

## SÍNTESE E ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE UMA SÉRIE DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE Eu(III) COM FOSFINÓXIDOS

João Batista MARQUES NOVO\*  
Elizabeth BERWERTH STUCCHI\*  
José MARQUES LUIZ\*  
Ana Maria Galindo MASSABNI\*

*RESUMO:* É descrita a síntese de uma série de compostos de coordenação com a fórmula geral  $\text{EuX}_3\text{AL}_n$ , X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> e L = tipo, bfpo, dbfpo, tb<sub>2</sub>po e hmpa (trifenil-, benzilidifenil-, dibenzilfenil-, tribenzilfosfinóxido e hexametilfosforamida, respectivamente). A caracterização foi feita através da determinação do ponto de fusão, das análises quantitativas de Eu, C, H e N e do estudo dos espectros vibracionais na região do infravermelho.

*UNITERMOS:* Complexos; európio; espectroscopia vibracional; fosfinóxidos.

## INTRODUÇÃO

Nos estudos envolvendo compostos de coordenação da série lantanídica, por muito tempo se deu maior ênfase a investigações sistemáticas envolvendo a síntese e algumas propriedades espectroscópicas destes compostos<sup>1,2</sup>. No caso de compostos contendo Eu(III), torna-se interessante estudar também as características luminescentes, pois estas fornecem informações adicionais àquelas obtidas através de outros métodos espectroscópicos. Este trabalho tem por objetivo relatar a síntese de uma série de compostos de coordenação de Eu(III) e o estudo comparativo dos seus espectros vibracionais dando-se ênfase aos aspectos estruturais que poderão auxiliar a interpretação

\* Departamento de Química Geral e Inorgânica - Instituto de Química - UNESP - 14800 - Araraquara - SP - Brasil.

das correlações observadas entre as características coordenantes dos ligantes e ânions e as propriedades luminescentes desses compostos no estado sólido. Foram preparados e caracterizados os complexos  $\text{EuX}_3 \cdot 4\text{L}$ , onde  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{L} =$  trifenilfosfinóxido (tfpo), benzildifenilfosfinóxido (bdfpo), dibenzilfenilfosfinóxido (dbfpo), tribenzilfosfinóxido ( $\text{tb}_2\text{po}$ ) e hexametilfosforamida (hmpa). Alguns destes compostos, ou análogos, já estão descritos na literatura<sup>3,4,5</sup> mas foram preparados e seus espectros vibracionais foram reestudados neste trabalho, a fim de melhor atingir os objetivos mencionados.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os ligantes bdfpo, dbfpo e  $\text{tb}_2\text{po}$  foram preparados pelo método de Grignard, através da reação de cloreto de benzila com clorodifenilfosfina, diclorofenilfosfina e tribrometo de fósforo, com posterior oxidação para a obtenção de bdfpo, dbfpo e  $\text{tb}_2\text{po}$ , respectivamente. As sínteses destes ligantes foram conduzidas de acordo com os procedimentos descritos<sup>4,6,7</sup>. Utilizou-se ainda os produtos p.a. tfpo e hmpa da Aldrich Chemical Company, Inc.

Soluções aquosas de sais de  $\text{Eu(III)}$  foram preparadas adicionando-se uma quantidade estequiométrica de soluções diluídas dos ácidos clorídrico (Carlo Erba), bromídrico (Carlo Erba) ou perclórico (Merck) ao óxido de európio(III) (99,99%, Aldrich Chem. Co.) previamente calcinado a  $900^\circ\text{C}$  por uma hora. O pH da solução foi ajustado entre 4,5 e 5,0 por evaporação dos ácidos voláteis, ou adicionando-se excesso de óxido no caso dos percloratos.

Os solventes anídro etanol, n-propanol, benzeno, clorofórmio e acetônitrila (Merck) foram mantidos com peneira molecular.

Os compostos de coordenação foram precipitados através da mistura das soluções alcoólicas do sal e do ligante na proporção M:L = 1:4,2 usando-se 2,2-dimetoxipropano como agente desidratante. Os sólidos obtidos foram então lavados com etanol anidro e secos em pistola de Abderhalden contendo  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  sob vácuo e aquecida com vapor de etanol por aproximadamente duas horas.

A fórmula mínima dos compostos foi obtida através da análise complexométrica de  $\text{Eu(III)}$  com EDTA<sup>8</sup> e de análises elementares de C, H e N com o microanalisador automático Perkin-Elmer modelo 240.

O intervalo de fusão dos compostos foi obtido em um aparelho FP2 da Mettler acoplado a um microscópio, no qual é possível atingir até  $300^\circ\text{C}$ .

Os espectros vibracionais na região de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$  foram obtidos no espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 567, utilizando-se suspensões dos compostos em nujol, colocadas entre janelas de KBr. Os espectros vibracionais na região de 650 a  $200\text{ cm}^{-1}$  foram obtidos no espectrofotômetro Zeiss Jena Specord M80, utilizando-se suspensões dos compostos em nujol, colocadas entre janelas de polietileno.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido ao fato de se pretender correlacionar as variações das propriedades luminescentes com as características coordenantes de ligantes e ânions, foram feitas tentativas de síntese visando a obtenção de uma série de complexos contendo proporção molar M:L = 1:4. Entretanto, dificuldades experimentais encontradas durante as sínteses de alguns complexos impediram a preparação da série completa, ou seja, frequentemente observou-se a precipitação de complexos com razão molar M:L maior que 1:4 e impurificados com excesso de ligante. Particularmente, o isolamento do composto  $\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{dbfpo}$  só foi possível através da decantação de uma fase oleosa obtida por resfriamento e posterior secagem em dessecador sob vácuo, resultando um material vítreo que com adição e evaporação rápida de acetona resultou em um pó. No caso da preparação de alguns complexos contendo brometo, observou-se ainda o amarelecimento da solução e a conseqüente precipitação de produtos amarelados. Visando contornar estes problemas, tentou-se modificar o método de síntese, partindo-se de diferentes proporções de ligante, por abaixamento da temperatura da solução e utilizando-se solventes com constantes dielétricas e capacidades coordenantes distintas, como por exemplo n-propanol, benzeno, clorofórmio e acetônitrila. Entretanto, nenhum destes procedimentos foi capaz de originar complexos com a estequiometria e a pureza desejada.

Os resultados das análises dos complexos cujas sínteses foram bem-sucedidas se encontram na Tabela 1, através dos quais foi possível atribuir a fórmula mínima  $\text{EuX}_3 \cdot 4\text{L}$ . Em geral, as porcentagens de Eu, C e N obtidas estão muito próximas dos valores esperados, resultando num erro relativo menor que 2%. Já o erro envolvido na determinação de H é mais elevado, atingindo até 6%, originário provavelmente do baixo teor de H e à ligeira higroscopicidade apresentada pelos complexos.

## Espectros Vibracionais na Região de 4000 a $500\text{ cm}^{-1}$

As frequências vibracionais presentes nos espectros dos ligantes bdfpo, dbfpo e  $\text{tb}_2\text{po}$  (Fig. 1) foram atribuídas a partir de uma análise comparativa das atribuições feitas por DE BOLSTER<sup>9</sup> com outros dados da literatura<sup>10,11,14</sup> e constam da Tabela 2.

TABELA 1 - Resultados analíticos e intervalos de fusão

Compostos	P.F. °C		%Eu		%C		%H	
	obs.	lit.	obtida	calc.	obtida	calc.	obtida	calc.
tfpo*	152-4	155-7	—	—	—	—	—	—
EuCl <sub>3</sub> · 4tfpo	96-7	—	10,9	11,1	61,74	63,05	4,69	4,42
EuBr <sub>3</sub> · 4tfpo**	243-5	239-41	10,2	10,1	57,71	57,46	4,21	4,03
Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 4tfpo	>300	—	9,56	9,72	55,26	55,31	3,91	3,87
bdfpo*	190-1	194-8	—	—	—	—	—	—
EuBr <sub>3</sub> · 4bdfpo	184-5	—	9,90	9,74	57,00	58,43	4,60	4,36
Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 4bdfpo	203-4	—	9,28	9,38	56,78	56,36	4,29	4,23
dbfpo*	175-7	177-8	—	—	—	—	—	—
EuCl <sub>3</sub> · 4dbfpo	91-143	—	9,91	10,2	—	—	—	—
Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 4dbfpo*	201-3	200-4	9,06	9,07	57,51	57,34	4,62	4,57
tbzpo*	215-6	213-7	—	—	—	—	—	—
Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 4tbzpo	175-7	—	8,73	8,77	57,98	58,26	5,07	4,89
Eu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 4hmpa***	273d	—	13,0	13,0	25,57	24,69	6,37	6,22

\* referência 4; \*\* referência 5; \*\*\* % N: obtida = 14,21; calculada = 14,40.

Os espectros vibracionais dos complexos (Figs. 2 e 3) apresentam algumas modificações quando comparados com os respectivos espectros dos ligantes. A principal modificação é o deslocamento da frequência de estiramento da ligação P-O ( $\nu_{P-O}$  aproximadamente 1180  $\text{cm}^{-1}$ ) para regiões de menor energia nos espectros dos complexos. Observa-se um  $\Delta\nu$  de aproximadamente 50  $\text{cm}^{-1}$  para os complexos contendo os ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ . Este tipo de deslocamento foi explicado por COTTON *et alii*<sup>15</sup> e COUSINS & HART<sup>16</sup> como sendo devido principalmente ao decréscimo da ordem da ligação  $\text{p}\pi\text{-d}\pi$  entre o oxigênio e fósforo, quando o oxigênio do grupo fosforila se coordena ao íon metálico. Outra modificação que se observa é quanto à presença de frequências vibracionais características do grupo  $\text{ClO}_4^-$  nas regiões de 1100, 920, 630 e 460  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros dos complexos contendo este ânion. O desdobramento da banda característica deste grupo em aproximadamente 630  $\text{cm}^{-1}$  (Tabela 3) indica um abaixamento de simetria tetraédrica do ânion que pode ser devido à coordenação ou a outros efeitos presentes na molécula, tais como impedimento estérico, interação de dipolos, como observado por HEZEL & ROSS<sup>17</sup>. Entretanto, SCHOLER & MERBACH<sup>3</sup> e SINHA & BARTECKI<sup>18</sup> sugeriram a presença de grupos perclorato bidentados no complexo  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{hmpa}$ , através do estudo de espectros IV e Raman obtidos em melhores condições de resolução. Portanto, o desdobramento desta banda no espectro da série de complexos contendo perclorato parece evidenciar a coordenação deste ânion, mesmo porque complexos contendo perclorato (III) com número de coordenação 4 não são comuns<sup>1,2,20</sup>.

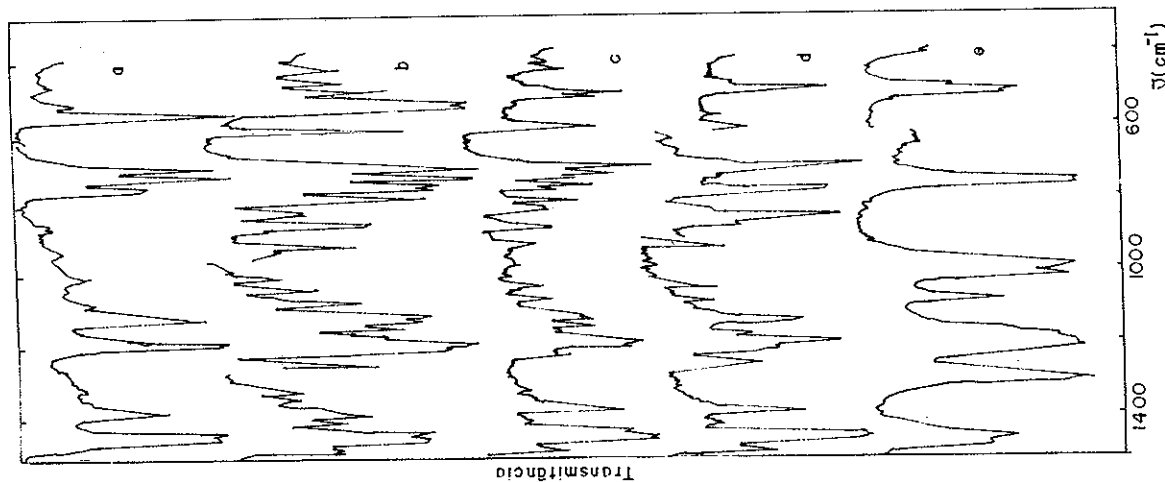


FIG. 1 - Espectros vibracionais dos ligantes  
a) tfpo b) bdfpo c) dbfpo d) tbzpo e) hmpa (filme líquido)

TABELA 2 - Atribuição das frequências vibracionais para os ligantes

hmpa 1295vs	Número de onda, $\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )				Atribuição
	tfpo	bdfpo	dbfpo	tbzpo	
1250-1150vs					rock CH <sub>3</sub>
		1195sh	1200sh	1200sh	estiramento P-O,
	1185vs	1180vs	1185vs	1185vs	rock CH <sub>3</sub> ,
	1120vs	1140s	1155m	1155m	estiramento C-N
	1100sh	1120s	1140m-s	1125s	def. C-H no plano
		1105s	1120m-s		estiramento P-O
1065s	1070w	1070m	1070m-w	1070w	def. C-H no plano
	1030vw	1030m-w	1030m-w		
	1000w	1000w	1000vw		estiramento C-H
980vs					def. anel no plano
		910m	915m-w	915m-w	estiramento P-N
	865w	855m	865m-w		
	850w	820w	820m-w	845vs	def. CH fora do plano
	780s	795-m			
	758m	760s	765m	770vs	
750vs*	750m	750s	755s		*estiramento P-N
			730m		
	725vs	725vs	715s		def. anel no plano
	700vs	695vs	700vs	705vs	def. anel fora do plano

s = forte; m = média; w = fraca; v = muito; sh = ombro.

TABELA 3 - Atribuição das bandas de perclorato na região de 630 cm<sup>-1</sup> para os complexos Eu(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 4L

L	V <sub>3</sub> (C <sub>3v</sub> )	V <sub>4</sub> (T <sub>d</sub> )	V <sub>5</sub> (C <sub>3v</sub> )
tfpo*	≈ 618	≈ 630	≈ 650
bdfpo	614	626	648
dbfpo	614	626	649
tbzpo	615	627	647
hmpa*	≈ 620	≈ 630	≈ 650

\*Valores aproximados obtidos com o espectrofotômetro Perkin-Elmer 567 (os demais foram obtidos com o espectrofotômetro Zeiss Jena Specord M80).

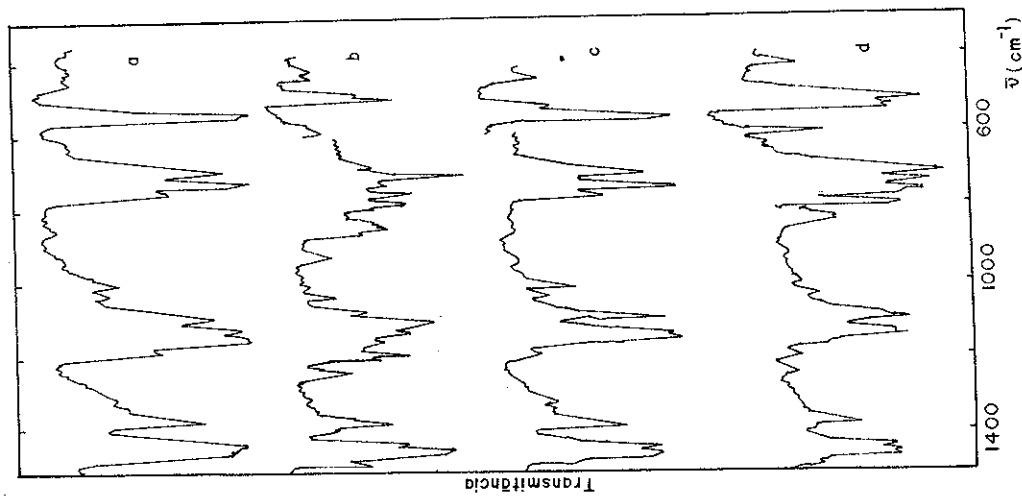


FIG. 2 - Espectros vibracionais dos complexos

- a) EuCl<sub>3</sub> · 4tfpo  
 b) EuCl<sub>3</sub> · 4dbfpo  
 c) EuBr<sub>3</sub> · 4tfpo  
 d) EuBr<sub>3</sub> · 4dbfpo

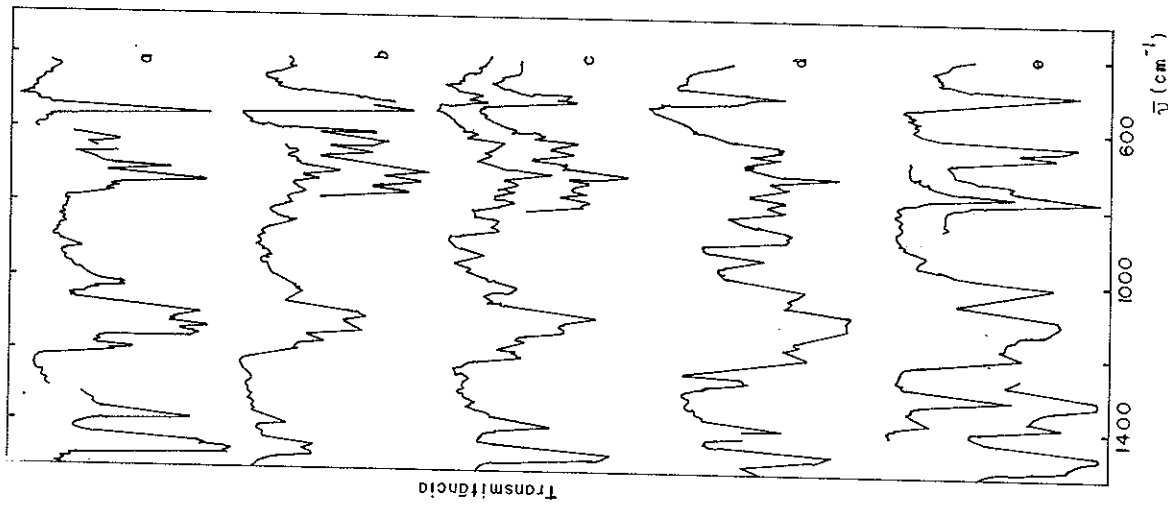


FIG. 3 - Espectros vibracionais dos complexos  
 a)  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{tfpo}$   
 b)  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bdfpo}$   
 c)  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{dbfpo}$   
 d)  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{tb}_2\text{po}$   
 e)  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{hmpa}$

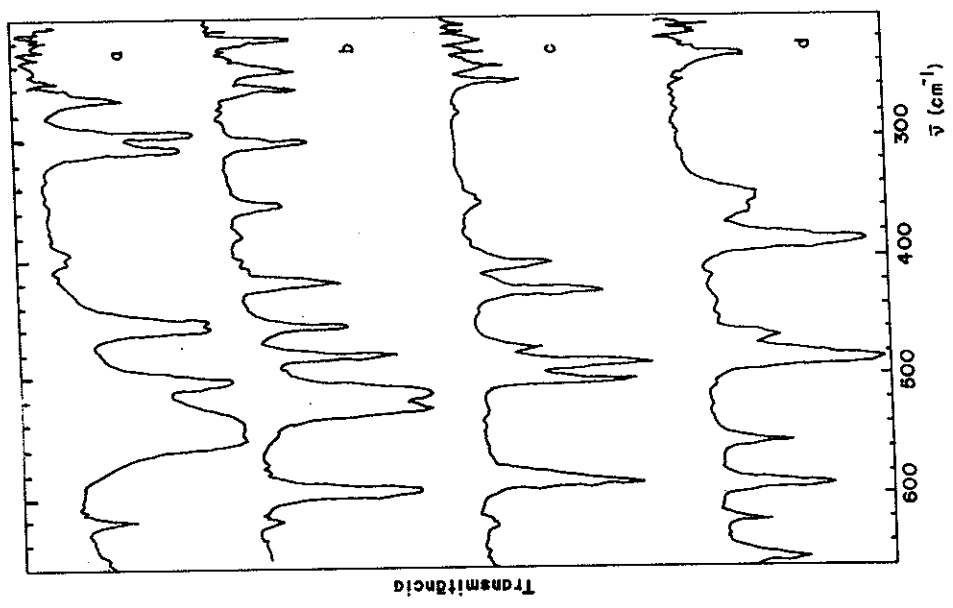


FIG. 4 - Espectros vibracionais dos ligantes  
 a)  $\text{tfpo}$   
 b)  $\text{bdfpo}$   
 c)  $\text{dbfpo}$   
 d)  $\text{tb}_2\text{po}$

É importante citar ainda que nenhum dos espectros vibracionais dos ligantes e complexos estudados, exceto  $\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , apresentou bandas de absorção próxima a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  provenientes da vibração de estiramento da ligação O-H, o que evidencia a ausência de moléculas de água nestes compostos.

#### Espectros Vibracionais na Região de 600 a $200 \text{ cm}^{-1}$

A atribuição das bandas do espectro vibracional dos ligantes (Fig. 4 e Tabela 4) é muito dificultada pois nesta região ocorrem tanto desdobramentos como deslocamentos das frequências vibracionais. Além disto, há na literatura muita controvérsia sobre estas atribuições. O duplete que se observa no espectro vibracional do tipo em aproximadamente  $545 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuído por DE BOLSTER<sup>9</sup> como originário de vibrações envolvendo a ligação P-C, enquanto que MILICÉV<sup>19</sup> o atribuiu a modos de deformação fora do plano do anel benzênico, sensíveis à massa do substituinte no anel. Esta última atribuição parece estar coerente com o fato de se observar nos demais espectros dos ligantes desdobramentos e deslocamentos para regiões de menor energia à medida que se substitui O=P- por O=P- $\text{CH}_2$ - no anel benzênico.

TABELA 4 - Atribuição das frequências vibracionais para os ligantes

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição		
	bdfpo	dbfpo	tb <sub>2</sub> po
619 m	619 vw	621 vw	621 m
	591 vs	584 vs	590 s
			554 m
545 vs	524 vs	501 vs	488 vs
	512 vs	487 vs	484 vs
	478 s	474 m	465 m
457 s	454 m	425 s	
452 s	418 m	402 m	387 vs
306 s	354 w	354 vw	363 sh
294 s	302 m		348 m
266 m			
250 vw	258 m	253 m	254 vw

s = forte; m = média; w = fraca; v = muito; sh = ombro;  
R = radical fenil e/ou benzil.

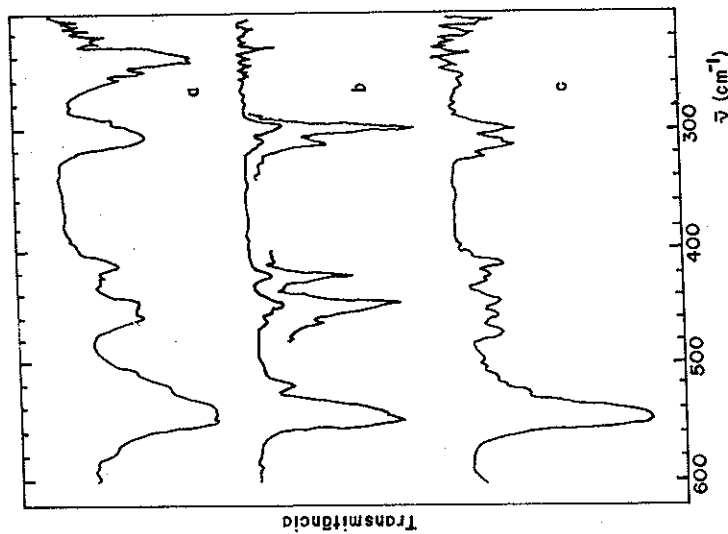


FIG. 5 - Espectros vibracionais dos complexos

- a)  $\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
b)  $\text{EuBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
c)  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

A atribuição das bandas presentes nos espectros vibracionais dos complexos (Figs. 5 e 6 e Tabela 5) foi efetuada através da comparação com os espectros dos respectivos ligantes não coordenados. A maior parte das bandas presentes nestes espectros provém de vibrações dos ligantes e do grupo perclorato, cujas atribuições já foram discutidas. As demais bandas podem ser atribuídas às vibrações das ligações metal-ligante e metal-ânion. É o caso, por exemplo, da banda situada em  $240 \text{ cm}^{-1}$  no espectro do complexo  $\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  que, devido à intensidade relativa observada, pode ser atribuída com certa segurança à vibração de estiramento Eu-Cl coincidindo, portanto, com a atribuição sugerida por NASCIMENTO<sup>21</sup> para compostos do tipo  $[\text{LnCl}(\text{hmpa})_3]$ . Assim, devido à maior massa do íon  $\text{Br}^-$ , comparada com a do  $\text{Cl}^-$ , seria de se esperar que a vibração de estiramento Eu-Br do complexo  $\text{Eu-Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se situasse em regiões abaixo de  $240 \text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, não se conseguiu localizar nenhuma banda na região de  $240$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$  no espectro deste complexo, o que parece indicar que tal vibração se localize abaixo de

200  $\text{cm}^{-1}$  ou então que a banda de absorção correspondente tenha sido mascarada pelo ruído existente na região de 240 a 200  $\text{cm}^{-1}$ . Também se poderia pensar na inexistência da ligação coordenada Eu-Br no complexo, entretanto isto parece improvável, visto que muitos complexos análogos no estado sólido contendo ânions mais volumosos<sup>3, 22</sup> que o  $\text{Br}^-$ , tais como  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  mostram evidências da coordenação do ânion ao íon metálico; além disso, complexos de íons lantanídeos com número de coordenação 4 não são comuns, como citado acima.

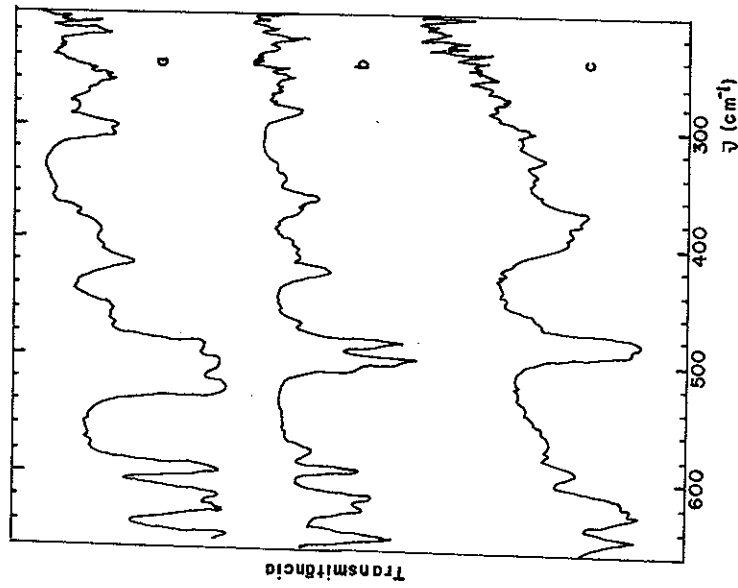


FIG. 6 - Espectros vibracionais dos complexos

- a)  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{bdfpo}$   
 b)  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{dbfpo}$   
 c)  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{tb}_2\text{po}$

TABELA 5 - Atribuições das frequências vibracionais para os complexos

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Eu( $\text{ClO}_4$ ) <sub>3</sub> · 4L		Atribuição		
EuX <sub>3</sub> · 4tfpo		bdfpo	ib <sub>2</sub> po			
Br	Cl	$\text{ClO}_4$				
		648s	649s	647m	$\nu_5(\text{ClO}_4)$ , sim. $\text{C}_{3v}$	
		626s	626m	627m	$\nu_4(\text{ClO}_4)$ , sim. $\text{T}_d$	
		623sh		621m	def. anel benz. no plano	
		614s	614m	615m	$\nu_3(\text{ClO}_4)$ , sim. $\text{C}_{3v}$	
		592s	592m	592m	def. anel benz. fora do plano	
			574w	565vw		
547vs	550vs	544vs	525vs	505sh	def. anel benz. monossubstituído, sensível ao substituinte	
540sh	538vs		502vs	498vs		
518w	522sh	522sh	486s	484vs		
	508sh	512sh		566vw		
462vw		472w			def. anel benz. monossubstituído	
450sh	459m	456w	455w	424m		
445w	446m	444w				
421w	422sh	422vw	418m	410vw		
	413m	412w			rock $\text{ClO}_4^-$ monodentado	
			402vw	397		
				388		
				s, b		
			390w, b		est. (Eu-O-L)?	
			374vw	370sh		def. anel fora do plano
				354vw	360w	def. R-P-O
		320vw			est. (Eu- $\text{OClO}_2$ )? est. (Eu-Cl)	
312vw	306s	311w	306m	342vw		
298w	294sh	297w	298m	285w		
			283w	285w		
	240vs					

s = forte; m = média; w = fraca; v = muito; sh = ombro; b = larga.

As frequências de vibração das ligações metal-oxigênio foram muito mais difíceis de serem localizadas. Observou-se nos espectros dos complexos  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{L}$ ,  $\text{L}=\text{bdfp}$  e  $\text{dbfp}$ , a presença de bandas situadas respectivamente em 283 e  $285 \text{ cm}^{-1}$ , que não puderam ser atribuídas a vibrações do ligante ou do grupo  $\text{ClO}_4^-$ . Por outro lado, estas bandas também não podem ser atribuídas, com segurança, a vibrações metal-ligante ou metal-ânion, pois, como possuem baixa intensidade, podem ser originárias da ativação de modos vibracionais do ligante causada pela complexação. No espectro do  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{dbfp}$  também ocorre uma outra banda larga, de baixa intensidade, em  $390 \text{ cm}^{-1}$ , que poderia ser atribuída à vibração metal-ligante.

Deve-se enfatizar que as atribuições destas bandas de estiramento  $\text{Eu}-\text{O}$  não são definitivas, já que não se conseguiu localizá-las com segurança nos espectros dos demais complexos, pois os ligantes apresentam bandas relativas a modos vibracionais de deformação  $\text{R}-\text{P}-\text{O}$  nesta região, impedindo a análise comparativa. Pode-se sugerir um acoplamento das vibrações  $\nu(\text{Eu}-\text{O})$  e  $\delta(\text{R}-\text{P}-\text{O})$ , de modo análogo ao que ocorre com os complexos contendo dimso como ligante<sup>23</sup>.

## CONCLUSÕES

Do conjunto de resultados compilados neste trabalho caberia um destaque aos estudos espectroscópicos na região de baixa frequência, pois apesar das dificuldades foi possível observar pelo menos a frequência de estiramento  $\text{Eu}-\text{Cl}$ . Com base nesta observação, recorrendo-se a técnicas de substituição isotópica e instrumentação mais adequada, acredita-se que as vibrações  $\text{Eu}-\text{Br}$  e  $\text{Eu}-\text{O}$  poderiam ser também observadas. Entretanto, mesmo que as atribuições das vibrações metal-ligante possam ser feitas com segurança, as informações extraídas somente por espectroscopia vibracional na região do infravermelho são insuficientes para interpretar as correlações observadas nas propriedades luminescentes desta série de compostos. Por outro lado, a partir dos compostos obtidos, mesmo não se tendo uma série completa  $\text{EuX}_3 \cdot 4\text{L}$  como se pretendia, foi possível o desenvolvimento de um estudo das propriedades luminescentes e correlações muito interessantes foram estabelecidas e serão publicadas brevemente.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP e CAPES pelas Bolsas concedidas.

Ao Prof. Dr. Celso U. Davanzo do Instituto de Química - UNICAMP, pelas facilidades concedidas na obtenção dos espectros.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marian R. Davolos do Instituto de Química de Araraquara - UNESP, pelas discussões.

MARQUES NOVO, J. B. *et alii* - Synthesis and vibrational spectroscopy of a series of europium(III) coordination compounds with phosphine oxides. Ecl. Quím., São Paulo, 13: 111-126, 1988.

ABSTRACT: The synthesis of a series of coordination compounds with general formula  $\text{EuX}_3 \cdot 4\text{L}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  and  $\text{L} = \text{tppo}$ ,  $\text{bdppo}$ ,  $\text{dbppo}$ ,  $\text{tbbppo}$  and  $\text{hmpa}$  (triphenyl-, benzylidiphenyl-, dibenzylphenyl-, tribenzylphosphine oxide and hexamethylphosphoramide, respectively) is described. The characterization is based on the melting point determination, the quantitative analysis of Eu, C, H and N and on the study of the infrared spectra.

KEY-WORDS: Complexes; europium; vibrational spectroscopy; phosphine oxides.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- KOPPIKAR, D. K.; SIVAPULLAIAH, P. V.; KAMAKRISHNAN, L. & SOUNDARARAJAN, S. - *Struct. Bond.*, 34, 135 (1978).
- THOMPSON, L. C. - Complexes. In: Gschneider, K. A. & Eyring, L., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland Pub. Co., 1978.
- SCHOLER, R. P. & MERBACH, A. E. - *Inorg. Chim. Acta*, 15, 15 (1975).
- MASSABNI, A. M. G. - *Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo*, 1976.
- CAMPOS, I. T. S. - *Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo*, 1978.
- MANN, F. G.; MILLAR, I. T. & STEWART, F. H. C. - *J. Chem. Soc.*, 2832 (1954).
- DAVOLOS, M. R. - *Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo*, 1978.
- OSÓRIO, V. L. K. & FEITOSA, L. - *Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP*, São Paulo, Publicação ACIESP, 36-1, 277, 1982.
- DE BOLSTER, M. W. G. - *Ph. D. Thesis, Rijksuniversiteit, Leiden, Holanda*, 1972.
- COLTHUP, N. B.; DALY, L. H. & WIBERLEY, S. E. - *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press Inc., New York, 1964.
- THOMAS, L. C. - *Interpretation of the Infrared of Organophosphorus Compounds*, Heyden and Son Ltd., London, 1974.
- BELLAMY, L. J. - *The infrared spectra of complex molecules*, 3<sup>a</sup> ed., Chapman and Hall, London, 1975.
- AVRAM, M. & MATEESCU, G. L. - *Infrared Spectroscopy - Application in Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- CONLEY, R. T. - *Infrared Spectroscopy*, Allyn and Bacon Inc., Boston, 1966.
- COTTON, F. A.; BARNES, R. D. & BANISTER, E. - *J. Chem. Soc.* 2199 (1960).
- COUSINS, D. R. & HART, F. A. - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1745 (1967).
- HEZEL, A. & ROSS, S. D. - *Spectrochim. Acta*, 22, 1949 (1966).
- SINHA, S. P. & BARTECKI, A. - *Inorg. Chim. Acta*, 28, 145 (1978).
- MILICÉV, S. - *Spectrochim. Acta*, 30A, 255 (1974).
- SINHA, S. P. - *Struct. Bond.*, 26, 43 (1976).



21. NASCIMENTO, A. B. - *Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1975.*
22. STUCCHI, E. B. - *Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1979.*
23. JAMES, B. R. & MORRIS, R. H. - *Spectrochim. Acta*, 34A, 577 (1978).

Recebido em 14/06/88