferencial em atmosfera ambiente, estudada por CLOUGH e outros<sup>59</sup>, apresenta um pico endotérmico entre 95 e 140°C, onde o acetato de uranila dihidratado perde as moléculas de água. Outro pequeno pico endotérmico, seguido por um grande pico exotérmico, a 320°C e terminando próximo de 344°C, foi também verificado, sendo sugerido que o pequeno pico inicial é devido à formação do  $UO_2$ , que ocorre mais rapidamente que a subsequente reação de oxidação, fortemente exotérmica.

A análise térmica diferencial em atmosfera de nitrogênio mostra um pico endotérmico entre 95 e 140°C, devido à liberação da água, e outro iniciando a 295°C, não aparecendo um subsequente pico exotérmico, como nas condições ambientais.

O pequeno pico endotérmico, anterior ao grande pico exotérmico que aparece no espectro DTA em temperatura ambiental (devido, em parte, à reação  $3UO_2 + O_2 \longrightarrow U_3O_8$ ), poderia ser resultado da ruptura da ligação U - O (acetato). A curva DTA em atmosfera de nitrogênio é concordante com esta hipótese, visto que somente o pico endotérmico está presente.

Análises de difração de raios-X do produto de decom-

posição evidenciam que, no ar, o acetato de uranila dihidratado decompõe-se em  $U_3O_8$ , enquanto que em atmosfera de nitrogênio o principal produto é o não estequiométrico  $UO_{2+x}$ , com uma pequena quantidade de  $U_3O_8$ .

### 1.7 - Complexos com Acetato de Uranila

Como no caso do nitrato, o íon acetato é também potencialmente bidentado em relação à uranila. Uma certa similaridade entre os dois ânions é verificada, mas a soma de informações quanto à estrutura dos complexos com acetato é bem menor do que com o nitrato<sup>48</sup>.

Ligantes neutros contendo oxigênio ou nitrogênio podem entrar na esfera de coordenação dos carboxilatos de dioactinídeos (VI), com a formação de complexos. Os tipos mais comuns são:  $MO_2L_2.2A$ ,  $MO_2L_2.A$  e  $MO_2L_2B$ , onde M é um actinídeo, L é o ânion carboxilato, A um ligante neutro monodentado e B um ligante neutro bidentado. Para formação desses compostos os ligantes típicos são: aminas, piridinas, piridina-N-óxidos,  $\alpha,\alpha$ -bipiridina, fenantrolina, uréia, dialquilsulfóxidos, ácido fosfórico, triésteres, fosfinóxidos, arsinóxidos e nitrilas<sup>41</sup>.

Na TABELA 4 são apresentados vários complexos derivados do acetato de uranila com diferentes ligantes, catalogados na literatura.

TABELA 4 - Complexos contendo acetato de uranila.

Compostos	L = Ligante	Referência
$UO_2(CH_3COO)_2.2L$	Dibenzilsulfóxido	60
$UO_2(CH_3COO)_2.2L$	Difenilsulfóxido	61
$UO_2(CH_3COO)_2.2L$	Trifenilfosfinóxido	48,53,55,62

TABELA 4 - (continuação)

Compostos	L = Ligante	Referência
$[UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L]_2$	Trifenilfosfinóxido	48,53,55,62
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L$	Trifenilarsinóxido	48,53,55,62
$[UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L]_2$	Trifenilarsinóxido	48,53,55,62
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L$	(2-nitro)fenil-bis-fenilfosfinóxido	63
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L$	triferrocenilfosfinóxido	63
$[UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L]_2$	amida	48
$[UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot H_2O]^-$	fluoreto	48
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot 2,5H_2O$	ortofenantrolina	55
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot OH \cdot L$	ortofenantrolina	55
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot 2,5H_2O$	$\alpha, \alpha$ -dipiridina	55
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot OH \cdot L$	$\alpha, \alpha$ -dipiridina	55
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot 2H_2O$	2-cloro-10( $\gamma$ -dimetilamino-propil)fenotiazina	64
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot 2H_2O$	10-(2-dimetilamino-1-propil)fenotiazina	64
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot 2H_2O$	10-[(1-metil-3-piperidil)metil]fenotiazina	64
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot 2H_2O$	1-10[(3-dimetilamino)propil]fenotiazina-2-propanona	64
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot 2H_2O$	2-ciano-10-[3-4-hidroxipiperidina)propil]fenotiazina	64
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot 2H_2O$	Derivado do o-fenilenediamina com p-dimetilamino benzaldeído	65
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot 2H_2O$	derivado do o-fenilenediamina com p-hidroxibenzaldeído	65
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot 2H_2O$	derivado da o-fenilenediamina e p-nitro-benzaldeído	65
$(UO_2(CH_3COO)_2)(UO_2 \cdot 2H_2O) \cdot L$	bis(salicialdeído)-2,6-dipicolinohidrazona	66
$(UO_2(CH_3COO)_2)(UO_2 \cdot 2DMSO) \cdot L$	bis(salicialdeído)-2,6-dipicolinohidrazona	66
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L \cdot 4H_2O$	derivado do salicialdeído e 6-aminopicolina	67
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L \cdot 4H_2O$	derivado do salicialdeído e 3-aminopiridina	67
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L \cdot 4H_2O$	derivado do salicialdeído e 4-aminopiridina	67
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot 2H_2O$	derivado do salicialdeído e 2-aminopiridina	67

TABELA 4 - (continuação)

Compostos	L = Ligante	Referência
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot 4H_2O$	derivado do salicialdeído e 3-amino-1,2,4-triazina	67
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot 2H_2O$	derivado do salicialdeído e 2-amino-3-hidroxipiridina	67
$UO_2(CH_3COO)_2L$	n-isonicotinamidosaliciladimina	68
$[(UO_2)_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L \cdot 2H_2O]$	n-(salicilidene)-L-valine	69
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L$	derivado do p-cloroanilina com 2-hidroxi-1-naftaldeído	70
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L$	derivado do o-anisidina com 2-hidroxi-1-naftaldeído	70
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L$	derivado do o-toluidina com 2-hidroxi-1-naftaldeído	70
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L$	derivado do p-fenitidina com 2-hidroxi-1-naftaldeído	70
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L$	tiouréia	71
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 4L$	tiouréia	71
$Cs_3(UO_2)_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L$	tiocianato	72
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L$	uréia	72
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 1,5L$	uréia	72
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L$	uréia	72
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 4L$	uréia	72
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 6L$	uréia	72
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 1,5L$	tributilfosfenóxido	72
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L$	dimetilformamida	72
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L$	dimetilformamida	72
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L$	dimetilacetamida	72
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L$	n,n-dipropil-acetamida	72
$UO_2(CH_3COO)_4 \cdot 2L$	tetrametilamônio	73
$UO_2(CH_3COO)_4 \cdot 2L$	tetraetilamônio	73
$Cs[UO_2(CH_3COO)_2]_2 \cdot 3H_2O$	tiocianato	41
$Cs[(UO_2)_3(CH_3COO)_7 \cdot 2L] \cdot aq$	tiocianato	41

TABELA 4 - (continuação)

Compostos	L = Ligante	Referência
$Rb[(UO_2)_3(CH_3COO)_7 \cdot 2L]$	tiocianato	41
$NH_4[(UO_2)_3(CH_3COO)_7 \cdot 2L]$	tiocianato	41
$K_2[(UO_2)_2 \cdot (CH_3COO)_4 \cdot L \cdot (H_2O)_2]$	oxalato	41
$(NH_4)_2[(UO_2)_2 \cdot (CH_3COO)_4 \cdot L \cdot (H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	oxalato	41
$(CN_3H_6)_2[(UO_2)_2 \cdot (CH_3COO)_4 \cdot L \cdot (H_2O)_2]$	oxalato	41
$(NH_4)_2[(UO_2)(CH_3COO)_2 \cdot L]$	oxalato	41
$(CN_3H_6)_2[(UO_2)(CH_3COO)_2 \cdot L]$	oxalato	41
$NH_4[UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L]$	fluoreto	41
$[CN_3H_6]_2[UO_2(CH_3COO)_3L \cdot H_2O]$	fluoreto	41
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L$	n,n-dimetil-p-nitrosoanilina	74
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L$	antipirene	74
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L$	dimetil-p-nitroanilina	74
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L \cdot H_2O$	1,5-bis(p-metil oxifenil)-3-pentadienona	74
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L$	quinolina	74
$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2L$	quinolina	74
$Na_2UO_2(CH_3COO)_4 \cdot 2L$	quinolina	74
$K_2(UO_2(CH_3COO)_4 \cdot 2L)$	quinolina	74

Como pode ser observado através da tabela apresentada, os únicos complexos encontrados envolvendo acetato de uranila com ligantes sulfóxidos foram aqueles com dibenzilsulfóxido<sup>60</sup> e difenilsulfóxido<sup>61</sup>. Quanto aos ligantes dissulfóxidos, que são os de maior interesse neste trabalho, inexistente na literatura qualquer estudo relacionado com sais de uranila, exceção feita ao que se refere a compostos de coordenação envolvendo nitrato de uranila hexahidratado e ligantes dissulfóxidos de fórmula geral  $R-S(O)-CH_2-CH_2-S(O)-R$ , sendo  $R = \text{etil, propil, fenil}$ <sup>21</sup>.

Estudos envolvendo o acetato de uranila dihidratado com dibenzilsulfóxido e difenilsulfóxido<sup>60</sup> indicam que os

sulfóxidos estão coordenados à uranila através do oxigênio, visto que a absorção da frequência de estiramento  $S = 0$ , na região do infravermelho, se desloca para região mais baixa do espectro, em relação ao ligante livre.

Pelo tratamento do  $[UO_2(CH_3COO)_2 \cdot (H_2O)]_2 \cdot H_2O$  com ligantes monodentados neutros, tais como  $(C_6H_5)_3PO$  ou  $(C_6H_5)_3AsO$ , têm sido obtidos complexos monoméricos do tipo  $[UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L_2]$ , como também complexos diméricos contendo os mesmos ligantes e de fórmula  $[UO_2(CH_3COO)_2 \cdot L]_2$ <sup>48,53,62</sup>. A formulação geral dos compostos é dependente do solvente utilizado e das condições da reação<sup>62</sup>. Dados estruturais dos monômeros não foram ainda publicados, entretanto a estrutura dos dímeros tem sido resolvida através de estudos de difração dos raios-X: o número de coordenação equatorial para cada um dos dois átomos de urânio é 5; o poliedro de coordenação é uma bipirâmide pentagonal formada por sete átomos de oxigênio sendo os ápices da bipirâmide ocupados pelos oxigênios da uranila; a base pentagonal definida por dois átomos de oxigênio dos grupos acetato bidentado quelato, dois oxigênios dos grupos acetato bidentado por ponte e pelo oxigênio do ligante<sup>48,62</sup>.

## 2 - PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 - Reagentes e Solventes Utilizados

- . 1,2-bis(metiltio)etano (ou 2,5-ditiahexano)  
Procedência: K & K Laboratories, Inc.
- . 1,2-bis(etiltio)etano (ou 3,6-ditiaoctano)  
Procedência: K & K Laboratories, Inc.
- . 1,2-bis(propiltio)etano (ou 4,7-ditiadecano)  
Procedência: K & K Laboratories, Inc.
- . Dimetilsulfóxido P.A.  
Procedência: Merck
- . Ácido clorídrico P.A.  
Procedência: Merck
- . Acetato de uranila dihidratado P.A.  
Procedência: Merck
- . Benzeno P.A.  
Procedência: Merck
- . Álcool etílico P.A.  
Procedência: Merck
- . Acetato de etila P.A.  
Procedência: Reagen
- . Tolueno P.A.  
Procedência: Reagen

- . Hexano P.A.  
Procedência: Merck
  
- . Álcool metílico p.A.  
Procedência: Merck
  
- . Álcool isopropílico P.A.  
Procedência: Merck
  
- . Ácido acético glacial P.A.  
Procedência: Merck
  
- . Acetonitrila P.A.  
Procedência: Merck
  
- . Nitrometano P.A.  
Procedência: Merck

O álcool metílico e o álcool isopropílico utilizados nas sínteses dos compostos de coordenação foram mantidos com pureza molecular de 4Å. Os demais solventes usados apresentavam grau de pureza aceitável.

## 2.2 - Sínteses Realizadas

### 2.2.1 - Obtenção dos ligantes dissulfóxidos

#### 2.2.1.1 - 1,2-bis(metilsulfinil)etano (BMSE):

O dissulfóxido 1,2-bis(metilsulfinil)etano, de fórmula  $\text{CH}_3 - \text{S}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S}(\text{O}) - \text{CH}_3$ , que passaremos a denominar pela sigla BMSE, foi preparado conforme método descrito por HULL e BARGAR<sup>39</sup>: colocou-se em um erlenmeyer

uma mistura de 20g (0,16 mol) de 1,2-bis(metiltio)etano (ou 2,5-ditiahexano) com 36,2ml (0,51 mol) de dimetilsulfóxido, 0,8ml de HCl 12M e algumas pedras de ebulição. Deixou-se em banho-maria por aproximadamente 15 horas. Após esfriar, o produto foi filtrado por sucção e o sólido lavado com porções de benzeno, para eliminação dos dissulfetos presentes. Em seguida o mesmo foi recristalizado várias vezes, usando álcool etílico, álcool etílico:acetato de etila (1:1 v/v) e acetato de etila.

Isolaram-se várias frações, todas com ponto de fusão alto, indicativo da forma diastereoisomérica meso.

Na preparação dos complexos, utilizou-se a fração com intervalo de fusão 167,1 - 170,6°C (a literatura<sup>39</sup> indica intervalo de fusão 169 - 170°C, para forma meso).

#### 2.2.1.2 - 1,2-bis(etilsulfinil)etano (BESE):

O dissulfóxido 1,2-bis(etilsulfinil)etano, de fórmula  $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{S}(0) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S}(0) - \text{CH}_2\text{CH}_3$ , de agora em diante representado pela sigla BESE, foi obtido a partir da oxidação do respectivo dissulfeto, catalizado por HCl, segundo método descrito por HULL e BARGAR<sup>39</sup>: misturou-se uma porção de 20g (0,13 mol) de 1,2-bis(etiltio)etano (ou 3,6-ditiaoctano) com 29,1ml (0,41 mol) de dimetilsulfóxido e 0,61ml de HCl 12M. Deixou-se esta mistura em banho-maria por aproximadamente 15 horas, produzindo um sólido de coloração amarelada. Após esfriar, a mistura resultante foi filtrada a vácuo. O sólido foi submetido a sucessivas recristalizações com álcool etílico, acetato de etila e tolueno.

Da mesma forma que no item anterior, só se obteve uma forma isomérica, com intervalo de fusão 147,0 - 149,1°C (a literatura<sup>39</sup> indica intervalo de fusão 149,0 - 149,5°C, para a forma meso).

### 2.2.1.3 - 1,2-bis(propilsulfinil)etano (BPSE):

Este ligante, de fórmula  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{S}(0) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S}(0) - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  e que passará a ser representado por BPSE, foi preparado através da oxidação de 20g (0,11 mol) do dissulfeto 1,2-bis(propiltio)etano com 24,1ml (0,34 mol) de dimetilsulfóxido, catalisado por HCl 12 M (0,50ml), conforme método descrito por HULL e BARGAR<sup>39</sup>.

Embora este ligante possa apresentar a forma meso (intervalo de fusão 161,0 - 162,5°C<sup>39</sup> e forma d,l ou racêmica (intervalo de fusão 110,0 - 112,0°C)<sup>39</sup>, neste trabalho não foi possível isolar a forma racêmica. Obtivemos apenas a fração de intervalo de fusão mais alto (161,4 - 163,1°C), característico da forma meso para  $\gamma$ -dissulfóxidos.

### 2.2.2 - Síntese dos compostos de coordenação

Obtiveram-se compostos a partir da interação entre acetato de uranila dihidratado e ligantes dissulfóxidos. A técnica de preparação foi adaptada de métodos descritos na literatura<sup>51,75</sup>, conforme o seguinte procedimento: juntou-se lentamente a uma solução de acetato de uranila dihidratado (1,0 mmol dissolvido em 15ml de metanol) uma mistura 1:2 de ácido acético em água até pH em torno de 2,8 quando então adicionou-se, vagorosamente e sob agitação constante, a solução do dissulfóxido ligante (2 mmoles dissolvidos em 30ml de isopropanol). Este meio reacional foi deixado sob constante agitação, durante cerca de 48 horas, à temperatura ambiente e protegido da luz, para evitar possíveis desproporcionamentos. Após esse tempo, verificou-se, em todos os sistemas, a formação de um sólido amarelo, cuja precipitação foi completada mantendo-se a baixa temperatura (refrigerador) por cerca de uma semana.

Os sólidos foram separados por filtração em funil de placa porosa, lavados com porções de metanol gelado e isopropanol gelado, sendo posteriormente colocados em dessecador a vácuo, sobre  $P_2O_5$ , até peso constante. Assim prepararam-se os complexos do 1,2-bis(metilsulfinil)etano (BMSE), 1,2-bis(etilsulfinil)etano (BESE) e 1,2-bis(propilsulfinil)etano (BPSE) com acetato de uranila.

### 2.3 - Métodos Analíticos

#### 2.3.1 - Determinação do teor de carbono e hidrogênio

As determinações de carbono e hidrogênio foram realizadas no Laboratório de Microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, utilizando-se aparelho "Elemental Analyser 240", marca Perkin Elmer.

#### 2.3.2 - Determinação quantitativa do urânio

O teor de urânio nos compostos obtidos foi determinado através de análise gravimétrica, conforme método descrito por FURMAN<sup>76</sup>, e confirmado pelo resíduo obtido da análise termogravimétrica.

No caso da calcinação direta, procedeu-se ao aquecimento de cerca de 35-45mg do complexo, em forno mufla "Heraeus KM 170", até 1000°C, mantendo-se a esta temperatura por aproximadamente uma hora e repetindo-se o procedimento com cada amostra, até a verificação de peso constante. Pelo resíduo obtido ( $U_3O_8$ ) deduziu-se a percentagem de urânio na amostra inicial.

### 2.3.3 - Medidas de intervalo de decomposição

Essas medidas foram efetuadas utilizando-se um equipamento "Mettler F.P.5 digital", com precisão de  $0,1^{\circ}\text{C}$ , graduado até  $300^{\circ}\text{C}$ , com cinco velocidades de aquecimento e acoplado a um microscópio "Jena 115-781".

Pequenas quantidades de amostras foram colocadas entre lamínulas de vidro e submetidas a uma elevação gradual de temperatura (velocidade lenta), até total fusão ou até atingir a temperatura limite de  $300^{\circ}\text{C}$ , no caso dos complexos.

### 2.3.4 - Testes de Solubilidade

Os testes de solubilidade para os compostos obtidos foram efetuados em alguns solventes polares e apolares usuais.

Verificou-se a solubilidade colocando-se, em um tubo de ensaio, pequena quantidade da amostra (cerca de 3mg) e aproximadamente 1ml do solvente. Agitou-se o sistema a frio; não ocorrendo a dissolução da amostra por esse procedimento, como aconteceu em alguns casos, aqueceu-se a mistura até próximo do ponto de ebulição do solvente, testando-se, assim, a solubilidade a quente.

### 2.3.5 - Medidas de condutância molar

Para a realização dessas medidas, prepararam-se, com os compostos de coordenação, soluções aproximadamente milimolares em metanol.

As verificações foram feitas à temperatura de  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ , usando-se um condutivímetro "Micronal Modelo B 331", acoplado a um banho termostaticado, e uma cela com constante  $K_c = 0,78$ . A constante da cela foi determinada atra-

vés de soluções aquosas milimolares de cloreto de potássio.

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

Esses espectros, tanto dos compostos obtidos como dos ligantes, foram registrados em espectrofotômetro "Perkin-Elmer Modelo 283 B" (região de  $4000$  a  $200\text{cm}^{-1}$ ), do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, utilizando-se a técnica de pastilhas de KBr e/ou amostras dispersas em nujol colocadas entre placas de iodeto de cério.

#### 2.3.7 - Curvas termogravimétricas

Os espectros térmicos (termogramas), na análise termogravimétrica dos compostos sintetizados, foram obtidos no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, utilizando o aparelho Delta Séries TGA7.

Para todos os compostos realizaram-se medidas em atmosfera ambiente e de nitrogênio, aplicando-se velocidade de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e observando-se o comportamento térmico na faixa de temperatura entre  $60$  e  $780^\circ\text{C}$ .

#### 2.3.8 - Espectros de fluorescência

Os espectros de fluorescência, à temperatura ambiente e na do nitrogênio líquido, do sal e dos complexos com acetato de uranila (BMSE, BESE e BPSE), bem como do sal e dos complexos com nitrato de uranila (BMSE, BESE e BPSE) foram registrados em um espectrofotômetro de fluorescência "Perkin Elmer PMF-44B" do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica.

nica da Universidade Federal do Ceará.

As amostras, no estado sólido, foram excitadas por um feixe de luz com comprimento de onda de 410nm, proveniente de uma lâmpada de xenônio de 150W de potência.

Para obtenção dos espectros a baixa temperatura, dispuseram-se as amostras em tubos de quartzo de 3mm de diâmetro interno, sendo estes imersos em um frasco "Dewar" de quartzo, contendo nitrogênio líquido.

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

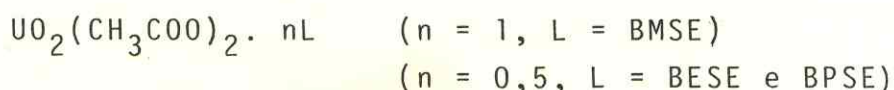
#### 3.1 - Resultados Analíticos e Aspectos Gerais dos Compostos

Os ligantes 1,2-bis(metilsulfinil)etano (BMSE), 1,2-bis(etilsulfinil)etano (BESE) e 1,2-bis(propilsulfinil)etano (BPSE) apresentam-se como sólidos brancos de aparência cristalina e com odor desagradável.

Obtiveram-se compostos de coordenação entre acetato de uranila dihidratado e a forma meso desses ligantes. Os compostos formados, independentemente dos ligantes de partida, apresentam aspecto visual de um pó fino de coloração amarelada. Os rendimentos nas preparações dos complexos, de um modo geral, foram considerados bons (acima de 60%).

Tomou-se precaução com relação ao manuseio, tanto dos ligantes como dos complexos, devido à fácil absorção através da pele, ocasionando sintomas desconfortáveis (irritação na garganta, gosto amargo na boca, náuseas) e por se desconhecer a amplitude da toxidez dos mesmos.

Os resultados analíticos, oriundos de determinações do teor de metal (urânio), carbono e hidrogênio, nos complexos formados, estão apresentados na TABELA 5 e se mostram concordantes com as seguintes formulações:



#### 3.2 - Intervalos de Decomposição

Todos os compostos, quando submetidos ao processo de aquecimento, fundem com indícios de decomposição evidenciados

TABELA 5 - Resultados analíticos e intervalos de decomposição dos ligantes e dos compostos obtidos.

Compostos	%C		%H		%U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		%U		Intervalos de Decomposição (°C)
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	
BMSE	31,15	30,94	6,54	6,66	-	-	-	-	167,1 - 170,6
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · BMSE	17,72	18,17	2,97	3,19	51,75	50,33	43,89	42,68	> 300
BESE	39,53	39,96	7,74	7,64	-	-	-	-	147,0 - 149,1
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 0,5 BESE	17,54	17,18	2,73	2,85	58,57	58,07	49,67	49,25	> 300
BPSE	45,64	45,78	8,56	8,60	-	-	-	-	161,4 - 163,1
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 0,5 BPSE	19,47	19,08	3,06	2,97	56,90	55,06	48,25	46,70	> 300

por adquirirem uma coloração escura e por liberarem odor desagradável. Os resultados estão também apresentados na TABELA 5.

### 3.3 - Testes de Solubilidade

Os testes de solubilidade dos complexos obtidos, a frio e a quente, apresentaram o seguinte comportamento:

Complexo com BMSE:

- solúvel - álcool metílico, água
- pouco solúvel - nitrometano, álcool etílico
- insolúvel - acetonitrila, álcool isopropílico, acetona, clorofórmio, tolueno, tetracloreto de carbono, acetato de etila, n-hexano, ciclohexano

Complexo com BESE:

- solúvel - álcool metílico, água
- pouco solúvel - nitrometano, álcool etílico, álcool isopropílico (a quente)
- insolúvel - acetonitrila, acetona, clorofórmio, tolueno, benzeno, tetracloreto de carbono, acetato de etila, n-hexano, ciclohexano

Complexo com BPSE:

- solúvel - álcool metílico, água
- pouco solúvel - acetonitrila, nitrometano, álcool etílico, álcool isopropílico (a quente)
- insolúvel - acetona, clorofórmio, tolueno, benzeno, tetracloreto de carbono, acetato de etila, n-hexano, ciclohexano

### 3.4 - Medidas de Condutância Molar

As medidas de condutância molar foram realizadas com o objetivo de determinar o número de espécies iônicas nos complexos, quando em solução, e, dessa forma, obter informações com relação às características estruturais dos compostos.

GEARY<sup>77</sup>, em extenso trabalho de revisão, disserta sobre o uso de medidas de condutância em solventes não aquosos para caracterização de compostos de coordenação e enumera critérios de escolha de solventes para a realização dessas medidas, tais como:

a) baixa viscosidade - que favorecerá uma maior mobilidade iônica;

b) alta constante dielétrica - para evitar grande interação eletrostática, que diminuiria o grau de dissociação e, conseqüentemente, a solubilidade do soluto eletrolítico;

c) baixa capacidade doadora - pois se o solvente for um bom agente coordenante, poderá competir com o ligante.

Em termos qualitativos, acetonitrila, nitrometano e metanol satisfariam esses critérios. A TABELA 6 apresenta algumas importantes constantes físicas desses solventes, utilizados em medidas de condutância.

TABELA 6 - Constantes físicas de alguns solventes utilizados nas medidas de condutância<sup>77</sup>.

Solvente	Constante dielétrica a 25°C	Viscosidade (g <sup>-1</sup> .seg <sup>-1</sup> )	Condutividade específica (ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
Acetonitrila	36,2	0,325 <sup>E</sup>	5,9 x 10 <sup>-8</sup>
Nitrometano	35,9	0,595 <sup>E</sup>	5,56 x 10 <sup>-7</sup>
Metanol	32,6	0,545 <sup>D</sup>	1,5 x 10 <sup>-9</sup>

D - medida a 25°C; E - medida a 30°C.

O solvente escolhido para medidas de condutância, neste trabalho, foi o metanol, devido à boa solubilidade dos complexos no mesmo.

Para determinar o tipo de eletrólito que está presente na solução em estudo, os valores obtidos nessas medidas são habitualmente comparados com aqueles compilados por GEARY<sup>77</sup>. Esse autor, com base em trabalhos envolvendo medidas de condutância de vários complexos, obtidas por diversos pesquisadores, encontrou intervalos de valores de condutância capazes de identificar o caráter eletrolítico da solução. A TABELA 7 apresenta os intervalos aceitáveis para os diferentes tipos de eletrólitos, usando-se como solvente metanol em soluções milimolares.

TABELA 7 - Intervalos de condutância molar ( $\Lambda_M$ ) para compostos de coordenação em soluções milimolares de metanol ( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>77</sup>.

Tipo de eletrólito	Intervalo de Condutância ( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Não eletrólito	abaixo de 80
1:1	80 - 115
1:2	160 - 220
1:3	290 - 350
1:4	450?

Ao comparar os resultados das medidas de condutância efetuadas neste trabalho, cujos dados são apresentados na TABELA 8, com os intervalos propostos por GEARY<sup>77</sup> (TABELA 7), observa-se que o comportamento dos compostos estudados se enquadra na faixa dos não eletrólitos. Tal comportamento é um indicativo de que, em solução, os grupos acetatos se apresentam associados ao íon actinídeo, ou seja, no estado sólido esses ânions se encontram coordenados ao íon central.

TABELA 8 - Valores de condutância molar dos compostos estudados.

Compostos	Concentração (x 10 <sup>-3</sup> M)	Condutância molar ( $\Lambda_M$ ) a 25°C (ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .BMSE	0,86	8,3
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .0,5 BESE	0,96	3,4
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .0,5 BPSE	1,02	7,5

### 3.5 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

#### 3.5.1 - Introdução

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada, neste trabalho, visando aos seguintes objetivos:

- evidenciar a obtenção dos ligantes, bem como a sua pureza;
- verificar se os ligantes estão ligados à uranila através do oxigênio ou do enxofre dos grupos sulfóxidos;
- verificar se os íons acetatos estão ou não coordenados ao íon metálico, nos complexos.

Quando se comparam os espectros dos ligantes livres com os espectros dos compostos sintetizados, constata-se que estes diferem pela ocorrência do deslocamento de algumas bandas, desdobramento de outras e aparecimento de novas bandas, decorrentes da interação metal-ligante. Portanto, é necessário o conhecimento dos espectros dos ligantes e dos íons originários do sal antes da complexação, para que as devidas comparações possam ser estabelecidas.

Inicialmente, procurou-se determinar os grupamentos de maior relevância, comparando os espectros obtidos com algum outro similar, existente na literatura.

As maiores considerações serão feitas aos modos vibracionais que ocorrem na região de estiramento enxofre-oxigênio ( $\nu_{S=O}$ ), carbono-enxofre ( $\nu_{C-S}$ ), metal-oxigênio ( $\nu_{M-O}$ ) e às bandas atribuídas ao íon uranila e ao grupo acetato.

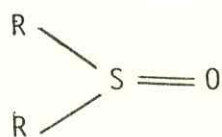
### 3.5.2 - Vibrações do grupamento S=O

A frequência de estiramento da absorção S=O é de particular importância, tanto nos ligantes livres como nos complexos formados, pois evidencia, nestes últimos, se a coordenação do grupo sulfinila é feita pelo átomo de oxigênio ou pelo átomo de enxofre.

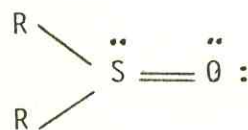
A natureza da ligação enxofre-oxigênio, nos sulfóxidos e compostos correlatos, pode ser analisada sob dois aspectos: primeiramente sob o ponto de vista da interação enxofre-oxigênio no próprio grupo sulfinila e, por outro lado, no que diz respeito à maneira pela qual é feita a ligação no complexo.

Analisando a interação enxofre-oxigênio no próprio grupo sulfinila, observamos que existe uma certa controvérsia com relação a esse assunto<sup>34</sup>. Observando-se as representações abaixo, verifica-se que na estrutura I os sulfóxidos são interpretados em termos "simplistas" das valências dos elementos, pelos quais o enxofre seria tetravalente. Com a descoberta do elétron, os modelos ficaram vinculados à regra dos octetos e a estrutura I passou a ser encarada com certa reserva, uma vez que o átomo de enxofre se apresenta rodeado por dez elétrons de valência, implicando uma expansão do seu octeto (estrutura II). A partir do conceito de ligação semi-polar ou covalente coordenada, pode-se formular uma estrutura para os sulfóxidos que não viola a regra do octeto (estrutura III). Desde então, iniciou-se a discussão a respeito de

qual estrutura, se II ou III, seria apropriada para explicar as propriedades apresentadas pelos sulfóxidos.



(I)



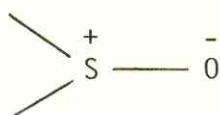
(II)



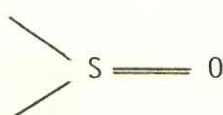
(III)

CILENTO<sup>78</sup>, em uma revisão sobre o assunto, concluiu que, em compostos como sulfóxidos e sulfonas, a ligação enxofre-oxigênio apresenta caráter predominantemente de dupla ligação ( $>\text{S}=\text{O}$ ), mais acentuado nas sulfonas que nos sulfóxidos. Já PRICE<sup>79</sup> considera, como melhor representação, a ligação semipolar ( $>\text{S}^+-\text{O}^-$ ), mas não exclui totalmente a possibilidade de certa contribuição de ligação  $\pi$ .

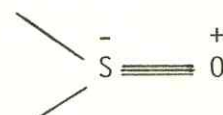
Para SZMANT<sup>80</sup>, a ligação SO pode ser representada por qualquer das estruturas de ressonância abaixo: uma ligação simples semipolar (estrutura IV), ligação dupla covalente (estrutura V) ou tríplice ligação semipolar (estrutura VI).



(IV)



(V)



(VI)

Se a coordenação ocorre através do átomo de oxigênio, haverá abaixamento da ordem de ligação S-O (estrutura IV), e a frequência de estiramento SO se desloca para valores mais baixos no espectro. Se a coordenação é feita via enxofre, as

estruturas V e VI seriam mais importantes e a ordem de ligação seria aumentada. Logo, a frequência de estiramento seria deslocada para valor maior;

Atualmente, o modelo aceito para a ligação enxofre-oxigênio, baseado na teoria dos orbitais moleculares, consiste em uma ligação  $\sigma_{S-O}$  (envolvendo orbitais de caráter híbrido p e s dos átomos de enxofre e oxigênio), fortalecida por uma ligação  $\pi$  entre os orbitais 2p preenchidos do átomo de oxigênio e os orbitais 3d vazios do enxofre, de simetria apropriada, originando uma interação  $p_{\pi} - d_{\pi}$ <sup>34</sup>. Esses dados são concordantes com aqueles sugeridos por vários pesquisadores<sup>61,81</sup> para o modelo da ligação enxofre-oxigênio nos sulfóxidos.

Com relação à ligação de sulfóxidos em compostos de coordenação, várias investigações<sup>11,81,82</sup> mostram que, quando ocorre um deslocamento da frequência de estiramento  $S=O$  para regiões mais altas do espectro, a coordenação é feita através do átomo de enxofre e, quando ocorre um deslocamento para regiões mais baixas, a coordenação é feita via oxigênio, resultados estes confirmados através de determinações de raios-X<sup>11</sup>. Desse modo é possível, usando a medida do deslocamento da banda de estiramento  $\Delta\nu_{S=O}$  ( $\nu_{S=O}$  (ligante) -  $\nu_{S=O}$  (complexo)), determinar a posição de coordenação do sulfóxido. Um exemplo da classe de compostos, nos quais o sulfóxido é coordenado pelo átomo de enxofre, é dado por COTTON, FRANCIS e HORROCKS<sup>82</sup> que, examinando alguns complexos envolvendo dimetilsulfóxido como ligante, observaram que a frequência de estiramento  $S=O$  do ligante livre, atribuída em  $1055\text{cm}^{-1}$ , é deslocada, nos complexos  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$  e  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ , para cerca de  $1116\text{cm}^{-1}$  e  $1150\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Resultados semelhantes foram também encontrados por CATTALINI e colaboradores<sup>11</sup> para compostos formados com platina (II) e os ligantes meso e rac-1,2-bis(fenilsulfinil)etano. Para a segunda classe de compostos (coordenação via oxigênio) há investigações de uma variedade de complexos com sulfóxidos<sup>5,9,11,17-23,60,61,82</sup>. Assim, COTTON, FRANCIS e HORROCKS<sup>82</sup> verificaram que a frequência de estiramento  $S=O$  ocorre na região entre  $911$  e  $956\text{cm}^{-1}$

em trinta compostos com metais de transição-d. AGARWAL e KUMAR<sup>60</sup> observaram que a banda em  $1032\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento  $S=O$  do ligante livre dibenzilsulfóxido (DBzSO) é deslocada para  $970\text{cm}^{-1}$  no complexo  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{DBzSO}$ .

A atribuição das bandas observadas nos espectros dos vários modos vibracionais dos  $\gamma$ -dissulfóxidos é difícil de ser efetuada devido à ocorrência de acoplamentos entre as diversas vibrações, tais como estiramento  $S=O$ , C-S, C-H, C-C etc.

São apresentados, a seguir, alguns dados compilados da literatura sobre a frequência de estiramento  $S=O$  em alguns complexos.

Para COLTHUP e outros<sup>83</sup>, a banda intensa dos espectros dos alquil e aril-sulfóxidos, que ocorre entre  $1030$  e  $1065\text{cm}^{-1}$ , é atribuída à frequência de estiramento  $\nu_{(S=O)}$ . Já para BELLAMY<sup>84</sup>, esta frequência de estiramento ocorre como uma banda intensa em aproximadamente  $1015\text{cm}^{-1}$ . Segundo NAKANISHI<sup>85</sup>, a mesma ocorre na região entre  $1040$  e  $1060\text{cm}^{-1}$ . Para KAWANO e OSÓRIO<sup>86</sup>, a frequência de estiramento  $\nu_{(S=O)}$  para o dimetilsulfóxido ocorre em aproximadamente  $1000\text{cm}^{-1}$ .

BALAKRISHNAN e colaboradores<sup>87</sup>, analisando as absorções na região do espectro infravermelho para o complexo  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DMSO}$ , observaram que a frequência de estiramento  $S=O$ , atribuída ao ligante livre em  $1055\text{cm}^{-1}$ , é deslocada, no complexo, para  $985\text{cm}^{-1}$ , evidenciando coordenação via oxigênio.

AGARWAL e KUMAR<sup>60</sup>, estudando os compostos formados entre dioxourânio e o ligante dibenzilsulfóxido (DBzSO), atribuíram em  $1032\text{cm}^{-1}$  a frequência de estiramento  $\nu_{(S=O)}$  do ligante livre e entre  $960-970\text{cm}^{-1}$  a dos complexos de fórmula geral  $\text{UO}_2\text{X}_2 \cdot 2\text{DBzSO}$ , onde  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{NCS}$  ou  $\text{CH}_3\text{COO}$ , constatando, em todos esses complexos, a coordenação do ligante através do seu átomo de oxigênio.

Para SAVANT e PATEL<sup>61</sup>, a frequência de estiramento  $\nu_{(S=O)}$ , que ocorre como uma banda muito forte em  $1042\text{cm}^{-1}$  para o ligante livre difenilsulfóxido (DPSO), é deslocada para  $990\text{cm}^{-1}$  no complexo de fórmula  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{DPSO}$ .

Quanto aos dissulfóxidos, HULL e BARGAR<sup>39</sup>, examinando vários  $\gamma$ -dissulfóxidos, observaram uma intensa banda entre  $1000$  e  $1050\text{cm}^{-1}$ , típica do estiramento  $S=0$ .

MADAN e colaboradores<sup>6</sup> prepararam vários compostos com metais de transição divalentes (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Cd(II)) e o dissulfóxido 1,2-bis(metilsulfinil)etano e atribuíram a frequência de estiramento  $\nu_{(S=0)}$ , para esse ligante, em torno de  $1015-1055\text{cm}^{-1}$ . Nos complexos sintetizados, esta frequência ocorre em aproximadamente  $993\text{cm}^{-1}$ . Entretanto, DU PREEZ e colaboradores<sup>5</sup>, trabalhando com esse mesmo dissulfóxido (BMSE) apontam a absorção  $S=0$  como uma banda forte em  $1015\text{cm}^{-1}$ , idêntico ao resultado encontrado por HOLANDA<sup>9</sup>.

MUSGRAVE e KENT<sup>7</sup>, analisando a formação de alguns compostos de coordenação envolvendo percloratos de metais de transição divalentes (Co(II), Ni(II), Cu(II)) com os ligantes 1,2-bis(fenilsulfinil)metano e 1,2-bis(fenilsulfinil)etano, nas formas meso e racêmica, concluíram que a frequência de estiramento  $\nu_{(S=0)}$  para esses dissulfóxidos ocorre em  $1042\text{cm}^{-1}$  e  $1047\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, não sendo observada diferença alguma nessa absorção para os dois estereoisômeros. Nos compostos formados, a frequência fica entre  $952$  e  $990\text{cm}^{-1}$ , todas de forte intensidade. Porém, para FILGUEIRAS e CELSO<sup>14</sup>, que também prepararam complexos entre percloratos de metais de transição divalentes (do Mn ao Zn) e o dissulfóxido 1,2-bis(fenilsulfinil)etano, nas formas meso e racêmica, a banda referente à absorção  $S=0$  no ligante livre aparece em  $1042\text{cm}^{-1}$  para a forma racêmica e  $1040\text{cm}^{-1}$  para a forma meso. Nos complexos obtidos, esta frequência se desloca para a região em torno de  $961-992\text{cm}^{-1}$ .

ZIPP e ZIPP<sup>10</sup>, estudando os complexos formados a partir da interação do perclorato de lantânio e onze dissulfóxidos, entre eles o 1,2-bis(metilsulfinil)etano, o 1,2-bis(etilsulfinil)etano e o 1,2-bis(propilsulfinil)etano, todos na forma meso, atribuíram a frequência de estiramento  $\nu_{(S=0)}$  dos ligantes BMSE em  $1018\text{cm}^{-1}$ , BESE em  $1045$  e  $1018\text{cm}^{-1}$  e BPSE em  $1015\text{cm}^{-1}$ . Em todos os compostos formados estas frequências

diminuem, evidenciando ligação através do oxigênio.

FILGUEIRAS e colaboradores<sup>13</sup>, que sintetizaram vários complexos envolvendo o cloreto de trifenilestano e alguns dissulfóxidos, entre os quais o meso-1,2-bis(propilsulfinil)etano, indicaram a absorção S=O, para o ligante, em  $1013\text{cm}^{-1}$  e para o complexo correspondente em  $970\text{cm}^{-1}$ . Segundo ANDRADE e HOLANDA<sup>18</sup>, ao analisar os compostos formados a partir da interação entre a forma meso do ligante BPSE e íons lantanídicos, concluíram que a banda forte em  $1010\text{cm}^{-1}$  corresponde à frequência de estiramento S=O do dissulfóxido, enquanto nos complexos formados a mesma ocorre entre 975 e  $990\text{cm}^{-1}$ .

HOLANDA e colaboradores<sup>17</sup> publicaram o resultado de um estudo comparativo entre os complexos de fórmula geral  $\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{LnL}_4(\text{ClO}_4)_3$ , onde Ln representa um lantanídeo e L um  $\gamma$ -dissulfóxido (BMSE, BESE ou BPSE), atribuindo a frequência de estiramento  $\nu_{(S=O)}$  dos ligantes livres em 1015, 1018 e  $1010\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, verificando que em todos os compostos a coordenação é feita através do átomo de oxigênio.

Na TABELA 9, abaixo, estão relacionadas as frequências de estiramento  $\nu_{(S=O)}$  dos ligantes dissulfóxidos em estudo, para um melhor efeito comparativo com os trabalhos apresentados.

TABELA 9 - Frequências de estiramento  $\nu_{(S=O)}$  dos ligantes BMSE, BESE e BPSE

Dissulfóxidos	$\nu_{(S=O)}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1,2-bis(metilsulfinil)etano (BMSE)	1010
1,2-bis(etilsulfinil)etano (BESE)	1015
1,2-bis(propilsulfinil)etano (BPSE)	1005

### 3.5.3 - Vibrações do grupo C-S

A frequência de estiramento C-S nos sulfóxidos normalmente aparece no infravermelho como uma absorção fraca na faixa de  $600-700\text{cm}^{-1}$ . Esta absorção não é facilmente identificada, em decorrência de outras vibrações que geralmente ocorrem na mesma região, como absorções fracas.

Segundo COTTON, FRANCIS e HORROCKS<sup>82</sup>, as absorções C-S no dimetilsulfóxido (DMSO), correspondentes aos estiramentos simétrico e assimétrico, ocorrem em  $661\text{cm}^{-1}$  (média) e  $690\text{cm}^{-1}$  (forte), respectivamente. Em um dos complexos sintetizados com este ligante,  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ , o estiramento C-S assimétrico aparece em  $730\text{cm}^{-1}$  (média) e o simétrico em  $685\text{cm}^{-1}$  (fraca), enquanto que para um outro complexo obtido com o mesmo ligante,  $[\text{Co}(\text{DMSO})_6](\text{ClO}_4)_2$ , o estiramento assimétrico ocorre em  $714\text{cm}^{-1}$  como uma banda fraca, não sendo observado o estiramento simétrico. Os autores concluem, assim, que as bandas de estiramento C-S nos compostos ligados via oxigênio são geralmente muito fracas, muitas vezes não se detectando o estiramento simétrico.

KRISHNAMURTHY e SOUNDARARAJAN<sup>88</sup>, trabalhando com compostos envolvendo o dimetilsulfóxido e percloratos de terras raras, atribuíram em  $697\text{cm}^{-1}$  (média) a frequência de estiramento assimétrico C-S para o sulfóxido livre e observaram que ela é deslocada para valores mais altos (aproximadamente  $710\text{cm}^{-1}$ ) nos complexos formados.

Estudando complexos de dibenzilsulfóxido com nitratos de metais de transição-d divalentes, ZULU e MADAN<sup>89</sup> relatam que o estiramento C-S em sulfóxidos com grupo aril substituído não é de fácil identificação, principalmente porque a vibração da deformação C-H fora do plano ocorre como uma banda intensa aproximadamente entre  $750$  e  $700\text{cm}^{-1}$ . Para esses autores a vibração de estiramento C-S ocorre em  $685\text{cm}^{-1}$  no dibenzilsulfóxido e entre  $670$  e  $695\text{cm}^{-1}$  nos complexos preparados.

Segundo AGARWAL e KUMAR<sup>60</sup>, em complexos formados a partir da interação entre dioxourânio(VI) e dibenzilsulfóxido, a banda em  $682\text{cm}^{-1}$  é atribuída à frequência de estiramento C-S para o ligante livre, sendo ligeiramente deslocada para número de onda mais alto nos complexos.

SAVANT e PATEL<sup>61</sup>, em seus estudos com difenilsulfóxido (DPSO), indicam o aparecimento da frequência de estiramento assimétrico C-S para esse ligante em  $685\text{cm}^{-1}$  (ombro) e, para o complexo correspondente,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DPSO}$ , em  $684\text{cm}^{-1}$  (média).

Para MADAN e colaboradores<sup>6</sup>, as bandas na região  $665\text{-}719\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração de estiramento C-S no ligante 1,2-bis(metilsulfinil)etano. Este dado é concordante com o valor encontrado por HOLANDA<sup>9</sup> ( $698\text{cm}^{-1}$ ) ao estudar o ligante.

Segundo CHAVES<sup>23</sup>, a frequência de estiramento C-S para BMSE, BESE e BPSE ocorre, respectivamente, em  $689\text{cm}^{-1}$ ,  $672\text{cm}^{-1}$  e  $679\text{cm}^{-1}$ .

São mostrados na TABELA 10, para efeito comparativo, as frequências de estiramento C-S assimétricas dos ligantes utilizados no presente trabalho.

TABELA 10 - Frequências de estiramento C-S assimétricas dos ligantes BMSE, BESE e BPSE

Ligantes	$\nu_{\text{C-S ass}} (\text{cm}^{-1})$
1,2-bis(metilsulfinil)etano (BMSE)	692
1,2-bis(etilsulfinil)etano (BESE)	676
1,2-bis(propilsulfinil)etano (BPSE)	675

### 3.5.4 - Vibrações da ligação M-O

A ocorrência de acoplamentos impede uma atribuição inequívoca de bandas na região de vibração do estiramento metal-oxigênio, principalmente porque devemos considerar que o ligante também absorve nessa região.

Segundo MADAN e colaboradores<sup>6</sup>, uma banda que não aparece no ligante livre, mas é observada em aproximadamente  $420\text{cm}^{-1}$  para todos os complexos formados entre o dissulfóxido BMSE e metais de transição, é devida à ligação metal-oxigênio.

FILGUEIRAS e MARQUES<sup>15</sup>, estudando complexos obtidos entre meso-BPSE e íons divalente de metais de transição (do vanádio ao zinco), verificaram em todos os compostos uma nova absorção na faixa de  $444-545\text{cm}^{-1}$ , segundo eles devida à vibração M-O.

SAVANT e PATEL<sup>61</sup>, trabalhando com compostos de difenilsulfóxido e alguns oxocátions, atribuem a banda de média intensidade em  $420\text{cm}^{-1}$  à vibração M-O encontrada no complexo  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{DPSO}$ . Entretanto, os autores ressaltam que a força da ligação M-O não pode ser verificada pela posição dessa banda, uma vez que podem ocorrer acoplamentos com C-S-O e C-S-C, vibrações dos ligantes.

PATIL e KULKARNI<sup>90</sup>, em seus estudos envolvendo a interação dioxourânio(VI) e tiocarbohidrazonas, observaram nas regiões  $450-430\text{cm}^{-1}$  e  $320-300\text{cm}^{-1}$  a vibração  $\nu_{(\text{M-O})}$  dos complexos obtidos.

Segundo AGARWAL e KUMAR<sup>60</sup>, em complexos formados a partir de sais de uranila e dibenzilsulfóxido (DBzSO), de fórmula geral  $\text{UO}_2\text{X}_2 \cdot 2\text{DBzSO}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{NCS}$  ou  $\text{CH}_3\text{COO}$ ), uma banda na região  $410-400\text{cm}^{-1}$ , de média intensidade, é identificada como  $\nu_{(\text{U-O})}$ .

Uma nova banda forte em torno de  $490\text{cm}^{-1}$ , nos compostos de dioxourânio(VI) e algumas bases de Schiff bidentadas, segundo RAJARAM e colaboradores<sup>60</sup>, é atribuída à ligação metal-oxigênio.

DESHPANDE e colaboradores<sup>91</sup>, analisando os complexos entre o bis(dimetil-ditiocarbamato)dioxourânio(VI) e alguns sulfóxidos [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S(O), (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S(O) e (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>S(O)] indicaram que a vibração de estiramento  $\nu_{(U-O)}$  ocorre na região 365-445cm<sup>-1</sup>.

Atribuições para as vibrações M-O dos compostos estudados são apresentadas e discutidas no item 3.5.7.

### 3.5.5 - Vibrações do íon $UO_2^{+2}$

Em artigo datado de 1938, CONN e WU<sup>92</sup> afirmam que o grupo uranila pode ser linear ou não linear e os átomos de oxigênio podem estar equidistantes ou a distâncias diferentes do átomo de urânio, conforme a FIGURA 5.

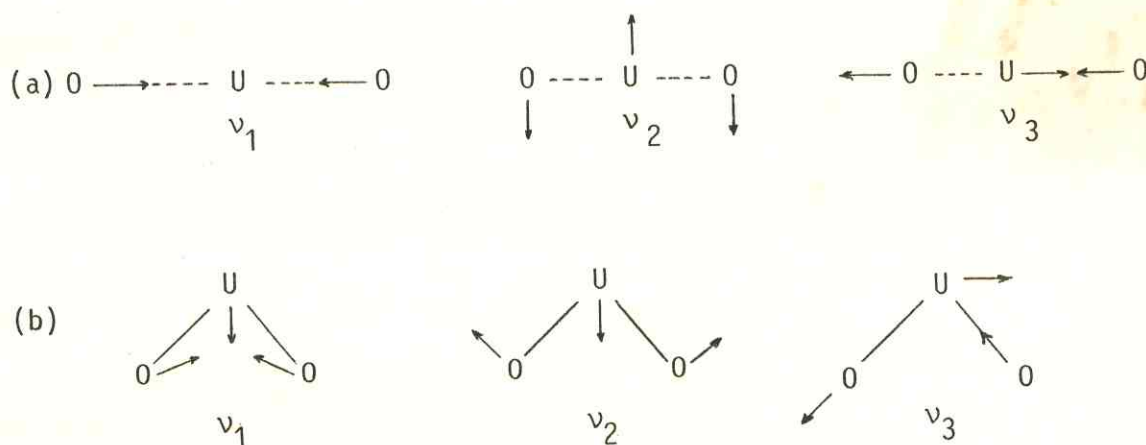


FIGURA 5 - Modos fundamentais do  $UO_2^{+2}$  <sup>92</sup>

(a) modelo linear      (b) modelo não linear

Segundo BULLOCK<sup>93</sup>, o íon uranila apresenta a simetria  $D_{\infty h}$  em um modelo linear com quatro vibrações fundamentais:

a) a freqüência de estiramento simétrico,  $\nu_1$ , não degenerada, de fraca intensidade, na região 790-900cm<sup>-1</sup> e

que é normalmente proibida no infravermelho, devendo aparecer somente no Raman;

b) a frequência de estiramento assimétrico,  $\nu_3$ , permitida no infravermelho, normalmente ocorre entre 900 e  $1000\text{cm}^{-1}$ ;

c) a frequência de deformação duplamente degenerada,  $\nu_2$ , ativa no infravermelho, ocorrendo próximo de  $200\text{cm}^{-1}$ .

Um desvio na linearidade do íon uranila eliminaria seu centro de simetria, possibilitando os grupos pontuais  $C_{2v}$ ,  $C_{\infty v}$  ou  $C_s$ <sup>92,93</sup>.

NAKAMOTO<sup>54</sup> e DIEKE e DUNCAN<sup>73</sup> afirmam que, se o íon uranila é linear, somente  $\nu_2$  e  $\nu_3$  são ativas no infravermelho, mas não o são no Raman. Se ele é não linear, todas as vibrações são ativas no infravermelho e no Raman. Assim, é teoricamente possível distinguir as duas estruturas através dos modos fundamentais no espectro, como se mostra na TABELA 11.

TABELA 11 - Modos fundamentais do íon  $\text{UO}_2^{+2}$  para os modelos linear e não linear<sup>54,73</sup>.

Modos Fundamentais	Modelo linear		Modelo não linear	
	Infravermelho	Raman	Infravermelho	Raman
$\nu_1$ ( $790-900\text{cm}^{-1}$ )	inativa	ativa	ativa	ativa
$\nu_2$ ( $\sim 200\text{cm}^{-1}$ )	ativa	inativa	ativa	ativa
$\nu_3$ ( $900-1000\text{cm}^{-1}$ )	ativa	inativa	ativa	ativa

Embora os primeiros estudos estruturais com raios-X indicassem que o íon uranila é linear e simétrico em sólidos, dados de infravermelho e Raman parecem favorecer o modelo não linear<sup>47,94</sup>. Assim, CONN e WU<sup>92</sup>, LeCOMTE e FREYMAN<sup>95</sup>, SATYANARAYANA<sup>96</sup>, SEVCHENKO e STEPANOV<sup>97</sup> e outros pesquisadores encontraram  $\nu_2$  ativa no espectro Raman e  $\nu_1$  em muitos espectros

no infravermelho. As frequências por eles registradas para os três modos fundamentais do íon são:  $\nu_1 = 860\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 210\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_3 = 930\text{cm}^{-1}$ .

Segundo DIEKE e DUNCAN<sup>73</sup>, essa discrepância não é de grande importância, uma vez que as regras de seleção são baseadas em um centro de simetria e só poderiam ser rigorosamente satisfeitas para íons completamente livres. O campo cristalino, em muitos sais de uranila, normalmente é suficiente para destruir o centro de simetria do cristal, fazendo com que a frequência  $\nu_1$  apareça como uma absorção (exceto em cristais altamente simétricos, a temperaturas muito baixas). Por outro lado, campos fortes assimétricos, aos quais um íon está submetido em soluções aquosas, são suficientes para tornar  $\nu_2$  ativa no espectro Raman. SUTTON<sup>98</sup>, estudando o espectro Raman de soluções de cloreto de uranila, encontrou evidências concordantes com essa visão. JONES e PENNEMAN<sup>99</sup>, em seus estudos envolvendo espectro infravermelho para soluções de percloratos de actinídeos (V) e (VI), concluíram que o íon dioxoactinídeo é simétrico e linear. Subseqüentes estudos<sup>45,100</sup> têm apresentado conclusões similares acerca da estrutura do íon uranila.

Segundo HOEKSTRA<sup>47</sup>, de acordo com as muitas informações espectrais e estruturais acumuladas dos compostos de urânio(VI), torna-se evidente que o íon uranila não é uma entidade invariável, mas pode ser substancialmente alterada pelo ambiente em torno do cristal.

Analisando as frequências  $\nu_1$  e  $\nu_3$  do íon uranila em complexos do tipo  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2$  (onde L é um ligante neutro) e  $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{L}_2$  (onde L é um íon univalente), McGLYNN e colaboradores<sup>101</sup> verificaram que essas frequências decrescem quando se altera a natureza do ligante na série espectroquímica, isto é, movimentando-se de  $\text{F}^-$  para  $\text{CN}^-$ . Entretanto, BULLOCK<sup>93</sup>, estudando os espectros infravermelho de alguns complexos de nitrato de uranila, criticou o método preparativo e a identificação de alguns complexos de McGLYNN e colaboradores<sup>101</sup>, afirmando que aparentemente não existe correlação entre as frequências de estiramento do íon  $\text{UO}_2^{+2}$  e a po-

sição dos ligantes nas séries espectroquímicas. Conclusões semelhantes foram registradas por DAY e VENANZI<sup>102</sup>.

VDOVENKO e colaboradores<sup>103</sup>, trabalhando com uma série de compostos de coordenação do tipo  $UO_2(NO_3)L_2$  (L = ligante neutro), observaram que  $\nu_3$  decresce regularmente com o aumento da capacidade eletrodoadora da molécula neutra adicionada. Os autores não verificaram variações sensíveis na frequência do grupo nitrato, concluindo que mudanças de ligantes neutros não acarretam alterações apreciáveis na coordenação característica do íon uranila.

Para DAY e VENANZI<sup>102</sup>, a explicação para o deslocamento de  $\nu_3$  é dada por dois fatores:

a) um efeito vibracional, porque  $\nu_3$  é acoplada à vibração de deformação  $\nu_2$  da ligação equatorial U-L;

b) um efeito eletrônico, uma vez que a ligação U-L envolve transferência de elétron para o íon uranila; sua extensão variando com a capacidade doadora do ligante.

AZEEZ e ABDULLA<sup>104</sup>, trabalhando com uma série de complexos obtidos a partir do tiocianato de dioxourânio(VI) e ligantes do tipo para-X-anilina-N-salicilidene (X =  $NO_2$ , Cl, Br, OH,  $CH_3$ ,  $OCH_3$ ), observaram que as frequências  $\nu_1$  e  $\nu_3$  do grupo uranila nos complexos parecem mudar com os vários substituintes da base de Schiff na ordem:  $NO_2 > Cl > Br > OH > CH_3 > OCH_3$ . Sugerem os autores que esta tendência pode estar relacionada com a natureza da remoção ou doação de elétrons dos substituintes. Assim, um maior poder de remoção do elétron tenderia a aumentar as frequências de estiramento O - U - O, devido ao decréscimo da carga negativa formal ao redor do átomo de urânio, o que diminuiria as forças de repulsão como os elétrons não ligantes ou  $\pi$  ligantes fracos dos átomos de oxigênio da uranila. Portanto, as menores frequências de estiramento são esperadas para complexos com base de Schiff, nas quais estão presentes grupos fortemente doadores.

HADJIKOSTAS e colaboradores<sup>105</sup>, em estudo sobre complexos de dioxourânio(VI) com ditiocarbamatos e trifenilfosfinóxido, relatam que o espectro infravermelho, para os com-

postos, mostram duas bandas em torno de  $915\text{cm}^{-1}$  (forte) e  $845\text{cm}^{-1}$  (fraca), atribuindo-as às frequências de estiramento assimétrico e simétrico do O - U - O, respectivamente. Os valores do estiramento assimétrico,  $\nu_{\text{ass}}$  (U-O), mostram que o grupo uranila é pouco influenciado por ditio-ligantes, os quais diferem somente no radical substituinte.

Ao analisar os espectros infravermelho dos complexos bis(dialquilfosforoditioato)dioxo(trifenilfosfinóxido)urânio(VI), HAIDUC e CURTUI<sup>106</sup> encontraram o estiramento assimétrico do grupo uranila em aproximadamente  $930\text{cm}^{-1}$ , valor levemente maior que aqueles observados em análogos complexos ditiocarboxilatos ( $920\text{cm}^{-1}$ ) e ditiocarbamatos ( $910\text{cm}^{-1}$ ), provavelmente devido à eletronegatividade desses ligantes.

Segundo SAVANT e PATEL<sup>61</sup>, o estiramento assimétrico do O-U-O em complexos envolvendo seus perclorato, cloreto ou nitrato e difenilsulfóxido ocorre na região  $940\text{-}935\text{cm}^{-1}$ , enquanto que para o complexo com acetato ( $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{DPSO}$ ) essa absorção ocorre em  $915\text{cm}^{-1}$ , indicando uma maior perturbação, devida à forte quelação do grupo acetato.

Para o complexo de fórmula  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{DBzSO}$  (DBzSO = dibenzilsulfóxido), AGARWAL e KUMAR<sup>60</sup> apontam as frequências de estiramento simétrico ( $\nu_1$ ) e assimétrico ( $\nu_3$ ), ativas no infravermelho, em  $825\text{cm}^{-1}$  e  $920\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

AHUJA<sup>107</sup>, estudando complexos de nitrato de uranila e ligantes bidentados, atribui as intensas bandas ao redor de  $900\text{cm}^{-1}$  à vibração  $\nu_3$  do grupo O - U - O, enquanto a vibração duplamente degenerada,  $\nu_2$ , é observada em torno de  $260\text{cm}^{-1}$ . Não é verificada, no infravermelho, a frequência de estiramento  $\nu_1$ , indicando manter-se a linearidade do grupo O - U - O em todos os complexos.

Para os complexos poliméricos de dioxourânio(VI) com acildihidrazonas, LAL, DAS e THAPA<sup>108</sup> apontam ser a forte absorção na faixa  $891\text{-}923\text{cm}^{-1}$  devida à vibração  $\nu_3$  do grupo uranila. A frequência de deformação duplamente degenerada é observada, em todos os complexos, como uma banda de intensidade média para forte na região  $239\text{-}246\text{cm}^{-1}$ .

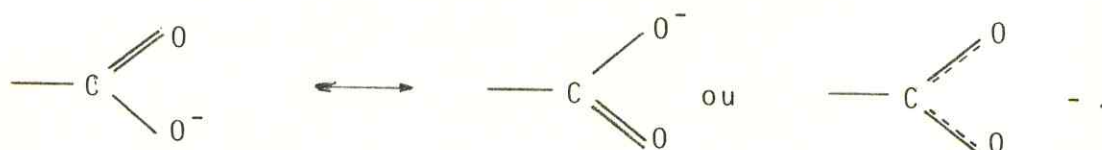
Para CHAUDHURI e colaboradores<sup>109</sup>, os espectros infravermelho dos compostos  $A[UO_2(CH_3COO)_3]$  ( $A = NH_4, Na$  ou  $K$ ) e  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  indicam  $\nu_3$  e  $\nu_1$  do  $UO_2^{+2}$  em torno de 930 e  $850\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Os espectros na região do infravermelho, para compostos formados a partir do acetato de uranila com tiouréia ou seus derivados, apresentam  $\nu_3(O-U-O)$  como banda forte entre  $900$  e  $960\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$  como banda fraca entre  $800$  e  $820\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_2(\delta O-U-O)$  entre  $258$  e  $263\text{cm}^{-1}$ <sup>71</sup>.

MENTZEN e GIORGIO<sup>56</sup>, em estudos de caracterização do acetato de uranila dihidratado, indicam que as bandas de combinação ( $\nu_1 + \nu_3$ ) do íon uranila, as quais são fracas, ocorrem como duas absorções, em  $1805$  e  $1792\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5.6 - Vibrações do grupo acetato

Quando ocorre a ionização de um ácido orgânico, origina-se o grupamento  $-COO^-$ , o qual apresenta estrutura ressonante entre as duas ligações C-O:



Em conseqüência, a absorção característica da carbonila desaparece, dando lugar ao surgimento de duas bandas, uma entre  $1610$  e  $1550\text{cm}^{-1}$  (forte) e outra entre  $1400$  e  $1300\text{cm}^{-1}$  (média), as quais correspondem às vibrações assimétrica e simétrica do grupo  $COO^-$ , respectivamente<sup>84</sup>.

Para SILVERSTEIN e colaboradores<sup>110</sup>, o íon carboxilato dá origem a duas bandas, uma das quais é intensa e provém da vibração assimétrica, sendo observada na região de  $1650-1550\text{cm}^{-1}$  e a outra, mais fraca, observada em  $1400\text{cm}^{-1}$ , resultante da vibração simétrica.

Segundo COLTHUP e outros<sup>83</sup>, a vibração de estiramento assimétrico do  $\text{COO}^-$  ocorre na faixa de  $1650\text{-}1550\text{cm}^{-1}$ , enquanto a vibração de estiramento simétrico ocorre na região  $1440\text{-}1360\text{cm}^{-1}$ , sendo que os sais acetatos absorvem fortemente nas regiões  $1600\text{-}1550\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{ass}}$ ) e  $1450\text{-}1400\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ). Por sua vez, NAKAMOTO<sup>54</sup> indica para os acetatos  $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$  em  $1578\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{COO}^-)$  em  $1414\text{cm}^{-1}$  e  $\delta(\text{COO}^-)$  em  $646\text{cm}^{-1}$ .

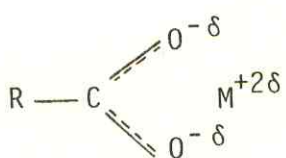
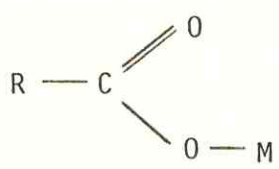
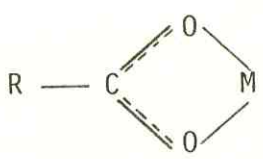
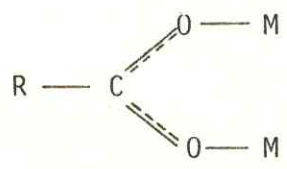
Usando os ácidos monocarboxílicos como base para discussão dos complexos envolvendo carboxilatos, eles podem ser divididos em quatro tipos principais, de acordo com a interação do metal com o radical, ou seja, iônica, monodentado, bidentado-quelato ou bidentado-ponte, conforme já foi apresentado na TABELA 3 (item 1.5)<sup>54</sup>.

Em alguns casos, é possível decidir sobre a estrutura do complexo formado observando especialmente as vibrações de estiramento (simétrica e assimétrica) do grupo carboxilato nos espectros na região do infravermelho. O deslocamento dessas vibrações com relação às vibrações do íon livre são mostrados na TABELA 12.

Na estrutura (I), ligação iônica, a absorção do grupo - COOM ocorre na mesma região do grupo -  $\text{COO}^-$  livre, portanto, tanto no caso do -  $\text{COO}^-$  como no caso do - COOM, a possibilidade de ressonância do carboxilato é máxima, resultando num caráter parcial de ligação simples para ligação C-O. Segundo COTTON e WILKINSON<sup>42</sup>, nos acetatos iônicos o íon "livre"  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  apresenta estiramento simétrico e assimétrico C - O, em torno de  $1415\text{cm}^{-1}$  e  $1570\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, podendo variar por  $\pm 20\text{cm}^{-1}$ . Esse tipo de estrutura é encontrada no formiato de sódio e no acetato de sódio<sup>53</sup>. De acordo com análises de raios-X, para o formiato de sódio foi observada a equivalência nas duas ligações C-O, apresentando comprimento de ligação igual a  $1,27\text{\AA}$ <sup>53,54</sup>.

Existindo uma ligação covalente entre o metal e o oxigênio, estrutura (II), a ressonância é parcialmente bloqueada e, conseqüentemente, a ligação C-O adquire caráter cetônico mais acentuado, o que desloca a banda de estiramento

TABELA 12 - Efeito da interação metal-carboxilato sobre as frequências de estiramento do  $\text{COO}^{-111}$ .

Estrutura	Tipo de Interação	Deslocamento	
		$\nu_{\text{ass}}$	$\nu_{\text{s}}$
I) 	Iônica	Nenhum	Nenhum
II) 	Monodentado	(+)	(-)
III) 	Bidentado-quelato	Desconhecido <sup>a</sup>	
IV) 	Bidentado-ponte	(+)	(+)

a - Embora ROSS<sup>111</sup> considere desconhecido, CATTERICK e THORNTON<sup>112</sup> afirmam ser positivo o deslocamento.

assimétrico para regiões de frequências mais altas. Assim, geralmente se obtêm grandes diferenças entre  $\nu_{\text{ass}}$  e  $\nu_{\text{s}}$  (em torno de  $200\text{cm}^{-1}$ ), sendo isto indicativo da coordenação monodentada<sup>112</sup>. Esses resultados são coerentes com os apresentados por CASELLATO e VIGATO<sup>53</sup> para os espectros do grupo ace-

tato monodentado, nos quais se pode observar um grande aumento na frequência de estiramento assimétrico do  $\text{-COO}^-$  e um conseqüente decréscimo na frequência de estiramento simétrico, correspondendo, aproximadamente, às frequências das ligações  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{O}$ , respectivamente. COTTON e WILKINSON<sup>42</sup> sugerem que a frequência de estiramento assimétrica nesses compostos (ligação covalente) ficaria na região de  $1590\text{-}1650\text{cm}^{-1}$ . Essa estrutura pode ser verificada no  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{UO}_2(\text{pdc})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (onde  $\text{H}_2\text{pdc}$  = piridina-2,6-ácido dicarboxílico) e na  $[\text{UO}_2(\text{oda})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{oda}$  = ácido oxidiacético)<sup>53</sup>.

As estruturas bidentadas, (III) e (IV), não devem provocar grandes variações com relação ao espectro do íon livre, embora a ligação de um átomo pesado ao oxigênio deva deslocar as bandas de estiramento do  $\text{-COO}^-$ . Na prática, as variações das frequências de estiramento são baixas. A estrutura bidentado-quelato (III), menos comum que a coordenação monodentada, é indicada para  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  e  $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ <sup>53,54</sup>. Já a estrutura bidentada por ponte (IV), comum para os íons acetatos, é encontrada nos compostos:  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ ,  $\text{BeO}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  e  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ <sup>53,54</sup>.

São também registrados na literatura<sup>53,113</sup> compostos, tais como  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot (\text{Ph}_3\text{PO})$ , que apresentam dois grupos acetato, um deles atuando como ligante bidentado quelato, enquanto o outro atuando como ligante bidentado por ponte.

DEACON e PHILLIPS<sup>113</sup>, em um estudo de revisão sobre compostos envolvendo carboxilatos, utiliza o critério da diferença entre os valores numéricos de  $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  para identificação dos tipos de interação do íon metálico e o grupo carboxilato. Assim, apresenta-nos o seguinte:

a) complexos de acetatos com  $\Delta\nu = \nu_{\text{ass}} - \nu_{\text{s}} \geq 200\text{cm}^{-1}$ , estão geralmente associados à coordenação monodentada;

b) complexos com valores de  $\Delta\nu$  menores que a iônica

são indicativos de grupos carboxilato bidentado-quelato e/ou bidentado-ponte;

c) valores muito pequenos de  $\Delta\nu$  para complexos de acetatos são geralmente indicativos de grupos acetato bidentado-quelato ou de grupos acetato, que são ao mesmo tempo bidentado-quelato e bidentado-ponte, a menos que uma curta ligação metal-metal esteja presente;

d) valores de  $\Delta\nu < 105\text{cm}^{-1}$  (com poucas exceções) estão relacionados a grupos acetato bidentado-quelato. Entretanto, para outros complexos, o indicativo de grupos acetato bidentado-quelato e/ou bidentado-ponte é dado por  $\Delta\nu < 150\text{cm}^{-1}$ .

Como podemos observar, dos resultados apresentados por DEACON e PHILLIPS<sup>113</sup>, o critério numérico da diferença entre as duas frequências de estiramento do  $\text{-COO}^-$ , para identificação do tipo de coordenação dos carboxilatos, apresenta uma certa controvérsia, principalmente entre as estruturas bidentado-quelato (III) e bidentado-ponte (IV), não podendo ser considerado um critério seguro para definição dessas estruturas. Por outro lado, atribuições ou decisões mais simples, como por exemplo entre ligação iônica ou covalente, poderão ser normalmente efetuadas<sup>53,69,112,114</sup>.

Segundo CHAUDHURI e colaboradores<sup>109</sup>, os compostos  $\text{A[UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  ( $\text{A} = \text{NH}_4, \text{Na}$  ou  $\text{K}$ ) apresentam as frequências de estiramento do íon  $\text{COO}^-$  em aproximadamente  $1540\text{cm}^{-1}$  (assimétrica) e  $1470\text{cm}^{-1}$  (simétrica).

CASELLATO e colaboradores<sup>53</sup> atribuíram  $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , para complexos de triacetatos do tipo  $\text{Na[MO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Np, Pu, Am}$ ), nas regiões  $1536\text{-}1541\text{cm}^{-1}$  e  $1467\text{-}1472\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Indicam ainda os autores que, para  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$  ocorre em  $1578\text{cm}^{-1}$ , enquanto  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  ocorre em  $1408\text{cm}^{-1}$ .

SRIVASTAVA, DAS e LAL<sup>68</sup>, trabalhando com alguns complexos envolvendo o ligante N-isonicotinamidosalicilaldimina e acetato de uranila ou acetato de zinco, apontam as bandas de estiramento do  $\text{COO}^-$  nas faixas  $1605\text{-}1590\text{cm}^{-1}$  (assimétrico) e  $1368\text{-}1322\text{cm}^{-1}$  (simétrico).

Estudando complexos de dibenzilsulfóxido e dioxourânio (VI), AGARWAL e KUMAR<sup>60</sup> observaram que as duas bandas em torno de  $1550-1475\text{cm}^{-1}$ , encontradas no espectro infravermelho do  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{DBzSO}$ , correspondem às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, do grupo  $\text{COO}^-$ . Entretanto, os autores nada mencionam a respeito do tipo de interação entre o íon metálico e o grupo acetato.

KESHAVAN e SEETHARAMAPPA<sup>64</sup>, estudando seis complexos de fórmula geral  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]$  (onde L = N-alquilfenotiazinas), relacionam as bandas na região  $1650-1605\text{cm}^{-1}$  à  $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ , tomando isso como base para indicar a coordenação monodentada do íon acetato.

ROSS<sup>111</sup> encontrou, para alguns acetatos anidros de metais de transição,  $\Delta\nu = \nu_{\text{ass}} - \nu_{\text{s}}$  em torno de  $180\text{cm}^{-1}$ , sugerindo estar o acetato atuando como ligante bidentado por ponte. Esse tipo de coordenação foi também sugerida pelo autor para acetatos hidratados de fórmula  $\text{M}_2^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (onde M = Cu, Cr).

A fim de possibilitar uma visualização mais clara e uma comparação mais efetiva dos dados fornecidos por diversos pesquisadores, acerca da relação entre as frequências de estiramento do grupo  $\text{COO}^-$  e a coordenação do grupo acetato, em complexos com o íon uranila, esses dados encontram-se concatenados na TABELA 13.

TABELA 13 - Exemplos de frequências de estiramento  $\text{COO}^-$  e tipos de coordenação do grupo acetato ligado ao íon  $\text{UO}_2^{+2}$ .

Compostos	$\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de coordenação	Ref.
$[\text{UO}_2(\text{L}^1)(\text{bipy})]$	1610	1395	215	Monodentado	69
$[\text{UO}_2(\text{L}^2)(\text{phen})]$	1605	1390	215	Monodentado	69
$[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{L}^3]$	1639	1356	283	Monodentado	115
$[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{L}^4]$	1538	1415	123	Bidentado (quelato ou por ponte)	115
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{DPSO}$	1546	1470	76	Idem	61
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{tu}$	1550	1417	133	Idem	71
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{entu}$	1533	1411	122	Idem	71
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{ptu}$	1517	1405	122	Idem	71
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1,5\text{L}^5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	1550	1405	145	Idem	71
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}^6$	1590	1460	170	Idem	63
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}^7$	1525	1412	113	Idem	63
$\text{Ba}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_4$	1520	1405	115	Idem	116
$\text{Mg}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_4$	1530	1390	140	Idem	116
$\text{Co}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_4$	1520	1400	120	Idem	116
$\text{Zn}(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_4$	1510	1395	115	Idem	116
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1550	1462	80	Bidentado (quelato e por ponte)	71,113
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{PO})$	1533/1524	1456/1425	88	Idem	113

$\text{L}^1$  -  $\text{H}_2$  = N-(salicilidene)-L-valine

$\text{L}^2$  -  $\text{H}_2$  = N-(ortovanilidene)-L-valine

bipy = 2,2-bipiridina

phen = 1,10-fenantrolina

$\text{L}^3$  =  $\delta\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$

$\text{L}^4$  =  $\delta\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$

$\text{L}^5$  = O-clorofeniltiouréia

DPSO = difenilsulfóxido

tu = tiouréia

entu = etilenotiouréia

ptu = feniltiouréia

$\text{L}^6$  = (2-nitro)fenil-bis-fenilfosfinóxido

$\text{L}^7$  = triferrofenilfosfinóxido

### 3.5.7 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes e complexos obtidos

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes utilizados neste trabalho, dos respectivos complexos sintetizados e do sal uranila de partida estão apresentados nas FIGURAS 6 a 12 das páginas seguintes.

Um confronto entre os espectros no infravermelho dos ligantes BMSE, BESE e BPSE e de seus respectivos derivados complexos de uranila, obtidos em pastilha de KBr e na faixa de  $2000$  a  $200\text{cm}^{-1}$ , são mostrados nas FIGURAS 6, 7 e 8, respectivamente. A FIGURA 9 apresenta, para fins de comparação, o espectro do acetato de uranila dihidratado. Já as FIGURAS 10, 11 e 12 exibem, respectivamente, os espectros dos derivados de uranila do BMSE, BESE e BPSE, obtidos pela técnica de suspensão em nujol entre janelas de iodeto de cério, na faixa de  $4000$  a  $200\text{cm}^{-1}$ . Os valores destas absorções estão relacionados na TABELA 14. A TABELA 15 apresenta as absorções de interesse ao presente estudo.

Obteve-se o registro dos espectros dos complexos em suspensão de nujol com a finalidade de dirimir dúvidas com relação às bandas que ocorrem abaixo de  $300\text{cm}^{-1}$  (região onde o KBr absorve), bem como quanto ao aparecimento da banda da água nos complexos do BMSE, quando registrado em pastilhas de KBr. Como esta banda não persistiu no espectro obtido em suspensão de nujol, concluiu-se que a mesma foi originária da higroscopicidade desse composto.

A discussão a seguir relaciona-se com as prováveis atribuições das bandas do infravermelho dos ligantes e complexos estudados.

Examinando-se, inicialmente, os espectros dos ligantes, observa-se a presença de uma banda forte em  $1010\text{cm}^{-1}$  para o BMSE,  $1015\text{cm}^{-1}$  para o BESE e em  $1005\text{cm}^{-1}$  para o BPSE, que é característica do grupo  $S=O$ , como assinalado no item 3.5.2.

A frequência de estiramento C-S ocorre em  $692$ ,  $676$  e  $675\text{cm}^{-1}$  para o BMSE, o BESE e o BPSE, respectivamente, como

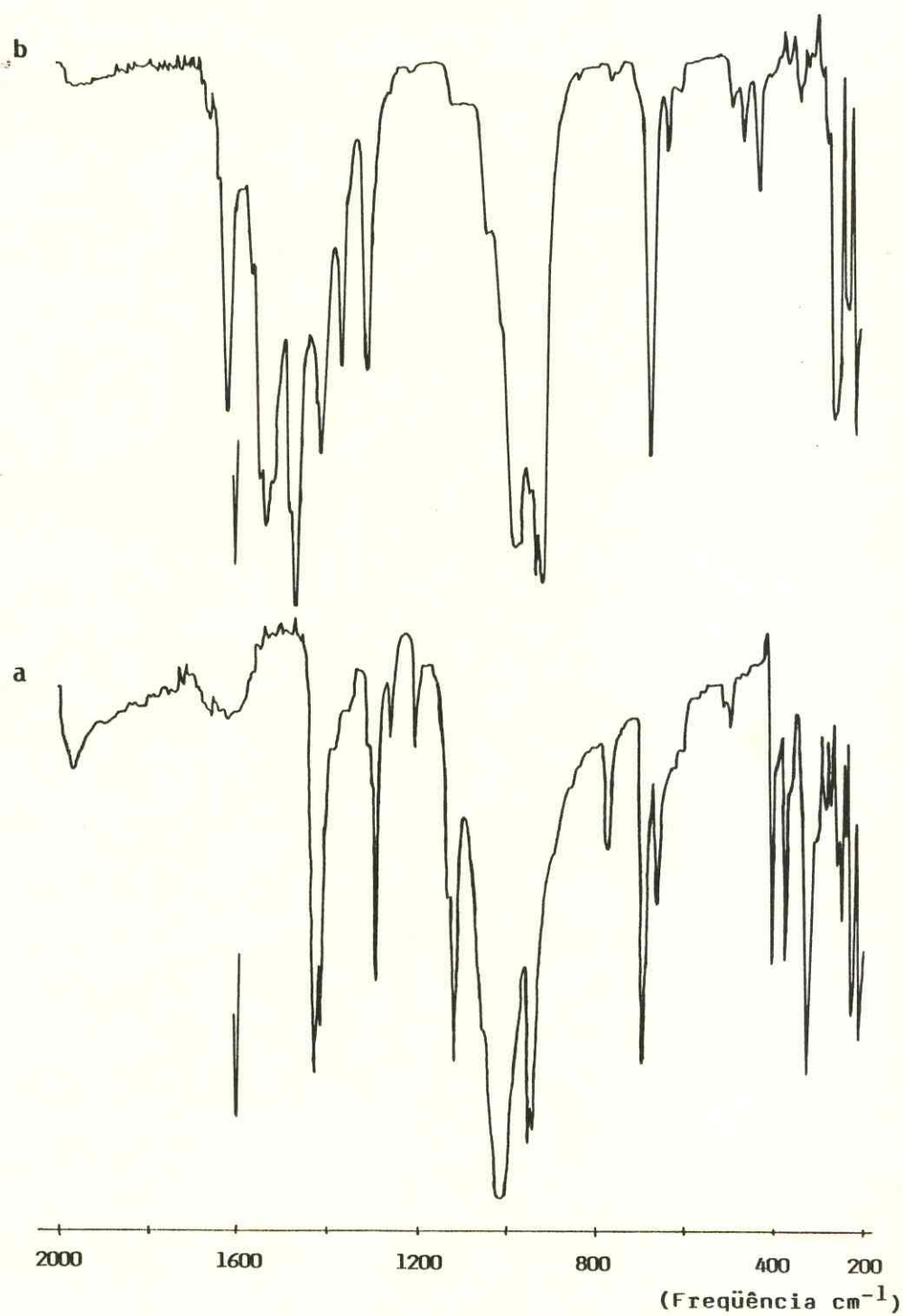


FIGURA 6 - Espectros na região do infravermelho, em KBr, dos compostos BMSE (a) e  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{BMSE}$  (b).

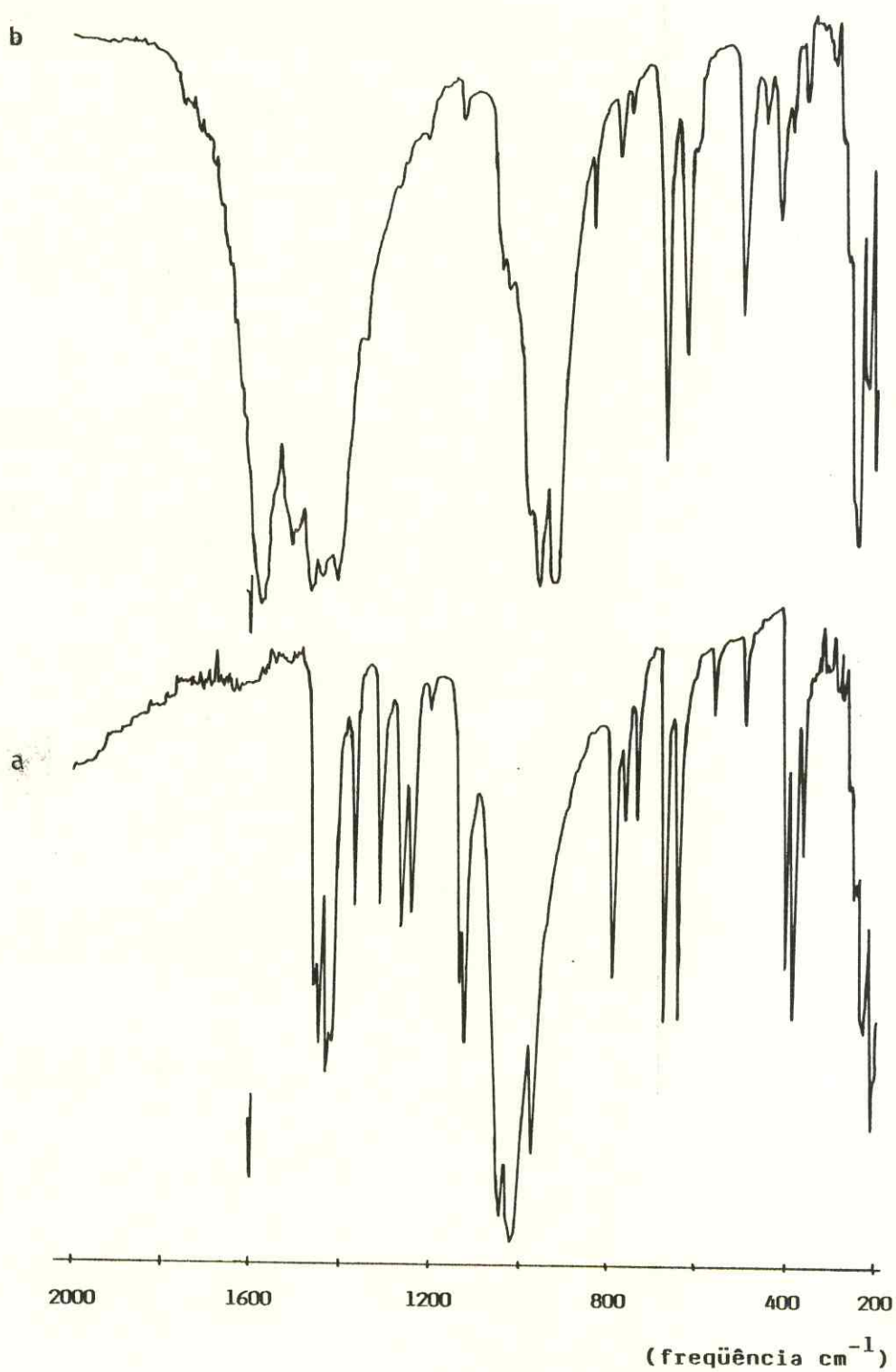


FIGURA 7 - Espectros na região do infravermelho, em KBr, dos compostos BESE (a) e  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5 \text{ BESE}$  (b).

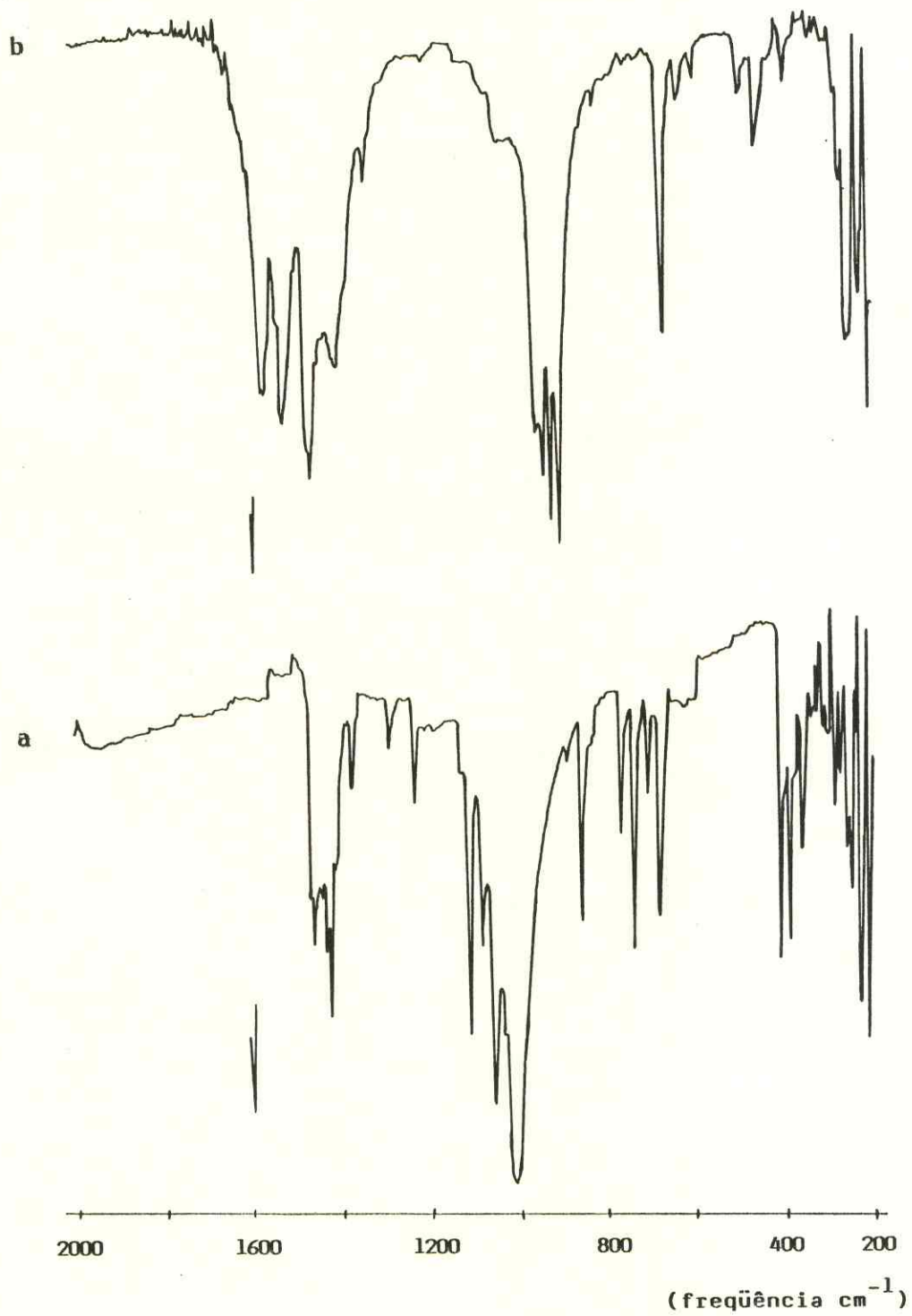


FIGURA 8 - Espectros na região do infravermelho, em KBr, dos compostos BPSE (a) e  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5 \text{ BPSE}$  (b).

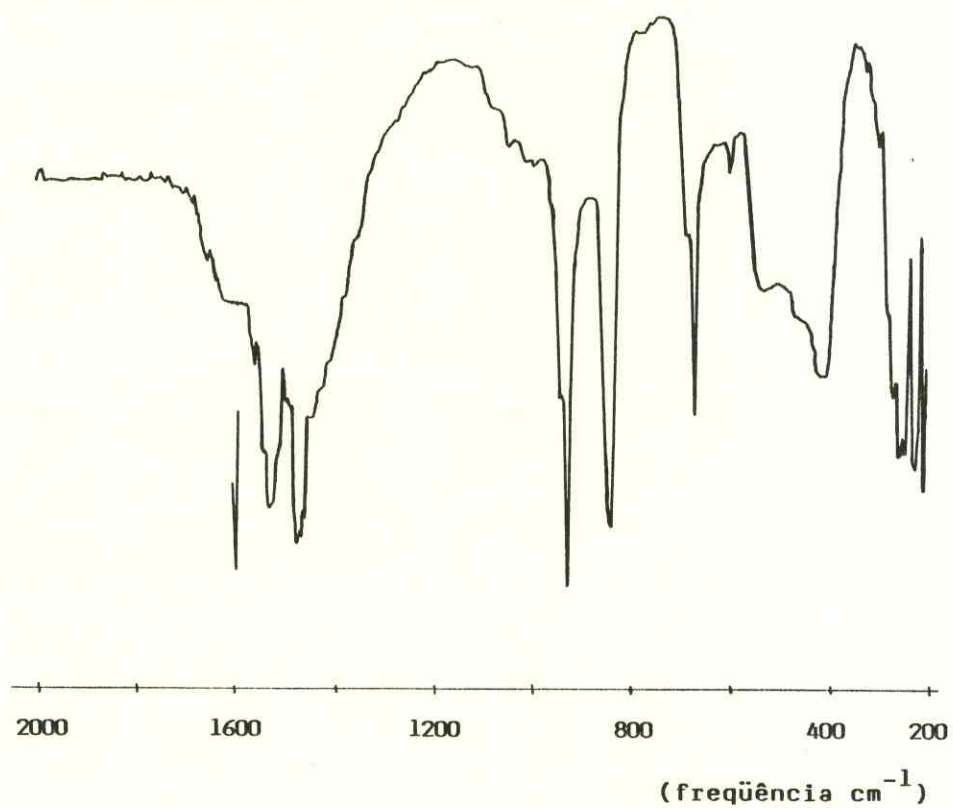


FIGURA 9 - Espectro na região do infravermelho, em KBr, do composto  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

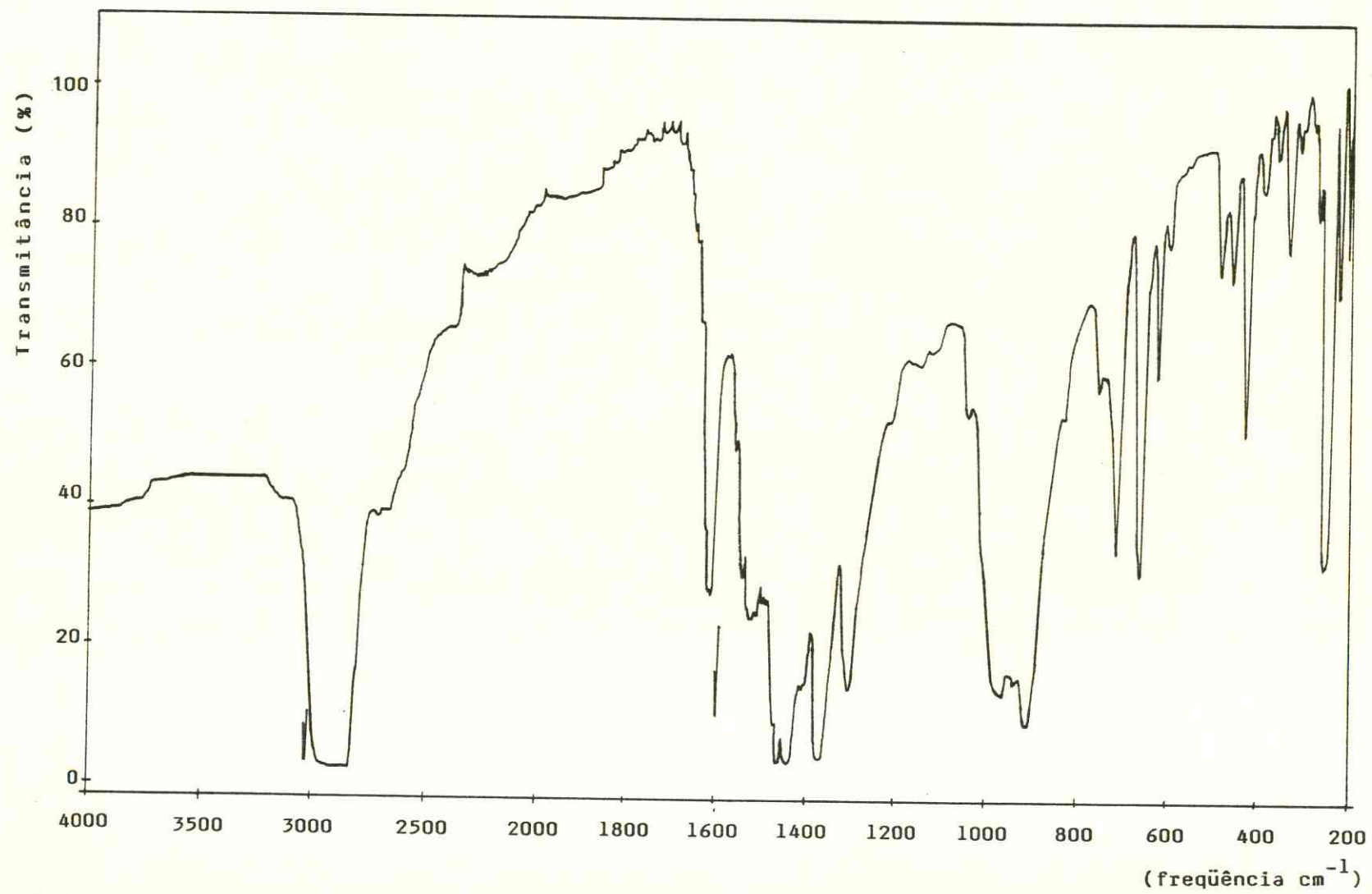


FIGURA 10 - Espectro na região do infravermelho, em Nujol, do composto  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{BMSE}$ .

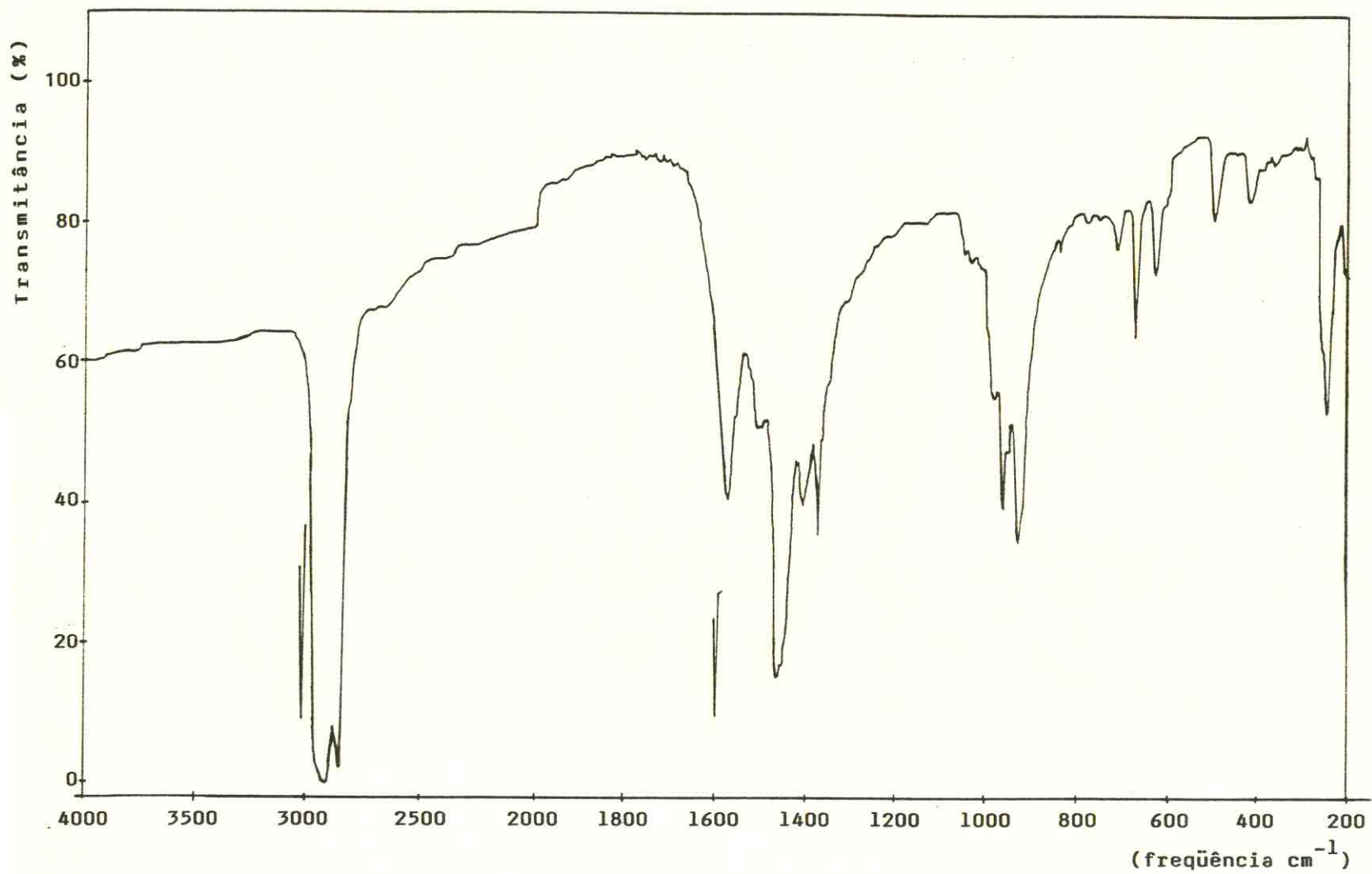


FIGURA 11 - Espectro na região do infravermelho, em Nujol, do composto  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{BESE}$ .

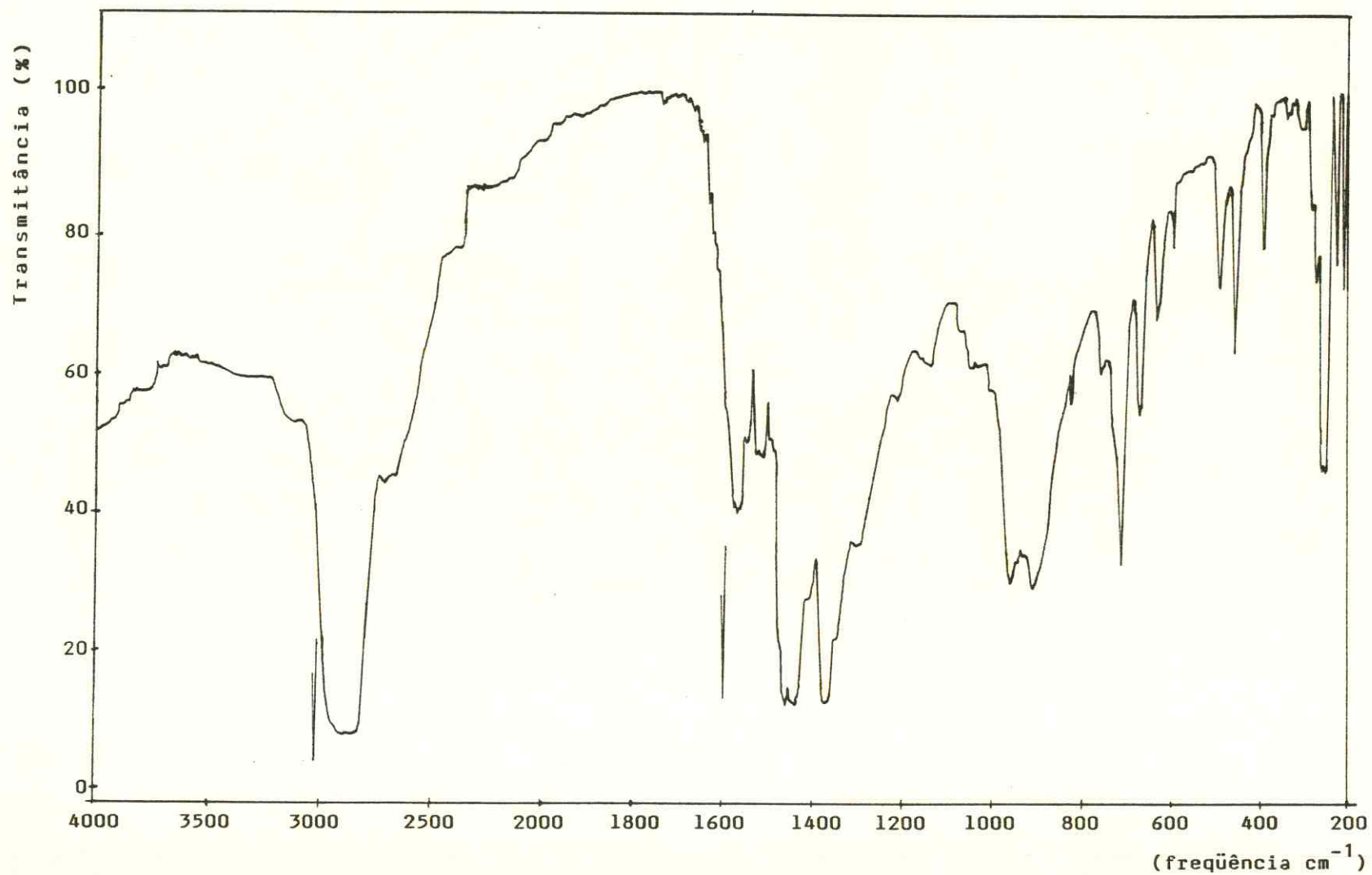


FIGURA 12 - Espectro na região do infravermelho, em Nujol, do composto  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{BPSE}$ .

TABELA 14 - Absorções observadas no espectro infravermelho, região de 1800 - 200 $\text{cm}^{-1}$ , nos ligantes e complexos ( $\text{cm}^{-1}$ )

LIGANTE	COMPLEXO	LIGANTE	COMPLEXO	LIGANTE	COMPLEXO	SAL
BMSE( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{BMSE}(\text{cm}^{-1})$	BESE( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{BESE}(\text{cm}^{-1})$	BPSE( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{BPSE}(\text{cm}^{-1})$	$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1428s	1616m	1461m	1578m	1511w	1575m	1655w
1412s	1531m	1450m	1505w	1493vbw	1541m	1588w
1380sh	1468m	1432m	1463m	1433vw	1472m	1550sh
1350sh	1412m	1415w	1440w	1421m	1410w	1532m
1293s	1365m	1374m	1404m	1374w	1349w	1483m
1263m	1305m	1317m	1203sh	1293w	966sh	1468m
1206m	1048sh	1268m	1072vw	1237m	950m	946sh
1139sh	975s	1243m	1041vw	1112m	934s	933s
1120m	943sh	1201w	1023vw	1082m	915s	843s
1010s	932s	1140m	969sh	1056m	830vw	673m
954m	913s	1122m	958s	1005s	670s	601w
940m	825vw	1042s	920s	888vw	678vw	589m
770m	752vw	1015s	834w	855m	600vw	415m
692m	670s	972s	774w	763m	500vw	328sh
660m	626w	792m	749vw	737m	464w	302sh
615sh	598vw	763m	670s	707w	399vw	276w
600sh	472vw	735m	623m	675m	255s	255s
512vw	460w	676m	498m	408m		232s
500w	425m	645m	450w	383m		212m
405m	358vw	562m	418m	355m		
378m	330w	495m	389vw	288w		
339s	257s	403m	355w	249m		
		390s	247s	234m		
		355m		202m		
		230m				
		218m				

Obs.: s = forte; m = médio; w = fraca; vw = muito fraca; vvw = muito muito fraca; sh = ombro

TABELA 15 - Principais absorções na região do infravermelho dos compostos estudados ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Compostos	(S=0)	$\Delta(S=0)$	$\text{UO}_2^{2+}$			$\text{COO}^-$		$\Delta\nu(\nu_{\text{ass}} - \nu_s)$
			$\nu_3$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_{\text{ass}}$	$\nu_s$	
BMSE	1010s							
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{BMSE}$	975s	35	913s	825vw	257s	1616m	1468m	148
BESE	1015s							
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5 \text{ BESE}$	958s	57	920s	834w	247s	1578m	1463m	115
BPSE	1005s							
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5 \text{ BPSE}$	950m	55	915s	830vw	255s	1575m	1472m	103
$\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	933s	843s	260s	1532m	1468m	64

Obs.: s = forte; m = média; w = fraca; vw = muito fraca; vvw = muito muito fraca; sh = ombro.

banda de intensidade média, valores coerentes com os apresentados por MADAN e colaboradores<sup>6</sup> e AGARWAL e KUMAR<sup>60</sup>. A banda aguda em  $1120\text{cm}^{-1}$  (BMSE),  $1122\text{cm}^{-1}$  (BESE) e  $1112\text{cm}^{-1}$  (BPSE), de intensidade média em todos os compostos, sugere caracterizar o isômero meso desses ligantes, conforme cita HOLANDA e colaboradores<sup>9,16,19,23</sup>.

As bandas que aparecem no espectro do BMSE em  $339\text{cm}^{-1}$  (forte) e  $378\text{cm}^{-1}$  (média) podem ser atribuídas, baseando-se nos trabalhos de JOHNSON e WALTON<sup>117</sup> e de BERNEY e WERBER<sup>118</sup>, que estudaram o dimetilsulfóxido, às deformações assimétrica e simétrica da ligação C - S - O, respectivamente. Para o BESE, essas bandas ocorrem em  $355\text{cm}^{-1}$  (média) e  $390\text{cm}^{-1}$  (forte). Analogamente, para o BPSE, as vibrações em  $355\text{cm}^{-1}$  (média) e  $383\text{cm}^{-1}$  (média) indicam as deformações assimétrica e simétrica C - S - O.

Na análise do espectro do sal uranila de partida, ou seja, o  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , baseando-se nos trabalhos de MENTZEN e GIORGIO<sup>56</sup> e CHAUDHURI e colaboradores<sup>109</sup>, observa-se que o  $\nu_3$  do grupo O - U - O situa-se como uma banda muito forte em  $933\text{cm}^{-1}$  acoplada a uma vibração  $\nu_{(\text{C}-\text{C})}$  do íon acetato, que aparece como ombro em  $946\text{cm}^{-1}$ . A banda forte em  $843\text{cm}^{-1}$  corresponde<sup>109</sup> ao  $\nu_1$ , enquanto a banda forte que aparece em aproximadamente  $250\text{cm}^{-1}$  corresponde ao deformação duplamente degenerada do íon uranila<sup>109</sup>. As vibrações do íon acetato para esse composto ocorrem como bandas de média intensidade em  $1532\text{cm}^{-1}$ ,  $1468\text{cm}^{-1}$  e  $673\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento assimétrico, estiramento simétrico e deformação, respectivamente<sup>109</sup>.

Ao analisar-se os espectros dos complexos obtidos, verifica-se pronunciada diferença com relação ao ligante livre, devida às absorções referentes ao acetato de uranila e ao deslocamento da frequência de estiramento S=0.

Na região do estiramento S=0, o exame dos espectros dos compostos se torna importante devido à necessidade de verificar se a coordenação faz-se através do átomo de oxigênio ou do de enxofre. Observa-se, em todos os compostos obtidos, que esta banda é deslocada para região de menor número de on

da, evidenciando a coordenação através do átomo de oxigênio do grupo sulfinila<sup>11,60,61,82</sup>.

As absorções do grupo uranila, nos complexos estudados, ocorre na região mencionada por BULLOCK<sup>93</sup>. Assim, o estiramento  $\nu_3$  do grupo O - U - O para os compostos  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot BMSE$ ,  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 0,5BESE$  e  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 0,5BPSE$  ocorre como banda forte em  $913cm^{-1}$ ,  $920cm^{-1}$  e  $915cm^{-1}$ , respectivamente. Na região de aproximadamente  $830cm^{-1}$ , em todos os complexos estudados, são observadas bandas de fraca intensidade que podem ser atribuídas à frequência  $\nu_1$ , o que, segundo DIEKE e DUNCAN<sup>73</sup>, sugere uma não linearidade do grupamento  $UO_2^{+2}$ . A deformação  $\nu_2$  duplamente degenerada do íon uranila é encontrado como bandas intensas em  $257cm^{-1}$ , para o derivado do BMSE,  $247cm^{-1}$  para o derivado do BESE e em  $255cm^{-1}$  para o derivado do BPSE.

Em  $670cm^{-1}$ , em todos os complexos sintetizados, observa-se uma banda aguda e de forte intensidade que pode ser atribuída, provavelmente, ao estiramento  $\nu_{(C-S)}$  do ligante ou à deformação  $\delta_{(O-C-O)}$  do grupo acetato ou, ainda, à superposição dessas duas vibrações.

Comparando-se com os dados da literatura<sup>61,91</sup>, pode-se atribuir como a vibração metal-oxigênio do grupo sulfóxido, para complexos derivados do BMSE, do BESE e do BPSE, as absorções em  $460cm^{-1}$ ,  $450cm^{-1}$  e  $464cm^{-1}$ , respectivamente. Entretanto, como estas bandas são fracas e normalmente ocorrem na mesma região que as vibrações C-S-O e C-S-C, não se pode fazer uma atribuição mais conclusiva a respeito dessa frequência U - O<sub>ligante</sub>.

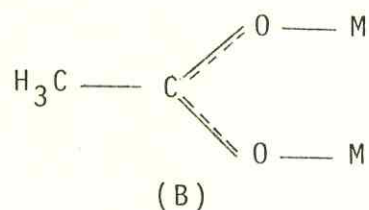
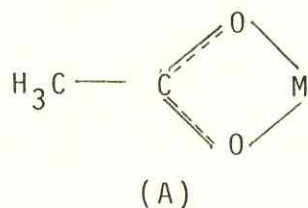
Outro ponto de interesse no presente estudo relaciona-se às atribuições do íon acetato. O estiramento assimétrico,  $\nu_{ass}(COO^-)$ , parece ocorrer como banda média em  $1616cm^{-1}$ ,  $1578cm^{-1}$  e  $1575cm^{-1}$ , respectivamente, para os complexos com BMSE, BESE e BPSE<sup>54,60,61,63</sup>. Como os ligantes livres não absorvem nessa região, deduz-se com certa segurança que as vibrações são provenientes do acetato de uranila. Realmente o  $\nu_{ass}(COO^-)$  encontrado para esse sal, em  $1532cm^{-1}$ , é apenas deslocado para número de onda maior nos compostos obtidos. A

mesma segurança já não ocorre com relação à atribuição do estiramento simétrico,  $\nu_s(\text{COO}^-)$ , nos compostos estudados, uma vez que nessa região aparecem também vibrações dos ligantes. Desse modo, atribui-se o  $\nu_s(\text{COO}^-)$  àquelas bandas que não estão presentes nos espectros dos ligantes, e que ocorrem em torno de  $1468\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{COO}^-)$  no  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Assim, sugere-se que a banda média encontrada nos derivados do BMSE, BESE e BPSE, em  $1468\text{cm}^{-1}$ ,  $1463\text{cm}^{-1}$  e  $1472\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, corresponda ao  $\nu_s(\text{COO}^-)$  para esses complexos.

Adotando os argumentos da discussão do item anterior (3.5.6), sobre as frequências de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato (acetato) presente nos complexos, podem obter-se informações com relação ao caráter iônico da ligação com o íon metálico, bem como tentar formular uma provável estrutura para os compostos.

Como as frequências das absorções  $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$  e  $\nu_s(\text{COO}^-)$  dos compostos obtidos (TABELA 15) sofrem um pequeno deslocamento com relação às frequências do íon livre, bem como apresentam uma pequena variação das frequências de estiramento ( $\Delta\nu$ ), resulta que a ligação  $\text{U} - \text{COO}^-$  deve ser tipicamente covalente<sup>111,113</sup>. Tal resultado não é surpresa; apenas confirma as informações resultantes da Condutância Molar desses compostos.

Baseando-se também no critério que emprega a diferença entre os valores numéricos de  $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$  e  $\nu_s(\text{COO}^-)$ , verifica-se em todos os compostos sintetizados a natureza bidentada do grupo acetato frente à uranila<sup>53,113</sup>. Entretanto, o acetato, atuando como ligante bidentado, pode ocorrer em dois tipos principais de arranjos, o bidentado quelato (A) e o bidentado por ponte (B):



Uma correlação simplificada<sup>53,113</sup>, é a de que  $\Delta\nu_{(\text{quelato})} < \Delta\nu_{(\text{por ponte})}$ ; hipótese que se baseia na premissa de que o ângulo O - C - O é menor no acetato bidentado quelato que no bidentado por ponte, significando que ao diminuir o ângulo diminui  $\Delta\nu$ .

Examinando  $\Delta\nu_{(\text{COO}^-)}$  dos compostos estudados e o que foi exposto acima, observa-se que os derivados do BESE e do BPSE apresentam  $\Delta\nu$  com certa semelhança, ou seja,  $115\text{cm}^{-1}$  e  $103\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, o que permite sugerir que o grupo acetato esteja atuando como ligante bidentado quelato (arranjo A). Já para o derivado do BMSE, que apresenta  $\Delta\nu$  um pouco elevado ( $148\text{cm}^{-1}$ , maior que nos compostos anteriores), sugere-se a existência de um grupo acetato atuando como ligante bidentado quelato (arranjo A) e outro como ligante bidentado por ponte (arranjo B). Entretanto, não é possível diferenciar esses dois tipos de coordenação utilizando somente a espectroscopia de absorção do infravermelho.

### 3.6 - Análise Termogravimétrica

#### 3.6.1 - Considerações gerais

Os testes térmicos, também chamados pirométricos, são considerados os mais antigos métodos de análise, tendo suas origens na Antiguidade, após o homem haver estabelecido o domínio sobre o fogo<sup>119</sup>. Contudo, somente nas últimas décadas os métodos termoanalíticos se desenvolveram e obtiveram maior aplicabilidade. O passo mais importante na sistematização desses métodos foi o desenvolvimento de termômetros fundamentais e empíricos, envolvendo o emprego de sensores de temperatura, tais como os termopares.

A termogravimetria<sup>120</sup> é um método analítico no qual se estuda a variação de massa de um sistema em função da temperatura. Uma determinada amostra, quando é submetida à ação do calor, a temperatura aumentando em ritmo predeterminado, libera produtos de decomposição voláteis, ocasionando uma

perda de massa. Tal perda de massa é detectada numa balança e os espectros térmicos (termogramas) são registrados. As variações no peso são resultado da ruptura e/ou formação de várias ligações químicas ou ainda de processos físicos a elevadas temperaturas, o que leva à evolução de produtos voláteis ou à formação de produtos da reação.

Nos termogramas encontram-se os patamares indicativos de peso constante, que representam os intervalos de temperatura em que ocorrem as fases estáveis, e as inflexões, que indicam a decomposição e/ou formação de compostos intermediários<sup>120</sup>.

As curvas de variação de massa (em geral perda; muito raramente ganho de massa) em função da temperatura, permitem obter conclusões sobre:

- a) estabilidade térmica da amostra;
- b) composição e estabilidade dos compostos intermediários;
- c) composição do resíduo.

A construção da primeira termobalança, por HONDA<sup>121</sup>, em 1915, representou a possibilidade inicial de estudos termogravimétricos. Entretanto, sua aplicabilidade no campo da análise gravimétrica inorgânica só foi introduzida em 1947, com o trabalho de DUVAL<sup>122</sup>. Com o surgimento de termobalanças cada vez mais sofisticadas e precisas, foi crescente o interesse na utilização desta técnica analítica até os dias atuais.

Embora a termogravimetria seja um método essencialmente empírico, influenciado por vários fatores experimentais (velocidade de aquecimento do forno, velocidade do registrador ou do papel, atmosfera do forno etc.), vem sendo utilizada com sucesso na solução de problemas não apenas no âmbito da química, mas também em muitos outros setores, tais como: metalurgia, produção de cerâmica, mineralogia, geoquímica, bioquímica, tecnologia química etc.

As curvas obtidas para uma mesma amostra em diferentes termobalanças podem não concordar entre si, quando examinadas em seus detalhes, pois, como já foi dito, cada um desses termogramas depende de muitos fatores que são próprios

de cada instrumento. Note-se, por outro lado, a constante diminuição destas diferenças, à medida que a instrumentação vem sendo melhorada. Trabalhando-se com instrumentos modernos e bem projetados, podem obter-se dados reprodutíveis e suficientemente exatos para a maioria das aplicações.

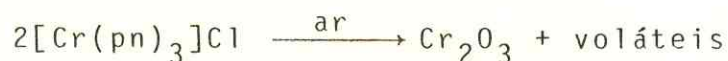
Nos últimos anos, um grande número de trabalhos envolvendo análise termogravimétrica tem surgido no campo da Química Inorgânica. Os estudos dos compostos inorgânicos estão relacionados com suas estabilidade, decomposição e estrutura. Os tipos de reações que têm sido observadas, podem ser assim sumarizadas<sup>123</sup>:

i) Perda de moléculas de água constituinte; tal desidratação pode acontecer de uma única vez ou em múltiplos estágios.

ii) Reações de decomposição, as quais podem ocorrer como um desproporcionamento ou como um tipo de degradação. Uma das primeiras publicações nesse campo da termogravimetria, apresentou a decomposição dos carbonatos de magnésio, cálcio e bário:



iii) Reações de degradação específicas envolvendo a atmosfera, como, por exemplo, degradação oxidativa, tal como ocorre com o cloreto de tris(propilenodiamina)crômio(III) exposto ao ar:



iv) Perda de ligantes constituintes voláteis dos complexos inorgânicos. Como exemplo, temos a perda de etilenodiamina pelo cloreto de tris(etilenodiamina)crômio(III):



Ficou ainda claramente demonstrado<sup>123</sup> que a decomposição térmica dos compostos inorgânicos é dependente tanto da natureza do ânion como do cátion presente.

O número de trabalhos disponíveis na literatura sobre a aplicação da análise termogravimétrica no estudo dos complexos derivados de acetato de dioxourânio (VI) é muito reduzido, no que se relaciona aos complexos com ligantes sulfóxidos, nada se encontrando quanto aos ligantes dissulfóxidos.

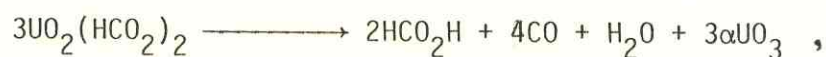
KESHAVAN e SEETHARAMAPPA<sup>64</sup>, em estudos térmicos sobre os complexos de fórmula  $[UO_2(CH_3COO)_2L(H_2O)_2]$ , onde L = N-alkuilfenotiazinas, indicam que as curvas de análise termogravimétrica (TG) apresentam duas inflexões: a primeira corresponde à perda das moléculas de água, na faixa de temperatura entre 110°C e 240°C; a segunda envolve a decomposição da matéria orgânica e a oxidação ao composto final de fórmula  $U_3O_8$ . Segundo tais autores, a perda de peso, que se torna constante a 640°C, é concordante com a estequiometria proposta para os complexos, sendo o resíduo final  $U_3O_8$  identificado por dados de difração de raios-X.

ABATE e colaboradores<sup>124</sup>, estudando a decomposição térmica do  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , através de medidas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial, encontraram que o processo de desidratação ocorre em uma única etapa, iniciando a 90°C e sendo completada a 98°C, não sendo possível a obtenção da espécie monohidratada. Ainda segundo esses autores, o sal anidro é termicamente estável acima de 250°C, temperatura na qual se decompõe lentamente, em uma única etapa, resultando um produto residual correspondente ao não-estequiométrico  $UO_3$ .

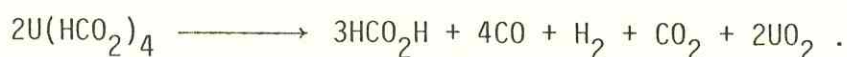
Segundo AGARWAL e KUMAR<sup>60</sup>, os termogramas dos complexos envolvendo dioxourânio (VI) e o dibenzilsulfóxido indicam uma acentuada variação de peso acima de 170°C. Entre 173 e 230°C é observada uma perda de massa de 39 a 43%, correspondente a 1,5 mol do ligante DBzSO, seguida por outra de 53 a 59%, entre 260°C e 360°C, indicativo da perda total das moléculas do ligante, levando ao resíduo  $UO_3$ . O óxido  $U_3O_8$  é finalmente observado a aproximadamente 610°C.

Para KEATTCH e DOLLIMORE<sup>125</sup>, as técnicas envolvendo termogravimetria, análise térmica diferencial, espectroscopia

na região do infravermelho e análise dos gases envolvidos foram usadas por BUTTRESS e HUGHES, em estudos da decomposição dos formiatos de urânio (IV) e urânio (VI)<sup>126</sup> e da decomposição térmica do oxalato de uranila<sup>127</sup>. No caso do formiato de uranila, a reação no vácuo é:



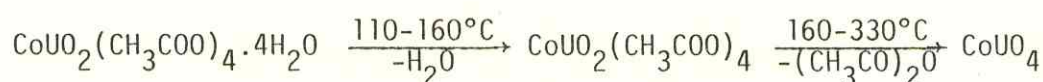
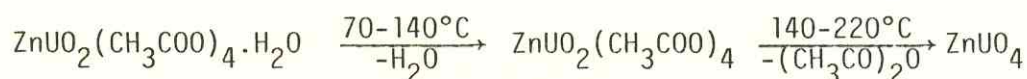
enquanto o formiato de urânio (IV) decompõe-se, no vácuo, de acordo com a reação:



Na decomposição térmica do oxalato de uranila trihidratado, os autores<sup>127</sup> constataram que o sal monohidratado é produzido a 273°C, o sal anidro a 310°C e os óxidos de urânio a 365°C, com simultânea evolução do monóxido de carbono e do dióxido de carbono. Dados de análise térmica diferencial do monohidratado ao ar indicam a presença de três picos: um endotérmico, a 170°C, atribuído à desidratação do sal; um exotérmico, a 367°C, causado pela decomposição a  $\text{UO}_2$ ; e outro exotérmico, a 393°C, resultante da oxidação do  $\text{UO}_2$  a  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Um mecanismo de decomposição térmica para complexos do tipo  $\text{M}^{\text{II}}\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Co}$  ou  $\text{Zn}$ ) é proposto por BHASIN e colaboradores<sup>116</sup>. Segundo esses autores, a curva termogravimétrica para o  $\text{BaUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$  apresenta uma única etapa de decomposição. O composto começa a se decompor ao redor de 140°C e a curva horizontal é obtida em aproximadamente 340°C, não sendo verificada qualquer variação de peso acima dessa temperatura. Na região entre 140 e 340°C duas moléculas de anidrido acético são perdidas, resultando a formação do  $\text{BaUO}_4$  como resíduo final. Os valores de perda de peso observado e calculado estão em perfeita concordância. Já no  $\text{MgUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ , a curva de termogravimetria revela duas etapas de decomposição, iniciando a 100°C: primeiramente é perdido anidrido acético, etapa que se completa a 190°C, co-

mo nos é indicado pelo máximo da curva DTG; a perda de peso continua a ocorrer rapidamente entre 190°C e 330°C. Acima de 330°C aparece um patamar, correspondente à formação do  $MgUO_4$ . A decomposição térmica do  $ZnUO_2(CH_3COO)_4$  e do  $CoUO_2(CH_3COO)_4$  também ocorre em duas etapas, como se mostra abaixo:



Para BALAKRISHNAN e colaboradores<sup>87</sup>, a análise termogravimétrica do complexo  $UO_2(NO_3)_2 \cdot py \cdot H_2O$  mostra que a 125°C a molécula de água é perdida, resultando no complexo anidro. Já a 195°C verifica-se a perda da molécula de piridina (py), completando-se a decomposição a aproximadamente 550°C, restando então como resíduo  $U_3O_8$ . No caso do  $UO_2(NO_3)_2 \cdot dipy$ , há a perda da molécula de dipiridina a 310°C e posterior decomposição a  $U_3O_8$ , em torno de 500°C.

### 3.6.2 - Decomposição térmica dos complexos obtidos

A análise das curvas termogravimétricas foi realizada com o intuito de obter informações relativas ao comportamento térmico dos compostos em estudo. Essas curvas foram registradas no intervalo de temperatura de 60 a 800°C, em atmosfera ambiente e de nitrogênio, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

A fim de facilitar a interpretação das curvas TG, em termos comparativos entre os três complexos estudados, foram determinadas as temperaturas dos pontos de inflexão das curvas, bem como as perdas de massa,  $\Delta M$ , correspondentes a esses pontos de inflexão, como se pode observar na TABELA 16.

TABELA 16 - Resultados termoanalíticos de perdas de massa ( $\Delta M$ ) para os complexos estudados(a)  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot BMSE$ (b)  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 0,5BPSE$ (c)  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 0,5BESE$ 

(a)	1ª perda de massa ( $\Delta M_I$ )		2ª perda de massa ( $\Delta M_{II}$ )		3ª perda de massa ( $\Delta M_{III}$ )		4ª perda de massa ( $\Delta M_{IV}$ )	
	Ar	N <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>
T <sub>i</sub> (°C)	82,6	77,4	192,1	195,6	261,7	270,1	533,0	529,6
T <sub>f</sub> (°C)	101,7	101,7	261,7	270,1	463,4	425,2	686,0	700,0
M <sub>i</sub> (%)	100,1	100,3	98,3	97,7	69,8	68,0	54,7	55,1
M <sub>f</sub> (%)	98,3	97,7	69,8	68,0	54,7	55,1	51,7	51,9
$\Delta M$ (%)	1,8	2,6	28,5	29,7	15,1	12,9	3,0	3,2
PM	9,8	14,1	154,5	161,0	81,9	70,0	16,2	17,3

(b)	1ª perda de massa ( $\Delta M_I$ )		2ª perda de massa ( $\Delta M_{II}$ )		3ª perda de massa ( $\Delta M_{III}$ )	
	Ar	N <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>
T <sub>i</sub> (°C)	181,7	188,7	251,3	254,8	477,4	472,2
T <sub>f</sub> (°C)	251,3	254,8	414,8	418,3	696,1	696,5
M <sub>i</sub> (%)	100,1	100,1	78,4	77,7	59,9	59,2
M <sub>f</sub> (%)	78,4	77,7	59,9	59,2	57,9	57,4
$\Delta M$ (%)	21,7	22,4	18,5	18,5	2,0	1,8
PM	107,0	110,5	91,2	91,2	9,8	8,9

(c)	1ª perda de massa ( $\Delta M_I$ )		2ª perda de massa ( $\Delta M_{II}$ )		3ª perda de massa ( $\Delta M_{III}$ )	
	Ar	N <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>	Ar	N <sub>2</sub>
T <sub>i</sub> (°C)	192,1	202,6	296,5	306,9	480,8	470,4
T <sub>f</sub> (°C)	296,5	306,9	386,9	390,4	724,3	703,4
M <sub>i</sub> (%)	100,1	100,2	74,1	72,3	63,5	62,0
M <sub>f</sub> (%)	74,1	72,3	63,5	62,0	59,9	59,3
$\Delta M$ (%)	26,0	27,9	10,6	10,3	3,6	2,7
PM	124,6	133,7	50,8	49,4	17,2	12,9

T<sub>i</sub> = temperatura inicial de decomposição para cada perda de massaT<sub>f</sub> = temperatura final de decomposição para cada perda de massaM<sub>i</sub> = massa inicialM<sub>f</sub> = massa final $\Delta M$  = perda de massa

PM = peso molecular

As curvas TG do composto  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot BMSE$ , em atmosfera ambiente e de nitrogênio, mostradas na FIGURA 13, apresentam quatro perdas de massa. Em atmosfera de nitrogênio,  $\Delta M_I$  ocorre entre  $77,4^\circ C$  e o ponto de inflexão a  $101,7^\circ C$ ;  $\Delta M_{II}$  entre os pontos de inflexão a  $195,6^\circ C$  e  $270,1^\circ C$ ,  $\Delta M_{III}$  entre os pontos de inflexão a  $270,1^\circ C$  e  $425,2^\circ C$  e  $\Delta M_{IV}$  entre  $529,6^\circ C$  e  $700,0^\circ C$ .

A primeira perda de massa, correspondente a uma massa molecular próxima de 10, pode ser devida à água de higroscopicidade da amostra. A partir de  $\approx 101^\circ C$ , inicia-se um patamar bem definido que se estende até aproximadamente  $192^\circ C$ , o que é indicativo da estabilidade térmica do complexo nessa região. A segunda perda de massa, que ocorre de forma extremamente rápida e corresponde a massa molecular em torno de 154, é indicativo de que 1 mol do ligante BMSE se decompõe por inteiro. A terceira perda, numa faixa de temperatura que, no entendimento de CLOUGH e outros<sup>59</sup>, corresponderia à perda do grupamento acetato, ocorre de modo bem mais indefinido, sugerindo-se a formação de intermediários que não podem ser identificados através somente destas curvas. Seria necessária, para um estudo mais detalhado, a utilização de técnicas de pirólise/G.C., podendo assim identificar os produtos voláteis, isolando os intermediários através de isotermas, estudo que foge aos objetivos deste trabalho. A quarta perda de massa parece ser devida a um oxigênio, massa atômica próxima de 16, conduzindo, acima de  $700^\circ C$ , ao resíduo final  $U_3O_8$ .

As curvas termogravimétricas do complexo  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 0,5BPSE$  (FIGURA 14), tanto exposto ao ar quanto ao nitrogênio, apresentam comportamento semelhante ao do derivado do BMSE, à exceção do fato de que não mostram a perda de massa indicativa da água de higroscopicidade, mas apenas três perdas de massa. Em atmosfera de nitrogênio,  $\Delta M_I$  ocorre entre  $188,7^\circ C$  e o ponto de inflexão a  $254,8^\circ C$ ,  $\Delta M_{II}$  entre os pontos de inflexão a  $254,8^\circ C$  e  $418,3^\circ C$  e  $\Delta M_{III}$  entre  $472,2^\circ C$  e  $696,5^\circ C$ .

A primeira perda de massa corresponde a aproximadamente a 0,51 BPSE, bastante próxima da esperada (0,50 BPSE).

A segunda perda, analogamente ao complexo com BMSE, ocorre na faixa de temperatura indicativa da decomposição do grupo acetato, seguida pela formação de compostos intermediários, os quais não foi possível identificar. A terceira perda de massa conduz ao produto esperado para temperaturas superiores a 700°C, ou seja,  $U_3O_8$ .

Como a velocidade de uma reação depende da temperatura, a perda de massa não ocorre a uma dada temperatura, mas ao longo de um intervalo, de tal maneira que algumas reações podem se sobrepor, dificultando a interpretação dos processos de termodecomposição da amostra.

Esta dificuldade é mais evidente no caso do composto  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 0,5BESE$  (FIGURA 15) que, apresentando perdas de massa em faixas de temperatura diferentes dos complexos anteriores, ou seja (para atmosfera de nitrogênio),  $\Delta M_I$  entre 202,6°C e 306,9°C,  $\Delta M_{II}$  de 306,9°C a 390,4°C e  $\Delta M_{III}$  entre 470,4°C e 703,4°C, sugere a decomposição simultânea do ligante BESE e grupos acetatos. Assim, a primeira perda de massa, que no caso dos outros complexos estudados indica perda do ligante por inteiro, neste caso ocorre de forma muito lenta, sugerindo que na metade da inflexão já poderia ter-se iniciado a decomposição do acetato. Essa afirmação parece ser corroborada pelo fato de que a segunda perda de massa é menor que a esperada. A terceira perda leva ao resíduo  $U_3O_8$ .

Como mencionado anteriormente, em todos os compostos de coordenação estudados o resíduo final encontrado foi o  $U_3O_8$ , que permanece estável pelo menos até em torno de 800°C, porquanto o platô que o define é perfeitamente horizontal até esta temperatura. Na TABELA 17 são apresentados os valores teórico e experimental para o resíduo dos complexos obtidos. Os valores encontrados estão perfeitamente dentro dos limites aceitáveis de erro.

Analisando as curvas termogravimétricas dos complexos estudados, em atmosfera ambiente e de nitrogênio (FIGURAS 13, 14 e 15), observa-se o mesmo perfil de decomposição, apesar de colocados em atmosferas diferentes, indicando a não ocorrência de qualquer reação de oxidação com a atmosfera do forno, mas apenas a degradação térmica do material.

TABELA 17 - Dados termogravimétricos dos complexos obtidos.

Complexos	Atmosfera	Massa Inicial (mg)	Velocidade (°C/min)	Resíduo (%) <sup>a</sup>	
				Teórico	Experimental
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .BMSE	Ar	2,286	10	51,8	51,7
	N <sub>2</sub>	2,278	10	51,8	51,9
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .0,5BPSE	Ar	2,168	10	56,9	57,9
	N <sub>2</sub>	2,163	10	56,9	57,4
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .0,5BESE	Ar	2,183	10	58,6	59,9
	N <sub>2</sub>	2,170	10	58,6	59,3

a - O cálculo do resíduo corresponde ao composto U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

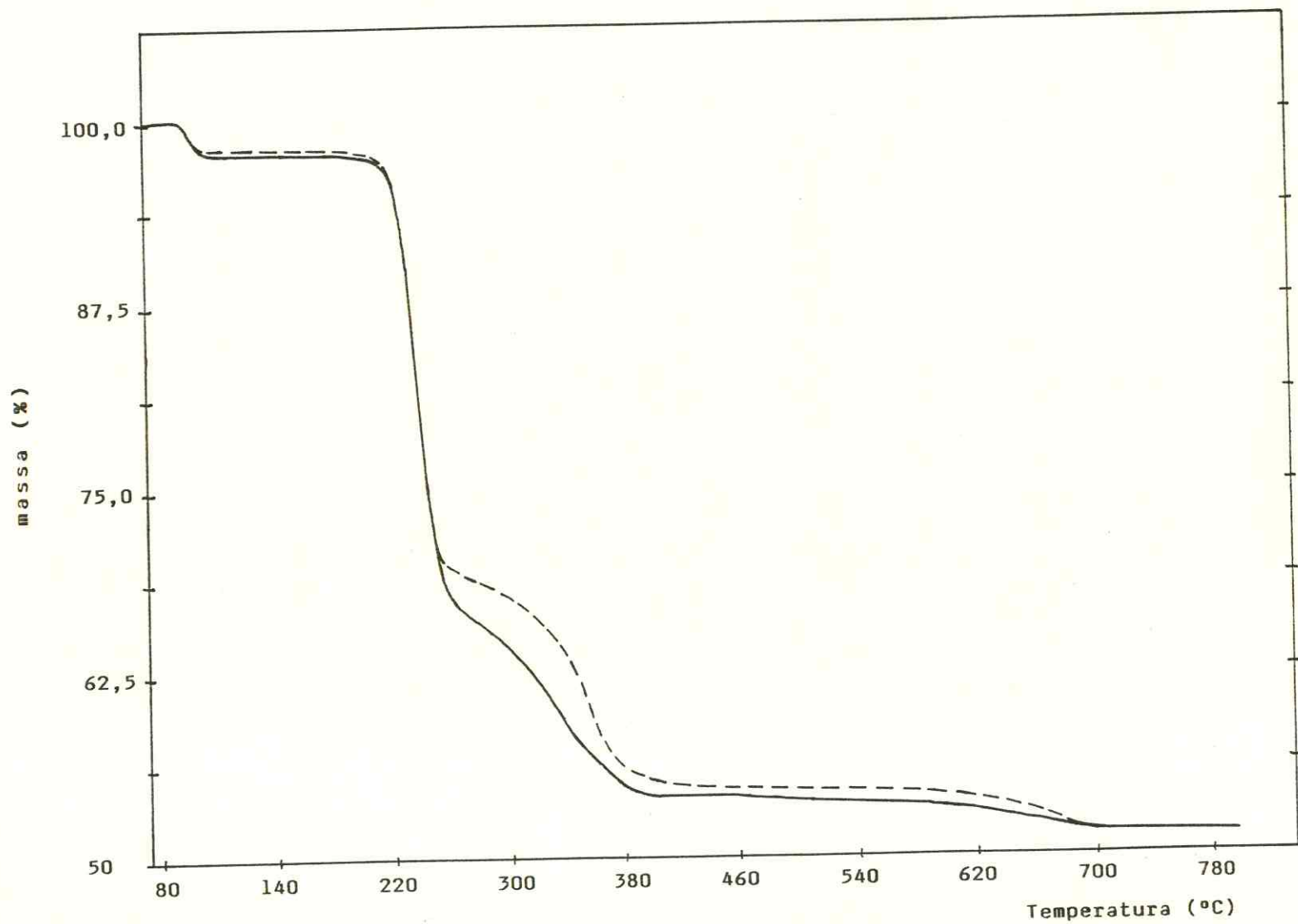


FIGURA 13 - Curvas termogravimétricas do  $UO_2(CH_3COO)_2.BMSE$  (—) em atmosfera de nitrogênio e (---) em ar.

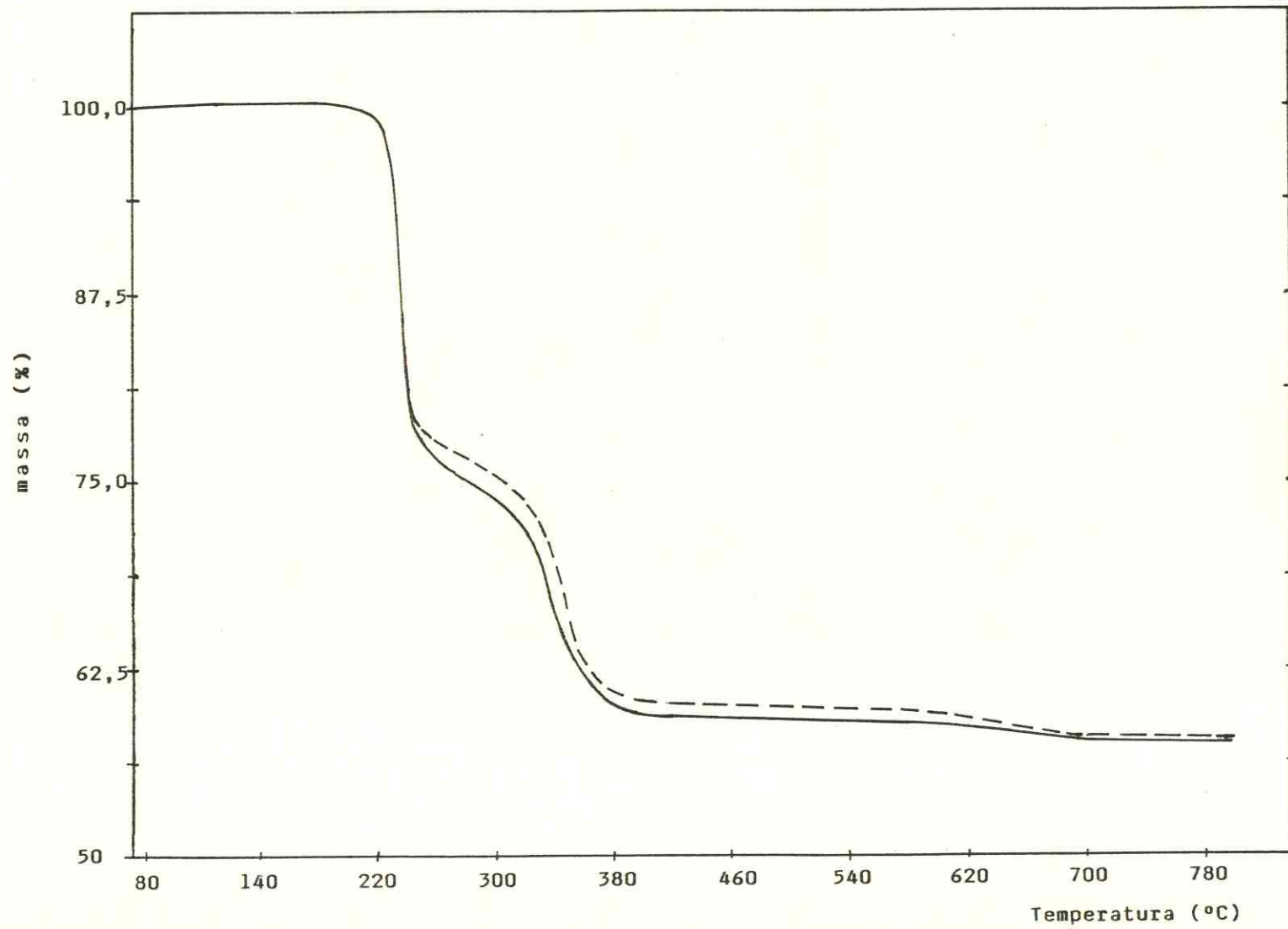


FIGURA 14 - Curvas termogravimétricas do  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{BPSE}$  (—) em atmosfera de nitrogênio e (---) em ar. 85

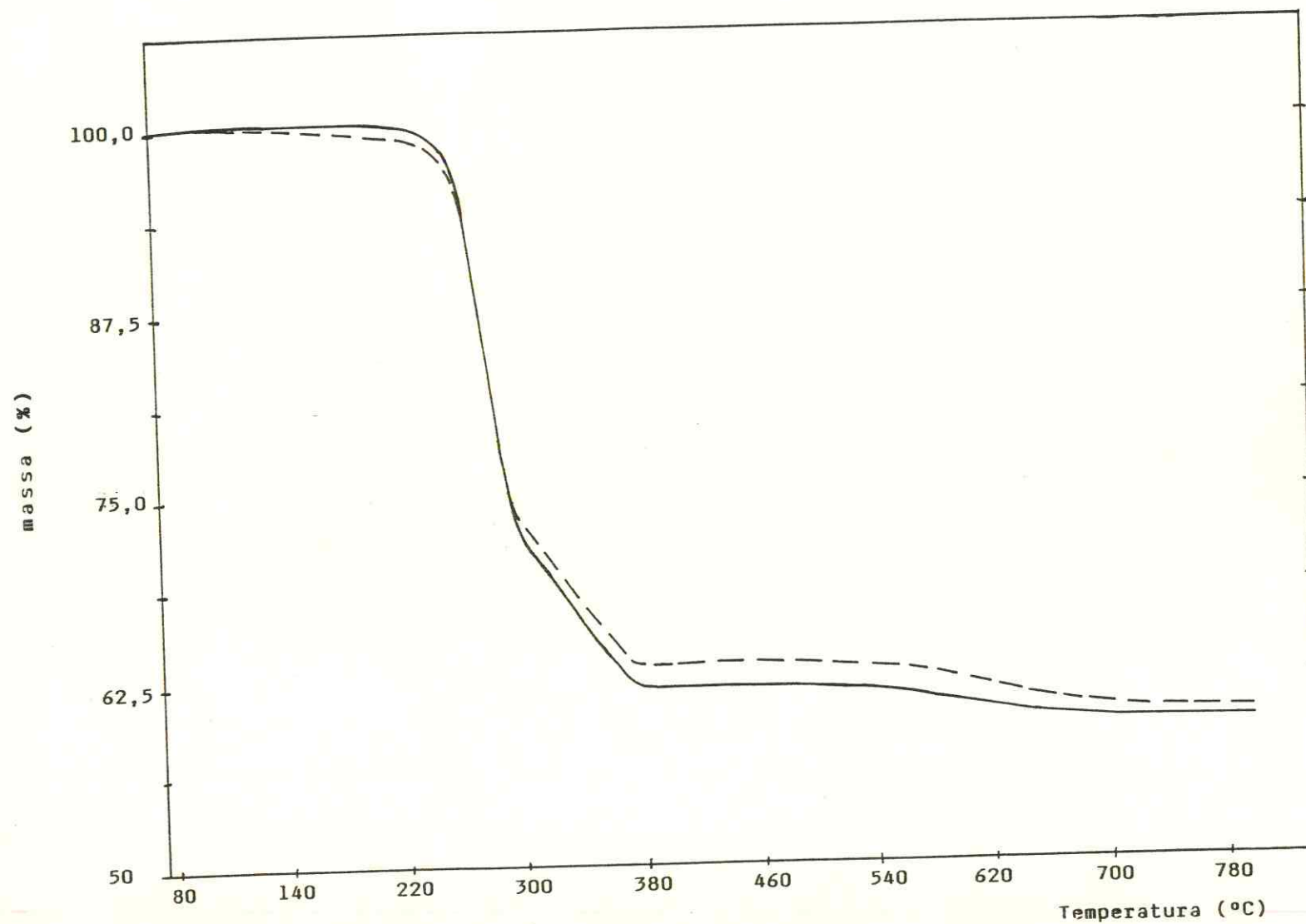


FIGURA 15 - Curvas termogravimétricas do  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{BESE}$  (—) em atmosfera de nitro\_ gênio e (---) em ar.

### 3.7 - Espectros de Fluorescência

#### 3.7.1 - Considerações Gerais

Luminescência é o termo aplicado à reemissão de luz previamente absorvida<sup>120</sup>.

Existe uma discussão na literatura com relação à luminescência dos compostos de uranila, se fluorescência ou fosforescência. Geralmente, a luminescência de pequena duração (meia-vida de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  seg) é chamada "Fluorescência", enquanto a de longa duração é chamada de "Fosforescência" (meia-vida  $10^{-4}$  a 10 seg.). A duração da luminescência dos compostos de uranila é comparativamente longa e ela pode ser chamada de "fosforescência". Entretanto, para uma outra definição, que se baseia no mecanismo do fenômeno, fluorescência ocorre em substâncias puras ou pelo menos não depende da presença de impurezas, enquanto que a fosforescência é associada com impurezas que atuam como centro fosforescente. De acordo com esse enfoque, a luminescência dos compostos de uranila é definitivamente fluorescência<sup>73</sup>.

Em alguns trabalhos publicados<sup>45, 128-137</sup> foram abordados espectros de fluorescência dos compostos de uranila. Entretanto, devido à dificuldade em interpretá-los, os estudos a esse respeito são muito limitados.

Todos os compostos de uranila apresentam uma forte emissão verde<sup>128, 130</sup>, onde o próprio  $UO_2^{+2}$  é o responsável por essa luminescência<sup>128</sup>.

A natureza da absorção dos compostos de uranila ainda é duvidosa. Alguns autores acreditam que a absorção é causada pela transição dos elétrons dos orbitais 5f ou 6d do U(VI)<sup>133</sup>. Outros atribuem essa absorção a transições entre níveis do  $UO_2^{+2}$  para o ligante<sup>134</sup>.

Segundo JØRGENSEN e REISFELD<sup>135</sup> existe muita discussão acerca do estado excitado do íon uranila, se singlete ou triplete. Entretanto, BELL e BIGGERS<sup>136</sup>, estudando os espec-

tros de luminescência de soluções de perclorato de urânio(VI), para os quais encontraram vinte e quatro transições, consideraram os dois primeiros estados excitados do  $UO_2^{+2}$ , com energias de  $20.502$  e  $21.270\text{cm}^{-1}$ , como triplete, enquanto os cinco seguintes foram considerados como singlete.

A baixas temperaturas muitas bandas do íon uranila apresentam-se como finas linhas no espectro de fluorescência, enquanto que na temperatura ambiente essas bandas são largas. A explicação para esse fato é que as linhas "anti-Stokes", isto é, linhas originadas de outros níveis excitados que não o mais baixo, aumentam com o aumento da temperatura. A probabilidade estatística desses níveis serem ocupados é muito grande, a altas temperaturas. Quando baixa-se a temperatura, diminui-se a vibração térmica dos íons e do meio ao redor deles e as linhas "anti-Stokes" desaparecem<sup>73</sup>. Desse modo, as análises dos espectros de emissão de uranila devem ser baseados em observações a baixa temperatura, como 20K (hidrogênio líquido) ou 77K (nitrogênio líquido). À temperatura ambiente, os picos das bandas geralmente não indicam o número e a posição das bandas com precisão<sup>45</sup>.

### 3.7.2 - Espectros de fluorescência dos compostos estudados

Os espectros de luminescência do  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  e dos compostos  $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot nL$  ( $L = \text{BMSE}$ ,  $n=1$ ;  $L = \text{BESE}$  e  $\text{BPSE}$ ,  $n=0,5$ ), bem como do  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e dos complexos desse sal com BMSE, BESE e BPSE com fórmula geral  $UO_2(NO_3)_2 \cdot L$ , foram obtidos à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido. As amostras foram excitadas por uma radiação de 410nm e os espectros registrados no intervalo de 450-610nm.

As medidas das transições estão apresentadas nas TABELAS 18 e 19 e os respectivos espectros na temperatura ambiente e temperatura do nitrogênio líquido estão indicados nas figuras 16 a 23.

TABELA 18 - Emissão fluorescente dos compostos de uranila.

Composto	T <sub>ambiente</sub>		T <sub>N<sub>2</sub></sub> (77K)			
	nm	E(cm <sup>-1</sup> )	nm	E(cm <sup>-1</sup> )	nm	E(cm <sup>-1</sup> )
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	488,4	20.475	485,1	20.614	529,4	18.889
	509,7	19.619	488,2	20.483	531,5	18.815
	532,9	18.765	490,7	20.379	537,1	18.618
	558,4	17.908	506,5	19.743	554,6	18.031
	586,4	17.053	508,6	19.662	556,8	17.960
			513,1	19.489	582,3	17.173
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .BMSE	496,0	20.167	487,0	20.533	532,0	18.797
	516,8	19.350	490,8	20.395	536,1	18.653
	539,6	18.532	506,5	19.743	543,6	18.396
	564,6	17.712	508,4	19.670	558,3	17.914
	592,0	16.892	511,4	19.554	562,0	17.794
			529,0	18.904	568,4	17.053
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .0,5BESE	491,4	20.350	487,7	20.504	531,4	18.818
	512,6	19.508	490,5	20.387	532,7	18.772
	535,6	18.671	493,0	20.284	537,4	18.608
	560,9	17.828	498,0	20.080	545,2	18.342
	588,8	16.984	509,0	19.646	556,1	17.982
			510,7	19.581	558,4	17.908
		514,4	19.440	583,7	17.132	
		519,8	19.238	586,4	17.053	
UO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .0,5BPSE	467,8	21.377	487,4	20.517	530,5	18.850
	479,6	20.851	489,8	20.416	532,7	18.772
	489,5	20.429	492,9	20.288	536,6	18.636
	499,3	20.028	503,1	19.877	548,6	18.228
	510,4	19.592	508,1	19.681	555,0	18.018
	533,2	18.755	510,2	19.600	557,3	17.944
	557,9	17.924	513,8	19.463	581,8	17.188
	585,5	17.079	524,9	19.051		

TABELA 19 - Emissão fluorescente dos compostos de uranila.

Compostos	$T_{\text{ambiente}}$		$T_{\text{N}_2}$ (77K)			
	nm	$E(\text{cm}^{-1})$	nm	$E(\text{cm}^{-1})$	nm	$E(\text{cm}^{-1})$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	482,2	20.738	476,7	20.978	522,7	19.131
	503,3	19.869	478,3	20.907	529,5	18.886
	526,5	18.993	482,5	20.725	531,7	18.808
	522,0	18.116	484,9	20.623	547,2	18.275
	579,8	17.247	490,8	20.375	554,4	10.038
			497,6	20.096	556,7	17.963
			499,7	20.012	574,9	17.394
			506,3	19.751	582,5	17.167
			508,3	19.673	585,0	17.094
			520,8	19.201	605,0	16.529
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{BMSE}$	489,2	20.442	485,3	20.606	528,8	18.910
	509,6	19.623	495,0	20.202	539,7	18.529
	532,7	18.772	498,6	20.056	542,0	18.450
	558,0	17.921	500,3	19.988	552,1	18.113
	585,4	17.082	506,2	19.755	553,3	18.073
			517,0	19.342	568,4	17.593
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{BESE}$	492,9	20.288	490,4	20.392	535,0	18.692
	513,1	19.489	497,5	20.100	541,7	19.460
	535,8	18.664	500,5	19.980	545,5	18.332
	561,0	17.825	511,0	19.569	548,1	18.245
	588,1	17.004	511,9	19.535	556,7	17.963
			519,2	19.260	560,5	17.851
			522,2	19.150	583,7	17.132
			532,4	18.783	588,2	17.001
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{BPSE}$	490,0	20.408	485,5	20.597	514,0	19.455
	509,9	19.612	487,4	20.517	527,9	18.943
	532,2	18.790	489,6	20.425	529,4	18.889
	557,1	17.950	492,2	20.317	537,2	18.615
	584,5	17.109	498,2	20.072	552,2	18.109
			505,7	19.775	554,5	18.034
		507,2	19.716	579,2	17.265	

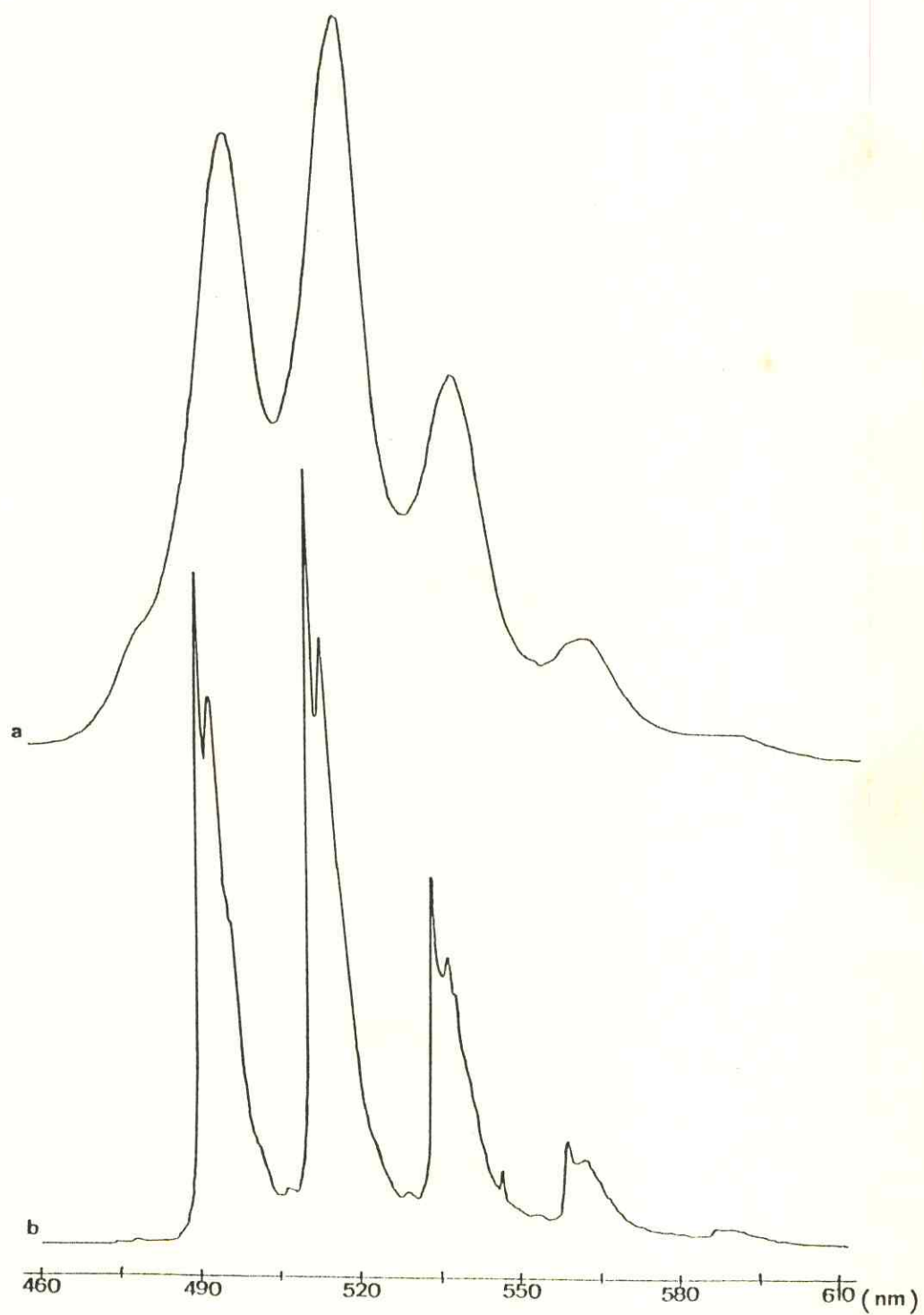


FIGURA 16 - Espectros de fluorescência do  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{BMSE}$ .  
(a) temperatura ambiente.  
(b) 77 K.

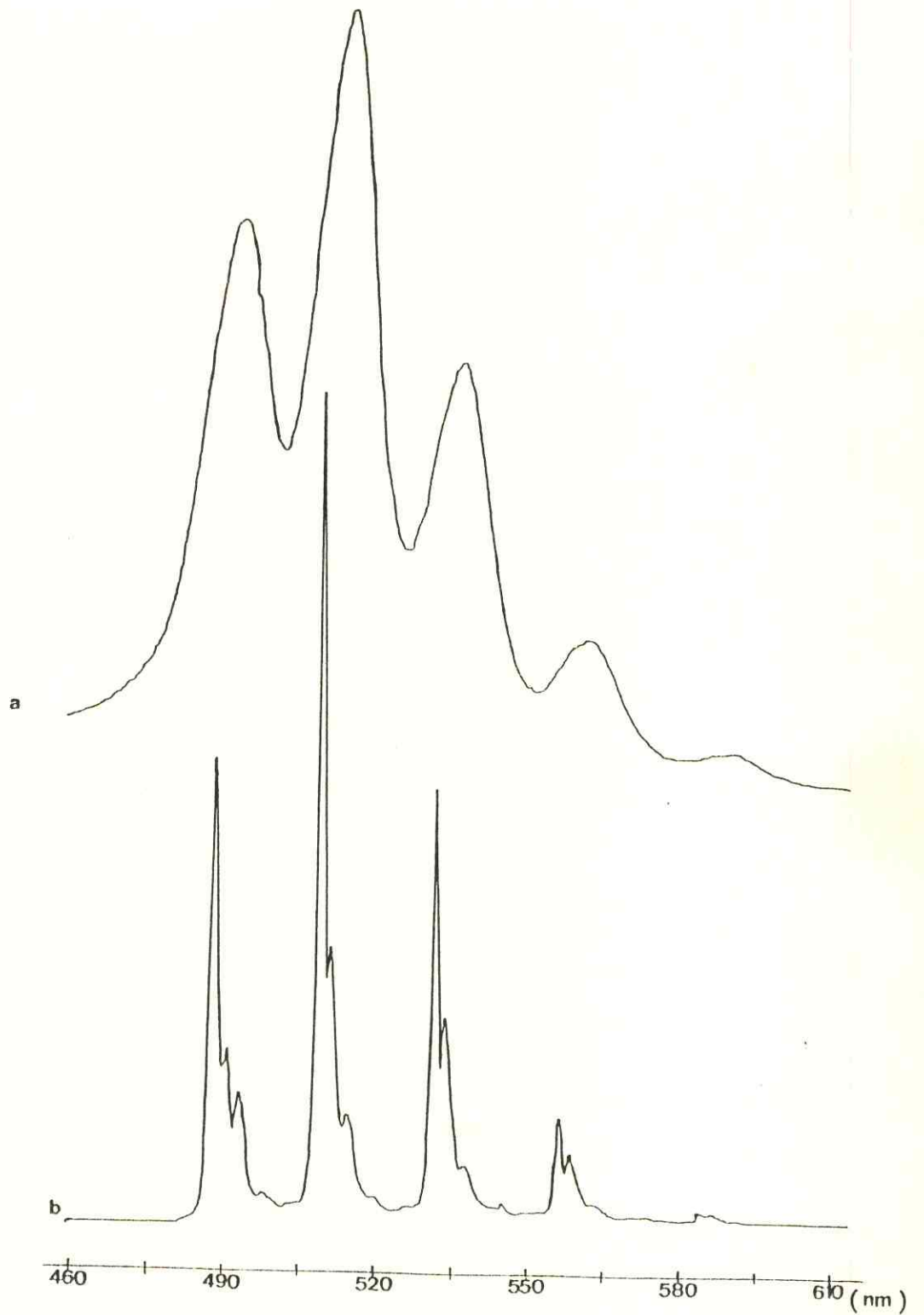


FIGURA 17 - Espectros de fluorescência do  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5$  BESE.

(a) temperatura ambiente.  
(b) 77 K.

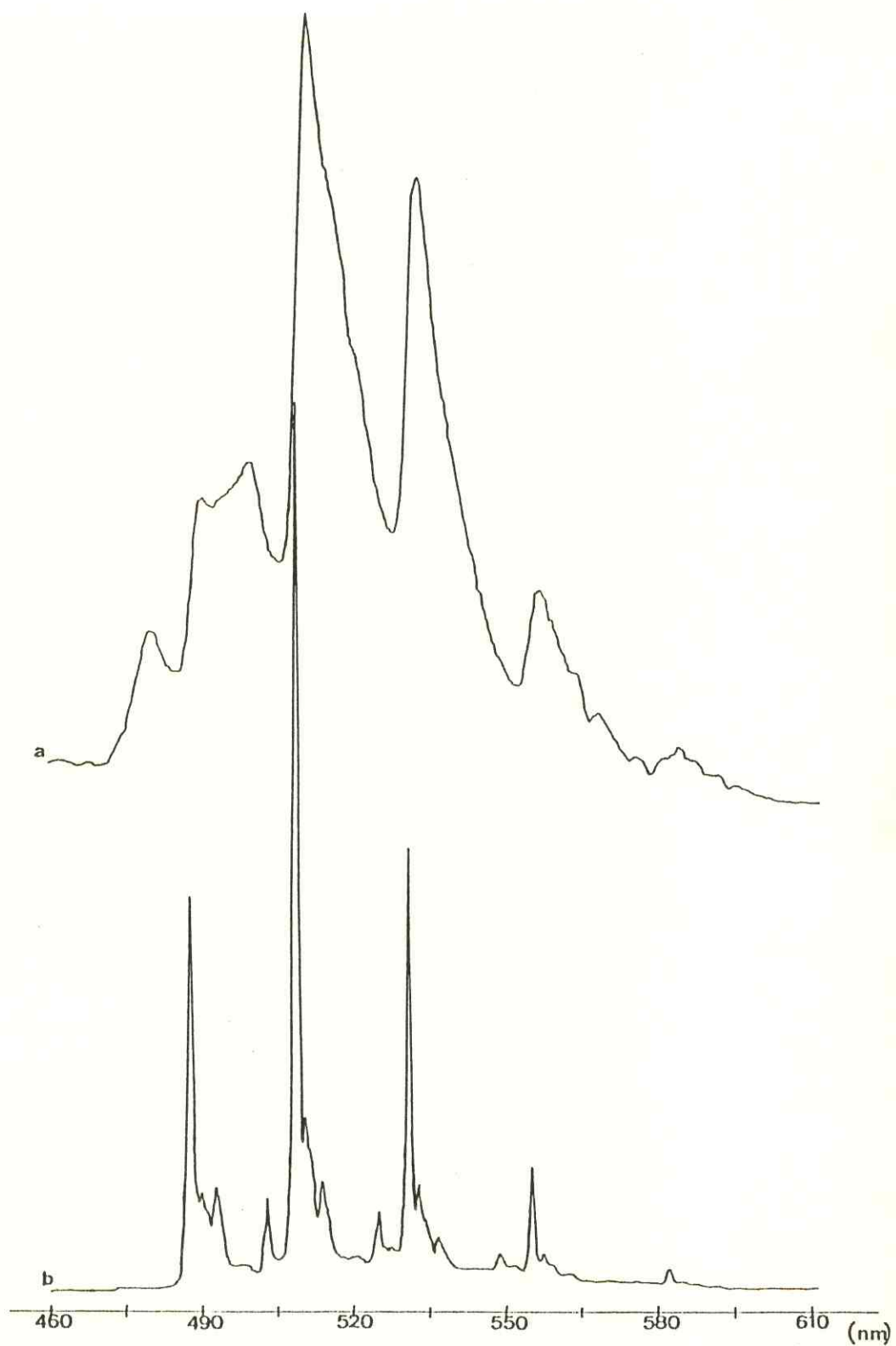


FIGURA 18 - Espectros de fluorescência do  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5 \text{BPSE}$   
(a) temperatura ambiente.  
(b) 77 K.

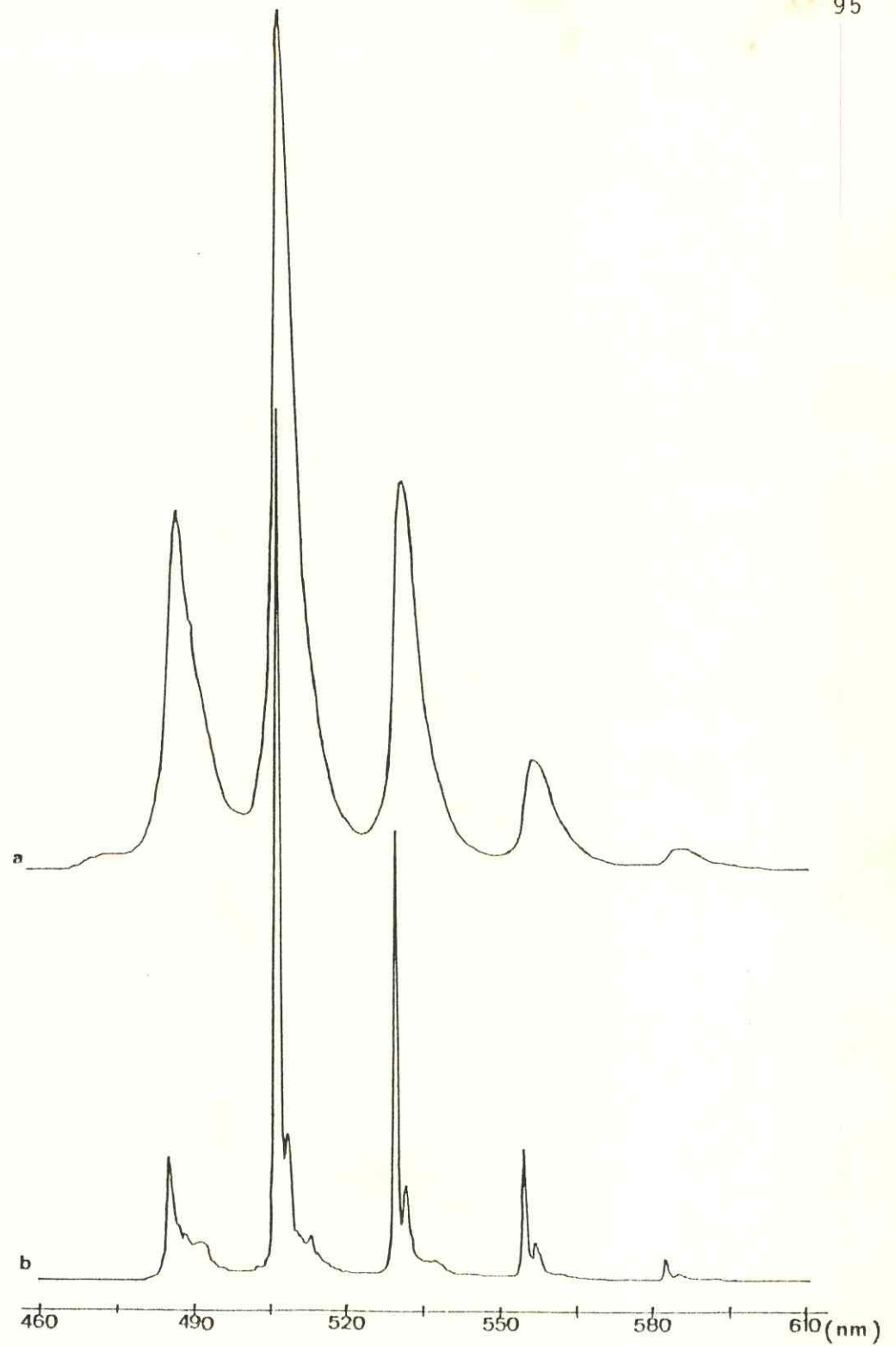


FIGURA 19 - Espectros de fluorescência do  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .  
(a) temperatura ambiente.  
(b) 77 K.

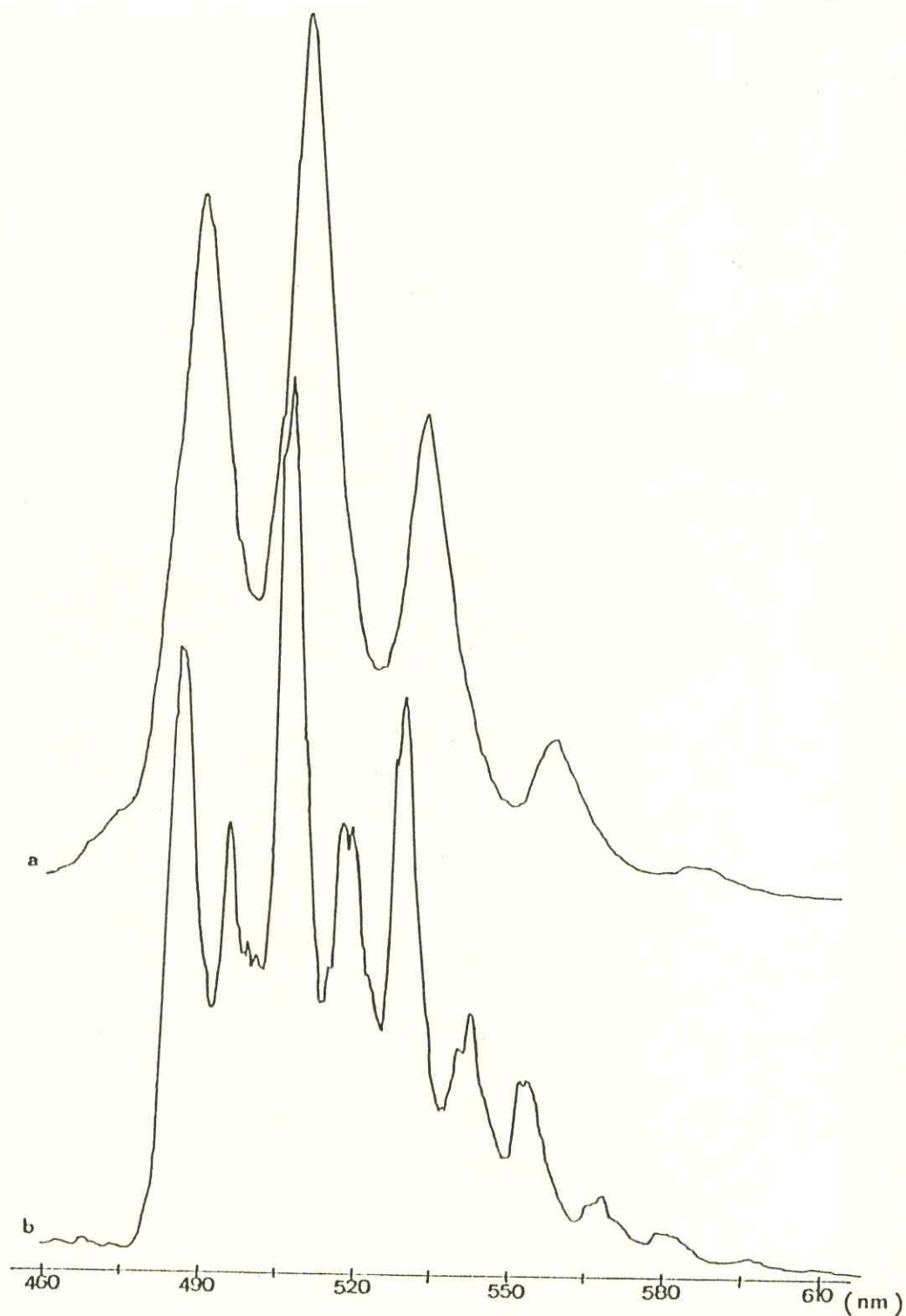


FIGURA 20 - Espectros de fluorescência do  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{BMSE}$ .  
(a) temperatura ambiente.  
(b) 77 K.

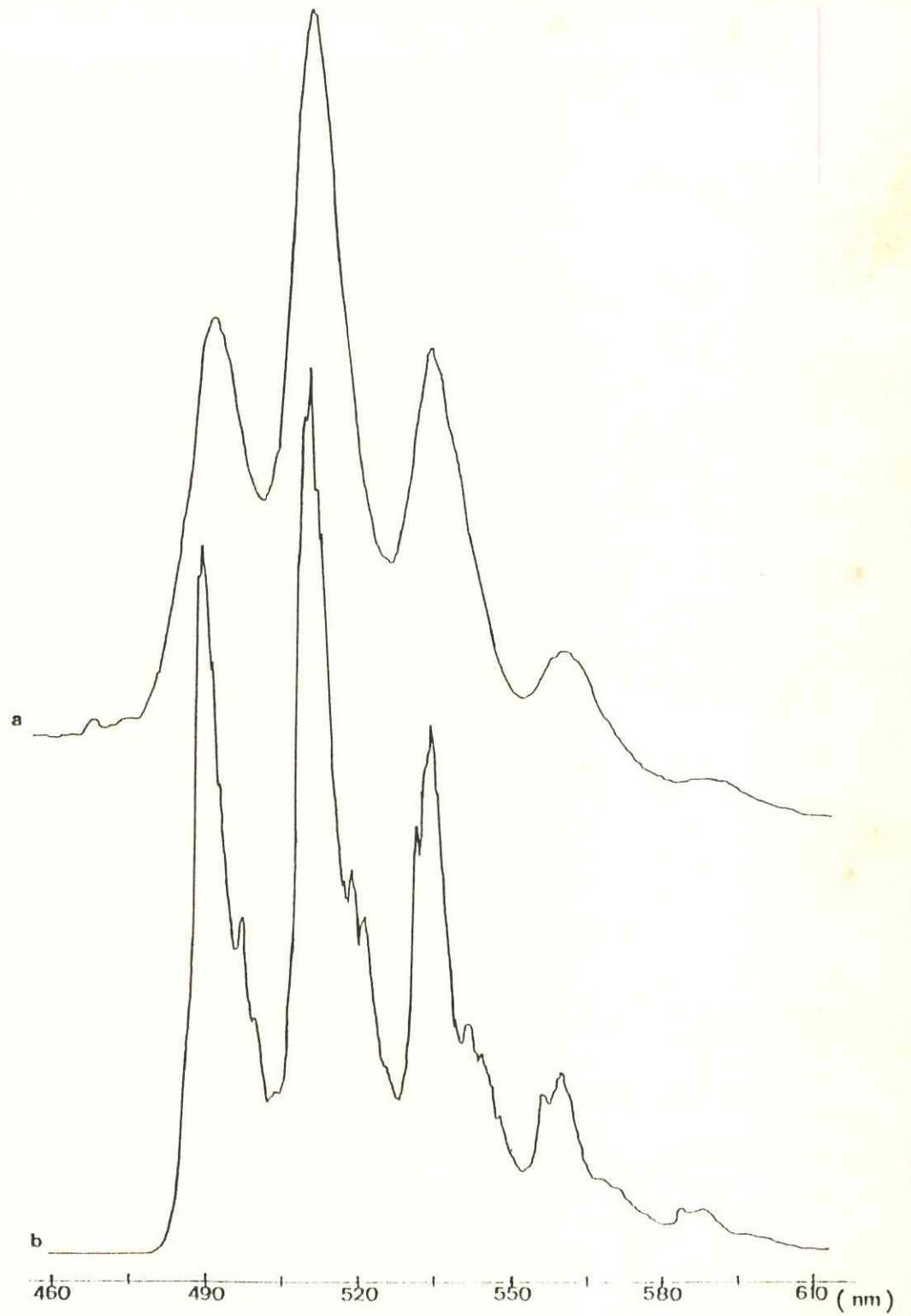


FIGURA 21 - espectros de fluorescência do  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{BESE}$ .  
(a) temperatura ambiente.  
(b) 77 K.

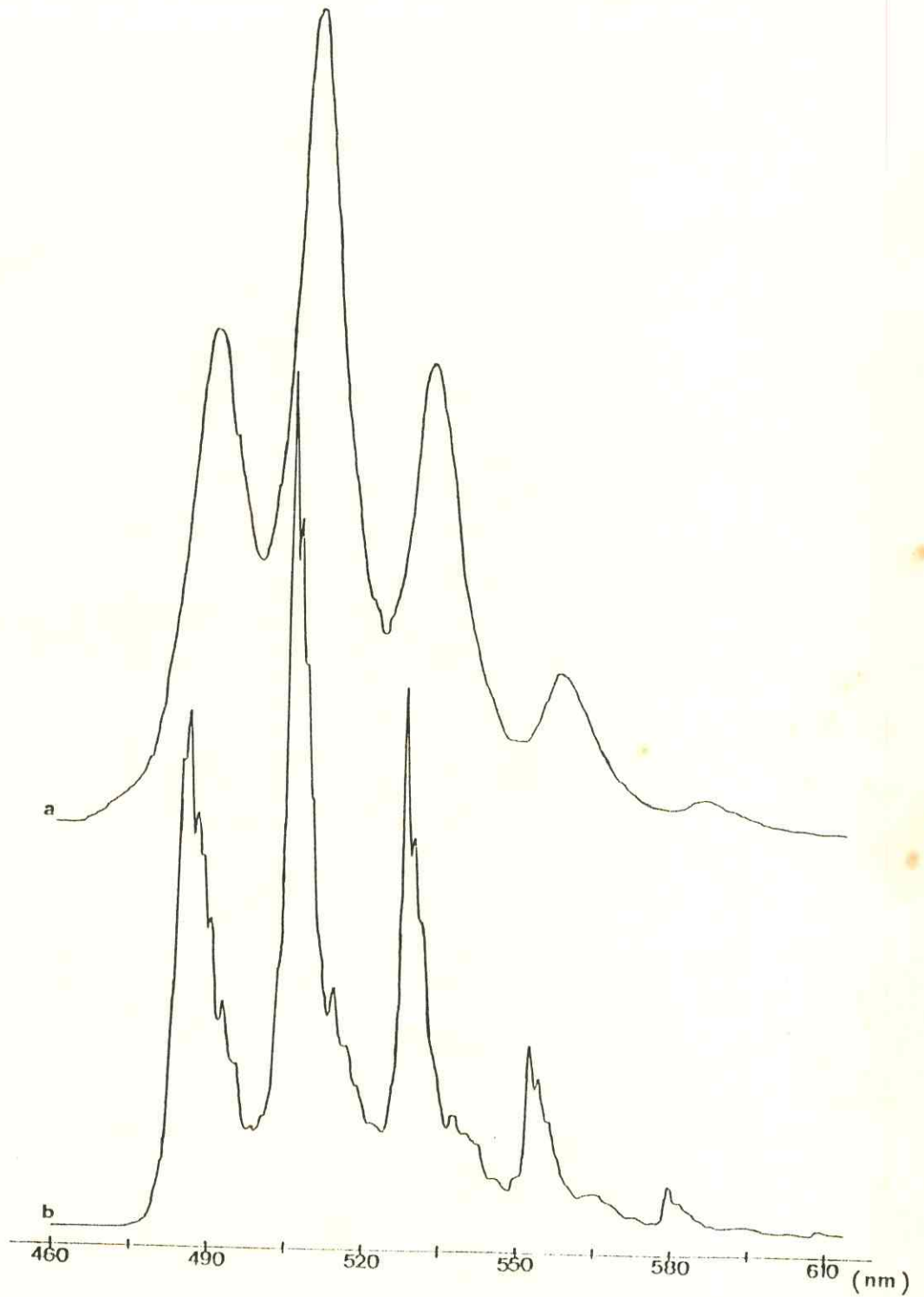


FIGURA 22 - Espectros de fluorescência do  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{BPSE}$ .  
(a) temperatura ambiente.  
(b) 77 K.

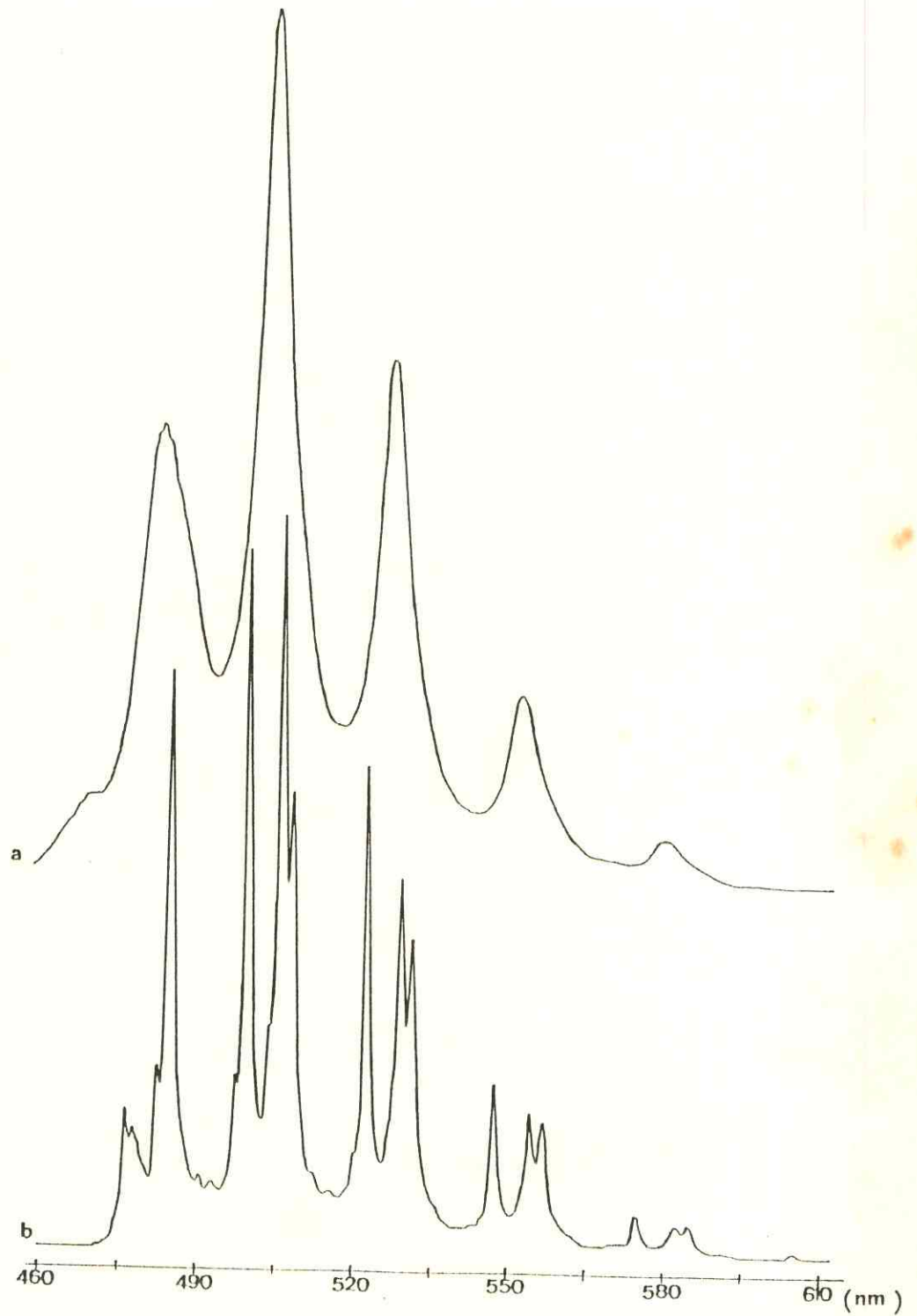


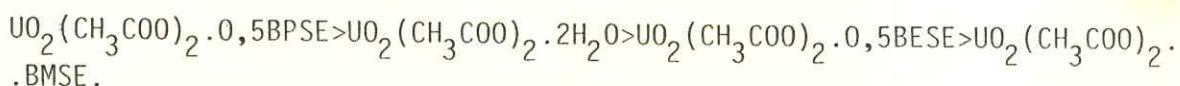
FIGURA 23 - Espectros de fluorescência do  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

(a) temperatura ambiente.  
(b) 77 K.

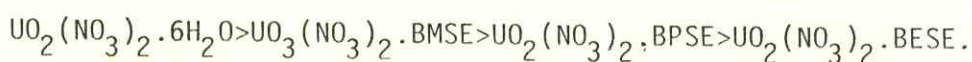
À temperatura ambiente o espectro de luminescência do acetato de uranila dihidratado e dos respectivos derivados complexos, bem como do sal e dos derivados do nitrato de uranila hexahidratado apresentam-se muito semelhantes, com 3 bandas fortes em aproximadamente 490nm, 510nm e 533nm, uma banda de média intensidade próxima de 555nm e uma outra fraca ao redor de 586nm. As bandas nos espectros obtidos na temperatura do nitrogênio líquido apresentam-se desdobradas.

A banda de maior intensidade, encontrada em todos os compostos estudados em torno de 510nm ( $19.607\text{cm}^{-1}$ ) está relacionada, segundo FLINT e TANNER<sup>131</sup>, com a transição  $E_g \rightarrow A_{1g}$ . Para os autores, pode-se supor ainda que a mesma derive de uma contribuição de caráter de dipolo elétrico, por existência de um ambiente não centro simétrico ao redor do íon uranila.

Fazendo uma análise geral dos espectros de luminescência para os compostos derivados do acetato de uranila dihidratado e do nitrato de uranila hexahidratado, verifica-se que o efeito do campo cristalino atua diferentemente nos derivados desses sais. Assim, para os compostos com acetato de uranila o efeito do campo cristalino segue a ordem:



Já para os derivados do nitrato de uranila a ordem é:



Das informações obtidas dos espectros na região do infravermelho, observa-se que o íon uranila apresenta estiramento simétrico, assimétrico e deformação. Em todos os compostos derivados do acetato de uranila foi observada a banda de fraca intensidade correspondente ao estiramento simétrico (ver TABELA 15). Nos respectivos espectros de fluorescência foram observadas estruturas vibrônicas. Considerando como exemplos os compostos  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5 \text{BESE}$ ,

as respectivas vibrações de estiramento  $\nu_1$  são registradas em  $843\text{cm}^{-1}$  e  $834\text{cm}^{-1}$ , enquanto os termos de progressão das estruturas vibrônicas têm praticamente estes mesmos valores:  $855\text{cm}^{-1}$  e  $843\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Comportamento similar é observado para os derivados dos ligantes BMSE e BPSE.

Para o  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , estudos<sup>19</sup> indicam o estiramento simétrico,  $\nu_1$ , em torno de  $870\text{cm}^{-1}$ , enquanto a separação entre as bandas no espectro de luminescência corresponde a  $872\text{cm}^{-1}$ . Para o complexo desse sal com BESE, não foi identificado o estiramento simétrico do íon uranila. Mesmo assim, semelhantes estruturas vibrônicas foram observadas com termo de progressão  $843\text{cm}^{-1}$ . Idêntico comportamento foi apresentado pelos demais derivados do nitrato de uranila hexahidratado. Esses dados apresentam-se concordantes com alguns trabalhos registrados na literatura<sup>130,132</sup> sobre a análise da luminescência dos compostos de uranila.

A 77K (temperatura do  $\text{N}_2$  líquido) os espectros de fluorescência de todos os compostos estudados apresentam uma característica muito singular: os espectros consistem de uma série de "grupos" de estruturas muito semelhantes, os quais são formados de bandas muito finas (linhas), parecendo cada um deles ser uma simples repetição dos outros. Quatro ou cinco grupos são observados facilmente. Cada um dos componentes é desdobrado em múltiplas bandas finas, sendo, no caso do  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{BESE}$ , observados cerca de 16 vibrônicos entre  $17.053$  e  $20.504\text{cm}^{-1}$ . Para o  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{BESE}$  são também observados 16 vibrônicos entre  $17.001$  e  $20.392\text{cm}^{-1}$ . Para os demais compostos estudados verifica-se semelhante comportamento, observando-se de 12 a 20 vibrônicos, como podemos comprovar pelas TABELAS 18 e 19. Esses vibrônicos são interpretados como desdobramentos do estado excitado<sup>132</sup> ou como acoplamentos com os modos internos de estiramento do íon uranila<sup>129</sup>.

A quase inexistência de bibliografia que trate da interpretação de dados de fluorescência do íon uranila, dá uma idéia da dificuldade no seu estudo, não favorecendo uma análise mais detalhada.

4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SAYTZEFF, A. - Ann. Chem. Pharm., 144, 1867.
- 2 - PICKARD, R.H. e KENYON, J. - J. Chem. Soc. London, 91, 896, 1907.
- 3 - HOFMANN, K.A. e OTT, K. - Ber. Deut. Chem. Ges., 40, 4930, 1907.
- 4 - BACKER, H.J. e KEUNING, K.J. - Rec. Trav. Chem., 52, 499, 1933.
- 5 - DU PREEZ, J.G.H.; STEYN, W.J.A. e BASSON, A.J. - J. South Afric. Chem. Inst., 21, 8-16, 1968.
- 6 - MADAN, S.K.; HULL, C.M. e HERMAN, L.J. - Inorg. Chem., 7, 491-495, 1968.
- 7 - MUSGRAVE, T.R. e KENT, G.D. - J. Coord. Chem., 2, 23-29, 1972.
- 8 - ZIPP, A.P. e MADAN, S.K. - Inorg. Chim. Acta, 22, 49-53, 1977.
- 9 - HOLANDA, J.A.P. - Observações sobre a Coordenação de Íons Lantanídeos (III) com 1,2-bis(metilsulfínil)etano. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1978.
- 10 - ZIPP, A.P. e ZIPP, S.G. - J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 395-397, 1979.
- 11 - CATTALINI, L.; MICHELON, G.; PELIZZI, G. e MARANGONI, G. - J. Chem. Soc. Dalton Trans., 96, 96-101, 1979.
- 12 - FILGUEIRAS, C.A.L.; CELSO, C.; COELHO, G.H. e JOHNSON, B.F.G. - Inorg. Nucl. Chem. Lett., 17, 283-285, 1981.
- 13 - FILGUEIRAS, C.A.L.; CELSO, C.; MARQUES, E.V. e JOHNSON, B.F.G. - Inorg. Chim. Acta, 59, 71-74, 1982.
- 14 - FILGUEIRAS, C.A.L. e CELSO, C. - Trans. Met. Chem., 9, 158-160, 1984.
- 15 - FILGUEIRAS, C.A.L. e MARQUES, E.V. - Trans. Met. Chem., 10, 241-243, 1985.

- 16 - ANDRADE, Z.M. - Compostos de Coordenação entre íons Lantanídeos (III) e o Ligante 1,2-bis(propilsulfinil)etano. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 1984.
- 17 - HOLANDA, J.A.P.; ANDRADE, Z.M.; ALMEIDA, M.M.B.; CHAVES, J.T.V. e HOLANDA, M.I.D. - Anais do X Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo-ACIESP, São Paulo (Brasil), vol. 1, 109-130, 1986.
- 18 - ANDRADE, Z.M. e HOLANDA, J.A.P. - Quím. Nova, 9, 283-285, 1986.
- 19 - SÁ, E.B.P. - Compostos de Coordenação entre o Nitrato de Dioxourânio(VI) e  $\gamma$ -dissulfóxidos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 1986.
- 20 - SÁ, E.B.P.; MELO, S.M. e HOLANDA, J.A.P. - Anais do I Congresso Iberoamericano de Química Inorgânica, Jalapa (México), 146-149, 1987.
- 21 - SÁ, E.B.P.; HOLANDA, M.I.D. e HOLANDA, J.A.P. - Inorg. Chim. Acta, 139, 159-160, 1987.
- 22 - HOLANDA, J.A.P. e CHAVES, J.T.V. - Ciência e Cultura, 40, 444, 1988. Suplemento.
- 23 - CHAVES, J.T.V. - Complexos Envolvendo Nitrato de Tório(IV) Tetra hidratado e Dissulfóxidos 1,2-bis(alquilsulfinil)etano. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 1989.
- 24 - OSÓRIO, V.K.L.; GAMBARELLA, M.T.P. e SANTOS, R.M.A. - Simpósio Nacional de Química Inorgânica(IV), Rio de Janeiro (Brasil), Livro de Resumos, 15-16, 1988.
- 25 - HUANG, Z.; ZHENG, R.; WANG, J. e ZHANG, Z. - Wuji Huaxue, 2(1), 54, 1986; C.A. 107:50767d.
- 26 - HUANG, Z. e ZHANG, Z. - Wuji Huaxue, 2(2), 64, 1986; C.A. 107:50766c.
- 27 - ZHANG, K. e XUE, Q. - Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 8(3), 204, 1987m; C.A. 107:14638h.
- 28 - HARRISON, P.W.B.; KENYON, J. e PHILLIPS, H. - J. Chem. Soc., 2079, 1926.
- 29 - BELL, E.V. e BENNETT, G.M. - J. Chem. Soc., 1798, 1927.

- 30 - BELL, E.V. e BENNETT, G.M. - J. Chem. Soc., 3189, 1928.
- 31 - BELL, E.V. e BENNETT, G.M. - J. Chem. Soc., 1, 1930.
- 32 - BENNETT, G.M. e STATHAM, F.S. - J. Chem. Soc., 1684, 1931.
- 33 - BAW, H.; BENNETT, G.M. e DEARNS, P. - J. Chem. Soc., 680, 1934.
- 34 - OSÓRIO, V.K.L. e VANIN, J.A. - Quím. Nova, 6, 90-103, 1983.
- 35 - FARINA, G.; MONTANARI, F. e NEGRINI, A. - Gazz. Chim. Ital., 89, 1548-1563, 1959.
- 36 - CINQUINI, M.; COLONNA, S. e TADDEI, F. - Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 27, 231, 1969.
- 37 - CINQUINI, M. e COLONNA, S. - J. Sulfur Chem., 8, 603, 1976.
- 38 - NIEUWENHUYSE, H. e LOUW, R. - J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 839, 1973.
- 39 - HULL, C.M. e BARGAR, T.W. - J. Org. Chem., 40, 3152-3154, 1975.
- 40 - GREENWOOD, N.N. e EARNSHAW, A. - Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- 41 - AHRLAND, S.; BAGNALL, K.W.; BROWN, D. et alii - The Chemistry of the Actinides, 2nd., Pergamon Press, Oxford, 1975.
- 42 - COTTON, F.A. e WILKINSON, G. - Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed., Wiley-Interscience, New York, 1980.
- 43 - HANDBOOK of Chemistry and Physics, 67th ed., CRC-Press, 1986-1987.
- 44 - ENCICLOPÉDIA Delta Universal, vol. 14, 7820-7824, Editora Delta S.A., Rio de Janeiro, 1982.
- 45 - RABINOWITCH, E. e BELFORD, R.L. - Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds, MacMillan, New York, 1964.
- 46 - TABUSHI, I. e KOBUE, Y. - Israel J. Chem., 25, 217-227, 1985.
- 47 - HOEKSTRA, H.R. - Argonne National Laboratory, Argonne-Illinois (U.S.A.).

- 48 - CATTALINI, L.; CROATTO, U.; DEGETTO, S. e TONDELLO, E. - Inorg. Chim. Acta, Revs., 5, 19-43, 1971.
- 49 - PEARSON, R.G. - J. Amer. Chem. Soc., 85, 3533-3539, 1963.
- 50 - KATZ, J.J. e SEABORG, G.T. - The Chemistry of the Actinide Elements, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.
- 51 - MIYAKE, C. e NÜRNBERG, H.W. - J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2411-2429, 1967.
- 52 - KRAMER, G.M.; DINES, M.B.; KALDOR, A.; HALL, R. e McCLURE, D. - Inorg. Chem., 20, 1421-1426, 1981.
- 53 - CASELLATO, U.; VIGATO, P.A. e VIDALI, M. - Coord. Chem. Rev., 26, 85-159, 1978.
- 54 - NAKAMOTO, K. - Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 55 - BAGNALL, K.W. - The actinide Elements, 184-189, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1972.
- 56 - MENTZEN, B. e GIORGIO, G. - J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1509-1516, 1970.
- 57 - HOWATSON, J.; GREV, D.M. e MOROSIN, B. - J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1933-1935, 1975.
- 58 - DUVAL, C. - Anal. Chim. Acta, 20, 263-267, 1959.
- 59 - CLOUGH, P.S.; DOLLIMORE, D. e GRUNDY, P. - J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 361, 1969.
- 60 - AGARWAL, R.K. e KUMAR, P. - J. Indian Chem. Soc., 63, 565-567, 1986.
- 61 - SAVANT, V.V. e PATEL, C.C. - J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2319-2327, 1969.
- 62 - PANATTONI, C.; GRAZIANI, R.; BANDOLI, G.; ZARLI, B. e BOMBIERI, G. - Inorg. Chem., 8, 320-325, 1969.
- 63 - CASELLATO, U.; FREGONA, D.; TAMBURINI, S.; VIGATO, P.A. e GRAZIANI, R. - Inorg. Chim. Acta, 110, 41-46, 1985.
- 64 - KESHAVAN, B. e SEETHARAMAPPA, J. - Inorg. Chim. Acta. 138, 135-138, 1987.
- 65 - EL-SAMAHY, A.A.; ABDEL-MAWGOUD, A.M.; ABOU-GHARIB, E.A e ISMAIL, N.M. - Bull. Soc. Chim. France, n° 5-6, I175-I179, 1984.

- 66 - PAOLUCCI, G.; STELLUTO, S. e SITRAN, S. - Inorg. Chim. Acta, 110, 19-23, 1985.
- 67 - EL-HATY, M.T. e ADAM, F.A. - Bull. Soc. Chim. France, nº 9-10, I284-I288, 1984.
- 68 - SRIVASTAVA, K.N.; DAS, S. e LAL, R.A. - Indian J. Chem., 25A, 85-89, 1986.
- 69 - ROY, R.; SAHA, M.C. e ROY, P.S. - Inorg. Chim. Acta, 129, 265-272, 1987.
- 70 - RAJARAM, V.; PAULRAJ, K. e RAMALINGAM, S.K. - Trans. Met. Chem., 8, 335-337, 1983.
- 71 - ADI, M.B. e MURTY, A.S.R. - J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 692-693, 1977.
- 72 - BAGNALL, K.W. - Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 3, cap. 40 (The Actinides), Pergamon Press, New York, 1987.
- 73 - DIEKE, G.H. e DUNCAN, A.B.F. - Spectroscopic Properties of Uranium Compounds, 1st ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1949.
- 74 - COMYNS, A.E. - Chem. Rev., 60, 115-146, 1960.
- 75 - DEY, K.; ROY, A.K.S.; BHASIN, K.K. e VERMA, R.D. - Indian J. Chem., 26A, 230-233, 1987.
- 76 - FURMAN, N.H. - Standard Methods of Chemical Analysis, 6th ed., vol. one, 1178-1190, Robert E. Krieger Pub. Co., New York, 1975.
- 77 - GEARY, W.J. - Coord. Chem. Rev., 7, 81-122, 1971.
- 78 - CILENTO, G. - Chem. Rev., 60, 147, 1960; apud: C.A., 54:9485e, 1960.
- 79 - PRICE, C.C. Chem. & Eng. News, 30, 58, 1964.
- 80 - SZMANT, H.H. - The Sulfur-oxygen Bond, Sulfurin Organic and Inorganic Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1971.
- 81 - COTTON, F.A. e FRANCIS, R. - J. Amer. Chem. Soc., 82, 2986-2991, 1960.
- 82 - COTTON, F.A.; FRANCIS, R. e HORROCKS Jr., W.D. - J. Phys. Chem., 64, 1534-1536, 1960.
- 83 - COLTHUP, N.B.; DALY, L.H. e WIBERLY, S.E. - Introduction Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press Inc., New York, 1964.

- 84 - BELLAMY, L.J. - The Infra-red Spectra of Complex Molecules, 2nd ed., Methuen & Co. Ltd, London, 1966.
- 85 - NAKANISHI, K. - Infrared Absorption Spectroscopy, 2nd ed., Holden-Day, Inc., Oakland, 1977.
- 86 - KAWANO, Y. e OSÓRIO, V.K.L. - J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 701-703, 1977.
- 87 - BALAKRISHNAN, P.V.; PATIL, S.K.; SHARMA, H.D. e VENKATASETTY, H.V. - Can. J. Chem., 43, 2052-2058, 1965.
- 88 - KRISHNAMURTHY, V.N. e SOUNDARARAJAN, S. - J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 517-521, 1967.
- 89 - ZULU, M.M. e MADAN, S.K. - Inorg. Chim. Acta, 143, 101-107, 1988.
- 90 - PATIL, S.A. e KULKARNI, V.H. - Inorg. Chim. Acta, 95, 195-199, 1984.
- 91 - DESHPANDE, S.G.; JAIN, S.C.; AHUJA, H.S. e RAO, G.S. - Indian J. Chem., 24A, 705-707, 1985.
- 92 - CONN, G.K.T. e WU, C.K. - Trans. Faraday Soc., 34, 1483-1492, 1938.
- 93 - BULLOCK, J.I. - J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2257-2264, 1967.
- 94 - CRANDALL, H.W. - U.S. Atomic Energy Commission Report MDDC - 1294, 1947; apud: ref. 100.
- 95 - LECOMTE, J. e FREYMANN, R. - Bull. Soc. Chim. France, 8, 622-625, 1941.
- 96 - SATYANARAYANA, B.S. - Proc. Indian Acad. Sci., A15, 414-416, 1942.
- 97 - SEVCHENKO, A.N. e STEPANOV, B.I. - Zh. Eksperim. Teor. Fiz., 19, 1113-1120, 1949.
- 98 - SUTTON, J. - Nature, 169, 235-236, 1952.
- 99 - JONES, L.H. e PENNEMAN, R.A. - J. Chem. Phys., 21, 542-544, 1953.
- 100 - McGLYNN, S.P. e SMITH, J.K. - J. Mol. Spectroscopy, 6, 164-187, 1961.
- 101 - McGLYNN, S.P.; SMITH, J.K. e NEELY, W.C. - J. Chem. Phys., 35, 105-116, 1961.

- 102 - DAY, J.P. e VENANZI, L.M. - J. Chem. Soc. A, 1363-1367, 1966.
- 103 - VDOVENKO, V.M.; SUGLOBOV, D.N. e KRASILNIKOV, V.A. - Radiokhimiya, 5, 281-288, 1963.
- 104 - AZEEZ, W.I. e ABDULLA, A.I. - Inorg. Chim. Acta, 110, 15-18, 1985.
- 105 - HADJIKOSTAS, C.C.; KATSOULOS, G.A. e SIGALAS, M.P. - Inorg. Chim. Acta, 134, 175-178, 1987.
- 106 - HAIDUC, I. e CURTUI, M. - Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem., 6, 125-132, 1976.
- 107 - AHUJA, I.S. - Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem., 15, 93-107, 1985.
- 108 - LAL, R.A.; DAS, S. e THAPA, R.K. - Inorg. Chim. Acta, 132, 129-136, 1987.
- 109 - CHAUDHURI, M.K. e PURKAYASTHA, R.N.D. - Indian J. Chem., 25A, 1048-1049, 1986.
- 110 - SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. e MORRILL, T.C. - Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 3ª ed., Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1979.
- 111 - ROSS, S.D. - Inorganic Infrared and Raman Spectra, 165-169, McGraw-Hill Book Co. Ltd., New York, 1972.
- 112 - CATTERICK, J. e THORNTON, P. - Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem., 20, 337, 1977.
- 113 - DEACON, G.B. e PHILLIPS, R.J. - Coord. Chem. Rev., 33, 227-250, 1980.
- 114 - SIEVERS, R.E. e BAILAR Jr., J.C. - Inorg. Chem., 1, 174, 1962.
- 115 - VIDALI, M.; VIGATO, P.A. e CASELLATO, U. - J. Inorg:Nucl. Chem., 37, 955-961, 1975.
- 116 - BHASIN, K.K.; JINDAL, S.; SINGH, S. e VERMA, R.D. - Synth. React. Inorg. Met. - Org. Chem., 15, 733-744, 1985.
- 117 - JOHNSON, G.J.G. e WALTON, R.A. - Spectrochim. Acta, 22, 1853, 1966.
- 118 - BERNEY, C.V. e WEBER, J.H. - Inorg. Chem., 7, 283-287, 1968.
- 119 - SZABADVÁRY, F. e BREZÁGH-GERE, É. - J. Thermal Anal., 15, 389, 1979.

- 120 - WILLARD, H.H.; MERRITT Jr., L.L. e DEAN, J.A. - Análise Instrumental, 4ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1965.
- 121 - HONDA, K. - Sci. Repts. Tohoku Univ., 4, 97, 1915:C.A., 9:2610, 1915.
- 122 - DUVAL, C. - Anal. Chem., 23, 1271, 1951.
- 123 - COATS, A.W. e REDFERN, J.P. - Analyst, 88, 906-924, 1963.
- 124 - ABATE, L.; CHISARI, A.; MAGGIORE, R. e SIRACUSA, G. - J. Thermal Anal., 27, 139-150, 1983.
- 125 - KEATTCH, C.J. e DOLLIMORE, D. - An Introduction to Thermogravimetry, 2nd ed., Heyden & Son Ltd., London, 1975.
- 126 - BUTTRESS, G.D. e HUGHES, M.A. - J. Chem. Soc. A, 1272, 1968.
- 127 - BUTTRESS, G.D. e HUGHES, M.A. - J. Chem. Soc. A, 1985, 1968.
- 128 - BLASSE, G.; BLEIJENBERG, K.C. e KROL, D.M. - J. Luminescence, 18/19, 57-62, 1979.
- 129 - SMIT, W.M.A. e BLASSE, G. - J. Luminescence, 29, 367-380, 1984.
- 130 - BRITTAİN, H.G.; TSAO, L. e PERRY, D.L. - J. Luminescence, 29, 285-294, 1984.
- 131 - FLINT, C.D. e TANNER, P.A. - J. Luminescence, 18/19, 69-72, 1979.
- 132 - BURROWS, H.D.; FORMOSINHO, S.J. e MIGUEL, M.G. - Inorg. Chim. Acta, 139, 301-302, 1987.
- 133 - GOLOVINA, A.P.; RUNOV, V.K. e ZOROV, N.B. - Structure and Bonding, 47, 54-119, 1981.
- 134 - VOLODKO, L.V.; KOMYAK, A.I.; SLEPTSOV, L.E. - Opt. i Spectr., 23, 730, 1967; apud: ref. 133.
- 135 - JØRGENSEN, C.K. e REISFELD, R. - Chem. Phys. Lett., 35, 441-443, 1975.
- 136 - BELL, J.T. e BIGGERS, R.E. - J. Mol. Spectr., 25, 312, 1968, apud: ref. 133.
- 137 - LIEBLICH-SOFER, N.; REISFELD, R. e JØRGENSEN, C.K. - Inorg. Chim. Acta, 30, 259-265, 1978.