Observação

As páginas 69 e 89 não constam no exemplar original desta tese.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS
E TERMOANALÍTICOS DE COMPOSTOS DE ADIÇÃO DE
TRIFLUOROMETANOSSULFONATOS DE LANTANÍDEOS(III) COM
O LIGANTE ϵ -CAPROLACTAMA.**

*Tese de doutoramento apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo,
Campus da Cidade Universitária - São Paulo - S.P., para a obtenção do título de Doutor
em Química
(Área de Concentração : Química Inorgânica).*

HUBERT AUGUSTO ALVAREZ ALVAREZ

ORIENTADOR : PROF. DR. GERALDO VICENTINI

São Paulo

1998

**"Síntese, Caracterização, Estudos Espectroscópicos e
Termoanalíticos de Compostos de Adição de
Trifluorometanossulfonatos de Lantanídeos(III) com o
Ligante ϵ - Caprolactama"**

HUBERT AUGUSTO ALVAREZ ALVAREZ

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Inorgânica

Aprovado por:

Prof. Dr. GERALDO VICENTINI
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. HERMI FELINTO DE BRITO
IQ - USP

Profa. Dra. DENISE DE OLIVEIRA SILVA
IQ - USP

Profa. Dra. ELIZABETH BERWERTH STUCCHI
IQ - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. OSCAR MANOEL DE LOUREIRO MALTA
UFPE

SÃO PAULO
21 DE AGOSTO DE 1998

AGRADECIMENTOS

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

Aos, Profs. Paulo Celso Isolani e Klaus Zinner, pelos espectros e sugestões sempre pertinentes.

Aos, Profs Julio Zukerman-Schpector e E. E. Castellano, pelos difratogramas de raios-X dos compostos, e pelas determinações das estruturas dos compostos.

À, Prof^a. Maria Irene Yoshida (UFMG), pela obtenção dos parâmetros cinéticos e sugestões sempre pertinentes.

Ao Prof. Jivaldo R. Matos, pela obtenção das curvas TG-DTG.

Ao, Prof. Renato Najjar, pelo uso do espectrofotômetro UV-Visível.

Aos, Profs. Oscar L. Malta e Hermi. F. Brito, pelos ensinamentos transmitidos na parte de espectroscopia dos lantanídeos(III).

À, Dra Kiyoe Umeda, pela apoio constante.

À, Dra. Angela F. Danil de Namor (Surrey-Inglaterra), pelos ensinamentos transmitidos durante o mestrado.

Aos, Profs, Léa Barbieri Zinner e Wanda de Oliveira, pela amizade.

A Maria Aurora, pelo exemplo de humildade e carinho.

Aos colegas, Carlos Vital, Marcos, Graça, Amaud, Antônio, Omara, Pedro Cristina, Elias, Perpétua, D. Fatima, Walclée, Marco, Wilington , Antonio Ramirez, pela amizade e incentivo constante.

Aos, Profs. Do Instituto de Física (IF-USP) e Instituto de Química(IQ-USP), pela minha formação acadêmica nestes 4 anos.

É minha obrigação agradecer este país pela minha formação acadêmica.

!!! Muito Obrigado BRASIL...

A minha família,

Mãe e irmãos (Percy, Lília, Sergio, Alfredo e Edith), sobrinhos(Micheleth, Alvaro, Milagras, Jimi, Percicito, Julio, Karen, Mirian, James, Milagros enfim, à toda família...), pela força e confiança depositada durante estes 4 anos.

Arnaldinho:

Dedico a você esta tese e ~~satisfeito~~ por ter concluído mas muito triste ~~de não poder~~ compartilhar estes 4 primeiros anos de sua vida. Peço desculpas por não estar nas horas em que você precisou de mim, mas estou seguro que a partir de agora iremos para frente, com ajuda de Deus, sempre em frente...

Ao, Professor Geraldo Vicentini,

Pela orientação, confiança depositada, apoio,
amizade e exemplo de humildade.

Muito obrigado ao SENHOR.

SUMÁRIO

Capítulo I.-

Resumo

Abstracts

Objetivos

Capítulo II.- Aspectos gerais

2.1.-Lantanídeos	1
2.2.-O ânion trifluorometanossulfonato	4
1.3.-O ligante ϵ -caprolactama	5
1.4.-Referências bibliográficas	7

Capítulo III.- Parte Experimental

3.1.-Preparação dos carbonatos básicos hidratados de Ln(III)	9
3.2.-Preparação dos trifluorometanossulfonatos de Ln(III) enea hidratados	9
3.3.-Preparação dos compostos de coordenação de Ln(III) com a ϵ - caprolactama	10
3.4.-Análise quantitativa dos íons Ln(III)	14
3.5.-Determinação quantitativa de carbono, hidrogênio e nitrogênio	14
3.6.-Testes de solubilidade	14
3.7.-Análise dos compostos na região do infravermelho	15
3.8.-Medidas de condutância eletrolítica dos compostos	15
3.9.- Análise dos espectros eletrônicos de absorção dos compostos de Nd(III)	15
3.10.- Análise dos espectros eletrônicos de excitação e emissão	16
3.11.- Medidas de índice de refração	16
3.12.- Análise Térmica	16
3.13.- Raios-X (método do pó)	17
3.14.- Raios-X(método do monocristal)	17
3.15.- Referências bibliográficas	18

Capítulo IV.- Resultados e discussões

4.1.-Caraterização dos compostos de coordenação a partir das análises elementares dos lantanídeos CHN e por condutividade iônica em solução	20
4.2.-Espectros de absorção na região do infravermelho	
4.2.1.-Considerações gerais	24
4.2.2- Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos obtidos	26
4.3.-Difratogramas de raios-x	
4.3.1.-Introdução	31
4.3.2.-Difratogramas de raios-X(Método do pó)	31
4.3.3.-Difratograma de raios-X (método do monocristal) do composto de $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	39
4.4.-Espectros de absorção na região do visível	
4.4.1.-Considerações gerais	44
4.4.2.-Análise dos espectros de absorção dos compostos de adição no estado sólido à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido, 77 K	48
4.4.3.-Análise do espectro de absorção do composto de adição do Nd^{3+} , em solução de acetonitrila e nitrometano à temperatura ambiente	50
4.5.-Luminescência do composto de Eu(III)	
4.5.1.-Considerações gerais	53
4.5.2.-Luminescência do composto de Eu(III) e a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	55
4.6.-Espectro de excitação do Eu(III)	60
4.7.-Luminescência dos compostos de La(III), Ce(III), Sm(III) Gd(III), Lu(III) e Y(III) dopados com Eu(III)	62

4.8.-Análise térmica	
4.8.1.-Considerações gerais.	70
4.8.2.-Estudo cinético da desidratação dos trifluorometanossulfonatos eneaidratados $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, [Ln(III): La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er] sob condições isotérmicas	71
4.8.3.-Análise térmica(TG, DTG) dos compostos de fórmula: $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_x (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$: [x = 8;Ln(III): Pr, Nd, Eu, Gd] e [x =7; Ln(III):Tb , Er, Tm, Yb, Lu]	86
4.9.-Referências bibliográficas	90
Capítulo V.- Conclusões	98
APÊNDICES	

RESUMO

Nesta tese são descritas as preparações e caracterizações dos compostos de trifluorometanossulfonatos de Ln(III) com o ligante ϵ -caprolactama. Os compostos apresentaram a seguinte estequiometria:

a) $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8 (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$: Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu.

b) $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_7 (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$: Ln= Gd, Tb, Dy, Yb, Lu.

Medidas de condutividade em acetonitrila indicaram a existência de eletrólitos 1:1, atribuídos a formação de pares iônicos. A coordenação do ligante ϵ -caprolactama com o metal central ocorre através do oxigênio do grupo carbonila, fato que foi interpretado pelo deslocamento da ν_{CO} para regiões de menor energia, comparada com a banda do ligante livre. Os modos vibracionais do ânion CF_3SO_3^- , os estiramentos $\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$, $\nu_{\text{s}}\text{SO}_3$ e a deformação $\delta_{\text{s}}\text{SO}_3$ não se desdobram, exceto $\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$, sugerindo-nos que estes não estão coordenados aos Ln(III). Este aspecto foi confirmado no caso da estrutura do monocristal do Pr(III), obtida por raios-X pelo método do monocristal. Verificou-se também a existência de seis tipos de estruturas cristalinas através de difratogramas de raios-X pelo método do pó. Os espectros de absorção na região do visível do composto de Nd(III) no estado sólido, nos sugerem um envolvimento não cúbico em torno do íon metálico e que a ligação é de caráter iônico. O espectro de emissão do Eu(III) nos sugere que a microsimetria ao redor do Eu(III) corresponde a D_{2d} distorcida para C_{2v} e a intensidade do parâmetro de intensidade $\Omega_{(\lambda=2)}$, obtida experimentalmente para o complexo de Eu(III) e os compostos de lantanídeos(III): La, Ce, Gd, Y e Lu, dopados com Eu(III), nos sugerem a influência do acoplamento dinâmico na transição eletrônica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu(III), que obedece à regra de seleção $\Delta J=2$. Também observa-se a

inexistência do efeito antena no espectro de excitação do Eu(III). O estudo térmico, por curvas TG e DTG para os compostos de adição, nos mostram a formação dos resíduos LnF_3 e LnOF à temperatura aproximada de 900 °C. Determinaram-se os parâmetros cinéticos, tanto teoricamente como experimentalmente, da perda de moléculas de água correspondente à primeira etapa da desidratação dos sais de trifluorometanossulfonatos de lantanídeos(III) enea hidratados, sob condições isotérmicas. Estes resultados foram obtidos a partir de modelos matemáticos existentes na literatura e com uma expressão matemática que foi derivada neste trabalho.

ABSTRACT

The preparation and characterization of compounds of trifluoromethanesulfonates with ϵ -caprolactam are described in this thesis. The compounds presented the following stoichiometries :

- a) $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8 (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$: Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu.
- b) $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_7 (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$: Ln= Gd, Tb, Dy, Yb, Lu.

The coordination of the ϵ -caprolactam with the central metal ions occurs through the carbonyl oxygen. This fact was interpreted by the shift of ν_{CO} to lower frequencies in relation to the free ligand. The vibrational modes $\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$, $\nu_{\text{s}}\text{SO}_3$ and deformation $\delta_{\text{s}}\text{SO}_3$, except for $\delta_{\text{as}}\text{SO}_3$, are not splitted, suggesting that the CF_3SO_3^- anions are not coordinated. This aspect was further confirmed in the structure of the Pr(III) compound obtained by x-ray crystallography. The existence of six types of crystalline structures was verified by x-ray powder patterns. The absorption visible spectrum of the Nd(III) compound in the solid state, suggest both the existence of a non-cubic site around the central ion and the ionic character of the bonds. The emission spectrum of Eu(III), suggest that the symmetry is D_{2d} distorted towards C_{2v} . The experimental intensity parameter Ω_2 obtained for the Eu(III) complex and the compounds of lanthanides(III): La, Ce, Gd, Y and Lu doped with Eu(III) suggests the influence of the mechanic dynamic coupling in the electronic transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ that obey the selection rule $\Delta J=2$. The excitation spectrum of Eu(III) compound indicate the inexistence of the antenna effect.

The TG and DTG curves of the addition compounds show their thermic behaviour the formation of LnF_3 and LnOF as residues at temperatures of 900 °C could be identified. The kinetic parameters of the water loss corresponding to the first stage of the dehydration of the lanthanide(III) trifluomethanesulfonate enehydrated under isothermic conditions were determined both theoretically and experimentally. These results were obtained from mathematical model offered in the literature and a mathematical expression is derived in this work.

OBJETIVOS

Preparar complexos de trifluorometanossulfonatos de lantanídeos e investigar suas propriedades com o objetivo de contribuir para a química de coordenação das terras raras. Inicialmente as espécies deverão ser caracterizadas através de análises elementares, para estabelecer a composição e pureza. A seguir serão feitas medidas de condutância, para estabelecer os tipos de eletrólitos e determinações de espectros na região do infravermelho, para se verificar os modos de coordenação. Difrátogramas de raios-X (método do pó) serão feitos com o objetivo de verificar relações de isomorfismo entre os compostos. No caso de obtenção de monocristais tentar-se-á determinar a estrutura dos mesmos. Outro aspecto que será investigado diz respeito às propriedades ópticas e eletrônicas das espécies, nesse sentido serão determinados os espectros de absorção e de emissão dos compostos na região do visível à temperatura ambiente e a 77 K. Serão investigados também aspectos relacionados com a estabilidade térmica e, se possível, determinações de espécies oriundas e resíduos.

2.- ASPECTOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.- Considerações gerais dos Lantanídeos.

Os elementos lantanídicos são identificados pelo símbolo Ln e os correspondentes números atômicos vão desde o La (Z=57) até Lu (Z=71) e também incluímos nesta série a Ítrio (Z=39) por ter propriedades químicas e físicas bastante semelhantes. Estes elementos caracterizam-se pelo preenchimento progressivo de seus orbitais internos 4f. Isto se observa a partir do elemento cério até lutécio e sua configuração eletrônica no estado fundamental para o La (f^0), Ce (f^1), Gd (f^7) e Lu (f^{14}) é [Xe] $4f^N 5d^1 6s^2$ e para os outros elementos é [Xe] $4f^N 6s^2 / 1 /$.

Na Tabela 1, apresentamos as configurações eletrônicas dos átomos Ln^0 e íons Ln^{n+} ($n=2,3,4$) e seus correspondentes termos espectroscópicos.

TABELA 1.-Configurações eletrônicas para os átomos Ln^0 e íons Ln^{2+} Ln^{3+} Ln^{4+} e seus correspondentes termos espectroscópicos / 2 /.

Z (N° Atômico)	Símbolo	Ln^0	Ln^+	Ln^{2+}	Ln^{3+}
57	La	$5d^1 6s^2 ({}^2D_{3/2})$	$5d^2 ({}^3F_2)$	$5d^1 ({}^2D_{3/2})$	$4f^0 ({}^1S_0)$
58	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2 ({}^1G_4)$	$4f^1 5d^1 6s^1 ({}^2G_{7/2})$	$4f^2 ({}^3H_4)$	$4f^2 ({}^2F_{5/2})$
59	Pr	$4f^3 6s^2 ({}^4I_{9/2})$	$4f^3 6s^1 ({}^5I_4)$	$4f^3 ({}^4I_{9/2})$	$4f^2 ({}^3H_4)$
60	Nd	$4f^4 6s^2 ({}^5I_4)$	$4f^4 6s^1 ({}^6I_{7/2})$	$4f^4 ({}^5I_4)$	$4f^3 ({}^4I_{9/2})$
61	Pm	$4f^5 6s^2 ({}^6H_{5/2})$	$4f^5 6s^1 ({}^7H_2)$	$4f^5 ({}^6H_{5/2})$	$4f^4 ({}^5I_4)$
62	Sm	$4f^6 6s^2 ({}^7F_0)$	$4f^6 6s^1 ({}^8F_{1/2})$	$4f^6 ({}^7F_0)$	$4f^5 ({}^6H_{5/2})$
63	Eu	$4f^7 6s^2 ({}^8S_{7/2})$	$4f^7 6s^1 ({}^9S_4)$	$4f^7 ({}^8S_{7/2})$	$4f^6 ({}^7F_0)$
64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2 ({}^9D_2)$	$4f^7 5d^1 6s^1 ({}^{10}D_{5/2})$	$4f^7 5d^1 ({}^9D_2)$	$4f^7 ({}^8S_{7/2})$
65	Tb	$4f^9 6s^2 ({}^6H_{15/2})$	$4f^9 6s^1 ({}^7H_8)$	$4f^9 ({}^6H_{15/2})$	$4f^8 ({}^7F_6)$
66	Dy	$4f^{10} 6s^2 ({}^5I_8)$	$4f^{10} 6s^1 ({}^6I_{17/2})$	$4f^{10} ({}^5I_8)$	$4f^9 ({}^6H_{15/2})$
67	Ho	$4f^{11} 6s^2 ({}^4I_{15/2})$	$4f^{11} 6s^1 ({}^5I_8)$	$4f^{11} ({}^4I_{15/2})$	$4f^{10} ({}^5I_8)$
68	Er	$4f^{12} 6s^2 ({}^3H_6)$	$4f^{12} 6s^1 ({}^4H_{13/2})$	$4f^{12} ({}^3H_6)$	$4f^{11} ({}^4I_{15/2})$
69	Tm	$4f^{13} 6s^2 ({}^2F_{7/2})$	$4f^{13} 6s^1 ({}^3F_4)$	$4f^{12} ({}^2F_{7/2})$	$4f^{12} ({}^3H_6)$
70	Yb	$4f^{14} 6s^2 ({}^1S_0)$	$4f^{14} 6s^1 ({}^2S_{1/2})$	$4f^{14} ({}^1S_0)$	$4f^{13} ({}^2F_{7/2})$
71	Lu	$4f^{14} d^1 6s^2 ({}^2D_{3/2})$	$4f^{14} 6s^2 ({}^1S_0)$	$4f^{14} 6s^1 ({}^2S_{1/2})$	$4f^{14} ({}^1S_0)$

Estes elementos lantanídeos diferenciam-se pelas suas propriedades químicas, físicas, espectroscópicas, etc. Os lantanídeos de número de oxidação (+2) são isolados em matrizes sólidas sendo que no sistema aquoso eles sofrem um processo de oxidação rápida para o estado de oxidação (+3) / 2 /. No entanto os lantanídeos no estado de oxidação (+3), são mais estáveis que no estado de oxidação (+4), como o Ce, Pr, Nd, Tb e Dy. Estes elementos são instáveis no estado sólido, entretanto, isto não ocorre com o Ce^{4+} quando se encontra em solução aquosa, isto faz que ele seja empregado como agente oxidante na análise volumétrica e em reações orgânicas / 2 /.

Nesta tese faremos menção especialmente aos lantanídeos no estado de oxidação (+3). Estes elementos são bastante parecidos com os metais alcalinos-terrosos, no que se refere a sua reatividade. Estes elementos diferenciam-se consideravelmente dos metais de transição d. São considerados altamente eletropositivos e estáveis, possivelmente deve-se à sua ionização de energia baixa que é obtida a partir da somatória das três primeiras / 2,3 /.

Os elementos lantanídeos (+3) sofrem a diminuição gradual do raio atômico que ocorre desde o Lantânio até o Lutécio, isto deve-se, possivelmente pelo aumento da carga nuclear e também pelo resultado da blindagem imperfeita de um elétron 4f por outro elétron do mesmo nível. Este fenômeno chamado de “contração lantanídica” é considerado responsável em gerar diferenças entre as propriedades químicas como / 5 /:

- a) Decréscimo da basicidade, isto é verificado pelo aumento do grau de hidrólise de um sal;
- b) Decréscimo do caráter iônico dos sólidos binários ;
- c) Diminuição do número de coordenação, acentuado pelo efeito estérico do ligante;
- d) Decréscimo dos potenciais de oxidação.

Os Lantanídeos trivalentes (3+), tem uma boa afinidade especialmente com átomos doadores e de eletronegatividade elevada, como são o oxigênio e nitrogênio, com os quais a interação química é de caráter eletrostático. A contribuição covalente dos orbitais 4f é pequena, isto é possível pela blindagem que sofrem os orbitais 4f das sub-camadas 5s² e 5p⁶, fazendo com que a interação dos orbitais 4f com os orbitais dos ligantes seja pequena. Este efeito afeta as suas propriedades espectroscópicas. Isto é observado nos espectros de absorção e emissão, que apresentam bandas muito estreitas e fracas.

2.2.- O ânion trifluorometanossulfonato.

O ânion trifluorometanossulfonato(TFMS) deriva-se do ácido trifluorometanossulfônico, que é conhecido como um dos ácidos fortes por possuir o grupo SO₃ que atua como fracamente coordenante e por esse motivo é amplamente utilizado na química de coordenação. Na química orgânica este ânion é considerado como um bom reagente para reações de substituição nucleofílica, especialmente em compostos organometálicos.

Este ânion apresenta uma baixa capacidade de coordenação. No entanto, quando isto ocorre pode se comportar como mono, bi ou tridentado e ainda como ponte entre dois íons metálicos / 6 /. Também é conhecido pela sua baixa capacidade coordenante em relação aos Ln(III) centrais. Por esse motivo, Vicentini e Zinner vêm estudando o comportamento de complexos contendo o TFMS como contra-íon desde 1980 / 7 /.

2.3.- O ligante ϵ - caprolactama

Este ligante corresponde às amidas cíclicas juntamente como a δ -valerolactama e γ -butirolactama. Estas são sólidas à temperatura ambiente, enquanto que a N-metil ϵ -caprolactama, N-metil- δ -valerolactama e a N-metil- γ -butirolactama, são líquidas nas mesmas condições.

Em geral, nos compostos de coordenação observa-se que o oxigênio da amida é o principal ponto de ligação / 8 / e ele comporta-se como num grupo doador. Tal comportamento é atribuído à deslocalização do par de elétrons não ligados do nitrogênio para um orbital π envolvendo O, C e N / 8 /.

Nesta Figura, mostra-se a estrutura do grupo amídico através do híbrido de ressonância do ligante ϵ -caprolactama.

O grupo funcional carbonila é formado por uma ligação σ e uma ligação π . A ligação π , é sempre fortemente polarizada pela densidade de carga acentuada na extremidade do oxigênio. O par de elétrons deslocalizados do nitrogênio, ocupa um orbital π , intensificando a electronegatividade do átomo de oxigênio e possibilitando assim a interação com centros metálicos deficientes de elétrons.

No ligante ϵ -caprolactama, a estrutura trans poderia ser a mais favorável para a coordenar com íons metálicos através do átomo de oxigênio. No entanto, a estabilidade na formação de complexos metálicos com amidas cíclicas tipo cis com grupos funcionais C-O e N-H de anéis

menores ou iguais a sete ($n \leq 7$) são mais estáveis que as estruturas de posição trans. Este fato pode ser muito bem observado, nos complexos de lantanídeos(III) nos espectros de absorção na região do infravermelho / 9 /.

Os estudos relacionados com a posição da frequência de estiramento ν_{CO} para lactamas livres com anéis inferiores ou iguais a sete membros indicaram que ela diminui para regiões de menor energia quando comparadas às lactamas de anéis superiores a sete membros, sugerindo uma maior rigidez do anel, o mesmo acontecendo para as lactamas N-substituídas / 9 /.

2.4 - Referências bibliográficas.

- 1.- WYBOURNE, B. G. Spectroscopic properties of rare earths. Interscience Publishers - John Wiley & Sons, Inc., 1965.
- 2.- MOELLER, T. Comprehensive inorganic chemistry. New York: Pergamon Press, v.4, ch.44, 1973.
- 3.- ASPREY, L.B and CUNNINGHAM, B.B. Prog. Inorg. Chem, vol.2 Interscience Publishers, N.Y, 1960.
- 4.- BÜZLI, C-C.G and CHOPPIN, G. R . Lanthanide probes in life, chemical and rare earth sciences- Theory and practice. Elsevier Science Publisher B. V., 1989.
- 5.- COTTON, F. A. and WILKINSON, F.R.S. Advanced inorganic chemistry. A comprehensive text.- 5ª Ed., ch.20, p.955-79. Wiley Interscience publication. N.Y. 1988.
- 6.- LAWRENCE, G. A. Coordination trifluoromethanesulfonate and fluorosulfate. Chem. Rev.86, 17, 1986.
- 7.- VICENTINI, G and ZINNER, L. B. N,N,N',N'- Tetramethylurea (TMU) adducts of lanthanides trifluoromethanesulfonates . J. Inorg. Nucl. Chem. 42, 1510, 1980.
- 8.- MADAM, S. K. Coord. Chemistry of Cyclic Amides. Coord. Chem. Rev. Pag. 139, Plenum Press, N.Y. 1969.

- 9.- JONES. L.R. Cis-Trans isomerism about peptide link. Spectrochim. Acta ,
23^A, 1745, 1967.

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- Preparação dos carbonatos básicos hidratados de Ln(III).

Os carbonatos básicos de Ln(III) / 1 /, foram preparados através de suspensões aquosas dos respectivos óxidos(cerca de 5 g). Ácido clorídrico foi adicionado gota a gota, de maneira que pH da solução ficasse entre 3 - 4, até dissolução total do óxido.

Após a dissolução, foi feita uma diluição em torno de 800 ml. A solução foi fervida e em seguida, foi adicionada uréia de maneira lenta, até pH 7. O início da precipitação foi notada através de uma leve turvação da solução e a precipitação completa se deu após 1 hora de ebulição. O precipitado básico foi separado por filtração e lavado com água destilada. O carbonato de cério foi obtido a partir do cloreto de cério.

Foram feitos testes no filtrado com solução saturada de ácido oxálico para verificar se a precipitação foi quantitativa. Após a lavagem foram feitos testes com solução de nitrato de prata (0,1N) para verificar a ausência de íons cloreto. Os carbonatos básicos assim obtidos foram secos ao ar.

3.2.- Preparação dos trifluorometanossulfonatos de Ln(III) enehidratados.

Os trifluorometanossulfonatos de lantanídeos hidratados foram preparados / 2 /, partindo-se de uma suspensão aquosa dos óxidos ou carbonatos básicos hidratados dos respectivos metais. A esta suspensão aquosa foi adicionado ácido trifluorometanossulfônico concentrado gota a gota, até a dissolução quase total do óxido ou carbonato. O pH das

soluções deve ficar em uma faixa de 5-6 e a solução é filtrada. O filtrado é levado ao banho-maria para a evaporação até a secura e finalmente o composto obtido foi colocado em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro, obtendo-se assim sais eneadratados.

3.3.- Preparação dos compostos de coordenação de Ln(III) com a ϵ -caprolactama.

A sínteses destes complexos foram feitas num roto evaporador a vácuo na temperatura de 35-50 °C para evitar a hidratação dos sólidos. Utilizou-se a relação molar 8:1 (ligante:sal), para favorecer a interação entre os trifluorometanossulfonatos hidratados e o ligante ϵ -caprolactama em meio de trietil-ortoformiato como desidratante. Os compostos formados foram secados num dessecador a vácuo sobre cloreto de cálcio. Com relação às sínteses dos compostos dopados com Eu(III), a rota foi a mesma aplicada para a obtenção dos compostos puros.

FLUXOGRAMA 1.- Preparação dos carbonatos básicos de Lantanídeos(III).

FLUXOGRAMA 2.- Preparação dos Trifluorometanossulfonatos de Lantanídeos(III).

FLUXOGRAMA 3.- Preparação dos compostos de adição de trifluorometanossulfonatos de Lantanídeos(III).

3.4.-Análise quantitativa dos íons Ln(III)

Esta análise foi realizada através da técnica de volumetria de complexação / 3 - 5 / utilizando uma solução de EDTA (0,01M) empregando como indicador o alaranjado de ortoxilenol. Utilizou-se 30 mg de cada um dos compostos de adição preparados e foram dissolvidos em 20 ml de água destilada, a esta solução adicionou-se 3,0 ml de uma solução tampão ácido acético/acetato (pH 5,8), uma gota de piridina e 5 gotas de indicador alaranjado de ortoxilenol. Esta solução foi titulada com solução padronizada de EDTA (0,01 N) até viragem do indicador de violeta para amarelo. Para esta titulação usou-se como aparelhagem uma microbureta A G. Herissau com capacidade de 5 ml e um agitador magnético da Methrom.

3.5.- Determinação quantitativa de carbono, hidrogênio e nitrogênio:

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados no laboratório de microanálises do Instituto de Química-USP , utilizando como analisador o aparelho da PERKIN ELMER MODELO 240.

3.6.- Testes de solubilidade:

Foram realizados testes qualitativos de solubilidade à temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$), nos seguintes solventes: nitrometano, cloroformio, etanol, acetonitrila, água, éter etílico e metanol.

3.7.- Análise dos compostos na região do infravermelho:

Os espectros na região do infravermelho dos compostos de La(III) ao Lu(III), foram obtidos no espectrofotômetro PERKIN ELMER FTIR -1750 do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, utilizando pastilhas de KBr.

3.8.- Medidas de condutância eletrolítica dos compostos:

As medidas de resistividade dos compostos em solução 0,001M foram feitas, tendo como solventes nitrometano e acetonitrila. O aparelho usado foi da LEEDS & NORTHRUP Co., constituído de uma caixa de resistência acoplada a um galvanômetro de ponteiro e uma cela de condutividade de constante $K_c=0,1223 \text{ cm}^{-1}$. A temperatura das soluções foi mantida constante à $25,00 \pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$ por meio de um banho termostático Precision Scientific. Para escolha dos solventes foram levados em consideração as propriedades doadoras e receptoras dos mesmos / 6 /. As medidas feitas tiveram como referência os trabalhos de Geary / 7 /.

3.9.-Análise dos espectros eletrônicos de absorção na região do visível do composto de Nd(III)

Registraram-se espectros do Nd^{3+} , no Espectrofotômetro Zeiss DMR-10, empregando-se dispersões em silicone e janelas de quartzo com 0,5 mm de caminho óptico. Registraram-se ainda, no mesmo equipamento, espectros do mesmo material em solução de acetonitrila e nitrometano, de concentração 0,01 M, em células de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, à temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.10.-Análise dos espectros eletrônicos de excitação e emissão

Os espectros eletrônicos de excitação e emissão dos compostos foram obtidos no espectrofluorímetro PERKIN ELMER MPF-4 adaptado / 8 / tendo como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio de 150 W.

3.11.-Medidas de índice de refração:

As medidas de índice de refração n , foram efetuadas utilizando as soluções de acetonitrila e nitrometano usadas para a obtenção dos espectros eletrônicos de absorção do composto de Nd(III). Estas medidas foram obtidas logo após a obtenção dos espectros de absorção à temperatura de 297 K. O refratômetro utilizado foi o ABBÉ da BAUSH e LOMB.

3.12.-Análise Térmica:

Os TFMS eneaidratados foram submetidos a um tratamento granulométrico utilizando peneiras de abertura 100 mesh(Tyler), para logo depois fazer o estudo termogravimétrico numa termobalança TG 50 do sistema Mettler TA 4000, em atmosfera de nitrogênio. A partir destes ensaios obtiveram-se as curvas TG (isotérmicas e não isotérmicas) e no caso das não isotérmicas, foi utilizada a razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de ar comprimido em amostras de $\approx 1,5$ mg.

3.13.-Raios-X (Método do pó).

Os difratogramas dos compostos de La(III)-Lu(III), foram obtidos utilizando-se um difratômetro de raios X RIGAKU RU-200B, com registrador automático do Instituto de Física e Química de São Carlos-USP. Radiação de cobre $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$

3.14.-Raios-X (Método do monocristal).

A estrutura do composto de $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8 (\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3$ foi determinada utilizando o difratômetro ENRAF-NONIUS CAD-4 com monocromador de grafita do Instituto de Física e Química de São Carlos-USP

3.15.-Referências Bibliográficas:

- 1.-**D'ASSUNÇÃO, L. M.** Carbonatos básicos de lantanídeos e ítrio. São Paulo, Tese de Doutorado - Instituto de Química Universidade de São Paulo. p 48-54,1976.
- 2.-**ARAÚJO MELO, D.M.** Síntese, propriedades, estruturas e termoquímica de compostos de adição entre trifluorometanossulfonatos de lantanídeos(III) e a N, N-Dimetilformamida. Tese de Doutorado - Instituto de Química - Universidade de São Paulo, p. 44, 1989.
- 3.-**LYLE, S.J. and RAHMAN, MD. M.:**Complexometric titration of Yttrium and the Lanthanons- I. A comparison of the direct methods. *Talanta*, 10, 1177, 1963.
- 4.-**OSORIO, V.K.L. e FEITOSA, M. L.**Uma advertência quanto à quantidade de tampão usada na análise complexométrica de lantanídeos(III). *Anais de VI Simpósio Anual da ACIESP*, v. 1, 1982, São Paulo. *Anais. São Paulo: Química das terras raras, Publicação ACIESP* nº 36 - 1, 277 - 93, 1982.
- 5.-**IONASHIRO. M, GRANER. C A F. e NETTO, J. Z.:** Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. *Ecl. Quim.*, 8, 29, 1983.
- 6.-**GUTMANN. V.J.:** Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents . *Electrochim. Acta*, 21, 661, 1976.
- 7.-**GEARY. W.J.:** The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 27, 81, 1971.

8.-ISOLANI. P.C. e ZINNER. K.: Adaptações em espectroflorímetro para usos em experimentos não convencionais. Química Nova, 17, 65, 1994.

4.- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.4.1.- Caracterização dos compostos de coordenação a partir das análises elementares CHN e por condutividade eletrolítica

Os compostos foram obtidos na forma de pó de granulometria fina e são higroscópicos. De acordo com os resultados obtidos por titulação complexométrica e análise elementar de CHN foi possível propor as seguintes estequiometrias (Tabelas 1 e 2):

a) $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8 (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$: Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu.

b) $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_7 (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$: Ln= Gd, Tb, Dy, Yb, Lu.

TABELA 1.-Resultados analíticos da composição percentual dos Lantanídeos(III) e por CHN, obtidos por titulação complexométrica e análises elementares

Ln(III)	Terras Raras		Carbono		Hidrogênio		Nitrogênio	
	%Teor.	%Exp.	%Teor.	%Exp.	%Teor.	%Exp.	%Teor.	%Exp.
La	9,30	9,40	41,10	41,10	6,00	5,40	7,50	7,50
Ce	9,40	9,50	41,10	41,30	6,00	5,70	7,50	7,70
Pr	9,40	9,70	41,00	40,90	6,00	5,80	7,50	7,50
Nd	9,60	9,70	40,90	40,90	5,90	5,70	7,50	7,20
Sm	10,00	10,30	40,90	40,80	5,90	5,80	7,40	7,40
Eu	10,10	10,20	40,70	40,60	5,90	5,60	7,40	7,00
Gd	11,30	10,80	38,70	37,80	5,60	5,50	7,00	6,90
Tb	11,40	11,10	38,70	38,90	5,60	5,60	7,00	6,00
Dy	11,60	11,50	38,60	38,40	5,50	5,50	7,00	7,20
Yb	12,30	12,70	38,30	37,90	5,50	5,80	6,90	6,60
Lu	12,40	12,20	38,20	37,80	5,50	5,40	6,90	7,00

Observou-se a solubilidade dos compostos de adição em diversos solventes como o nitrometano, clorofôrmio, etanol, acetonitrila, acetona, água, éter etílico e metanol, à temperatura ambiente. Os resultados observados mostram que estes compostos de adição são muito solúveis.

Os dados de solubilidade, serviram-nos de base para determinar o tipo de eletrólito existente nos solventes acetonitrila e nitrometano. Os resultados apresentados na Tabela 2, segundo GEARY / 1 /, nos sugerem que estes compostos de adição se comportam como eletrólitos 1:2 em acetonitrila e entre 1:1 e 1:2 no nitrometano.

TABELA 2.- Condutância eletrolítica molar dos compostos de adição de Ln(III)

$$\Lambda_m(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})_{\text{complexo.}}$$

Ln(III)	Acetonitrila	Nitrometano
La	250	106
Ce	256	101
Pr	253	100
Nd	255	106
Sm	264	103
Eu	261	107
Gd	272	120
Tb	274	115
Dy	287	129
Yb	284	120
Lu	289	137

$$\Lambda_m(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})_{\text{complexo.}} = \Lambda_m \text{ sol.} - \Lambda_{\text{msolv.}}$$

Constante de célula $K_c = 0,1223 \text{ cm}^{-1}$.

Acetonitrila : número doador (DN) = 14.1 e número aceitor (AN) = 18.9.

Nitrometano : número doador (DN) = 2.7 e número aceitor (AN) = 20.5 / 2 /

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 2, determinou-se a estabilidade eletrolítica, segundo medições de condutividade molar versus concentração molar nos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8.(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$; $\text{Ln}(\text{III})=\text{La}$, Ce , Nd , Pr e $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_7.(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$; $\text{Ln}(\text{III})=\text{Tb}$ e Gd . Nas Figuras 1 e 2, observa-se a diminuição da condutividade molar em função da concentração molar e este resultado nos induz a sugerir que o tipo de eletrólito obtido é 1:1, de acordo a GEARY, e também possivelmente esteja ocorrendo a formação de pares iônicos em solução de acetonitrila.

Constante de célula $Kc=1,0 \text{ cm}^{-1}$. $\Lambda_m(\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})_{\text{compl.}} = \Lambda_m \text{ sol.} - \Lambda_m \text{ solv.}$

FIGURA 1.- Medidas de condutividade dos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8.(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$; $\text{Ln}(\text{III})=\text{La}$, Ce , Pr e Nd , em acetonitrila.

Constante de célula $Kc=1,0 \text{ cm}^{-1}$.

$$\Lambda_m(\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})_{\text{compl.}} = \Lambda_m \text{ sol.} - \Lambda_m \text{ solv.}$$

FIGURA 2.- Medidas de condutividade dos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_7 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$; $\text{Ln(III)}=\text{Tb}$ e Gd , em acetonitrila.

4.2.- Espectros de absorção na região do infravermelho.

4.2.1.- Considerações gerais.-

Os espectros na região do infravermelho, têm sido utilizados na química de coordenação, para investigar os modos de coordenação do ânion e também para obter informações relativas à coordenação do ligante ao redor do íon lantanídeo. Estas vibrações ocorrem quando há alterações no momento dipolar da molécula. Estas deformações são de tipo estiramento axial ou angulares, sendo que a vibração do estiramento axial corresponde a um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de maneira que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente, a deformação angular corresponde às variações nos ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, ou grupos de átomos em relação à molécula como um todo / 3,4 /.

Neste trabalho estudou-se os modos de vibração dos compostos de adição trifluorometanossulfonatos de lantanídeos(III), que foram sintetizados a partir do ânion trifluorometanossulfonato (CF_3SO_3^-) e o ligante ϵ -caprolactama ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$). Como vimos o ânion deriva de ácido forte de baixa capacidade coordenadora / 5 /. Segundo estudos no infravermelho, a simetria envolvida no grupo XSO_3 é C_{3v} , quando este não está coordenado esperam-se 9 modos vibracionais, onde três são degenerados. A representação do grupo CF_3 , como grupo pontual pode aparecer da seguinte forma: Γ vibracional = $3A_1 + 3E$, onde se esperam 6 bandas relativas às espécies A_1 e E , ativas no Infravermelho e no Raman / 6 /.

Estudos realizados na região do infravermelho entre 1400 a 250 cm^{-1} , têm proporcionado quantidade considerável de informações a respeito dos modos vibracionais desse ânion. Uma das primeiras tentativas de atribuição das bandas relativas ao estiramento dos grupos CF_3 e SO_3 , foram realizados por Hazeldine e Kidd / 7 / e Gramsted / 8 /. As atribuições vibracionais destes grupos por estes pesquisadores quanto as vibrações do grupo SO_3 foram discordantes.

Entretanto as atribuições feitas por Arduini e colaboradores / 9 / para os compostos de $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e o $\text{Co}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e por Miles e colaboradores / 10 /, nos compostos de $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ e $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ admitem que bandas fortes aparecem na região 1058 e 1042 cm^{-1} , respectivamente. Nos compostos de cobre e cobalto a banda vibracional aparece em 1036 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico do grupo SO_3 e as bandas de estiramento assimétrico do SO_3 ocorrem na faixa de 1280-1225 e 1235 cm^{-1} . As deformações assimétricas do SO_3 estão na região de 640 e 630 cm^{-1} , nos compostos de cobre e cobalto e 630 e 637 cm^{-1} nos compostos de sódio e bário e as vibrações das deformações simétricas estão na região de 512 - 517 cm^{-1} .

Estudos da espectroscopia de absorção no infravermelho para amidas cíclicas, tiveram como objetivo correlacionar os modos vibracionais que ocorrem no grupo CO [ν_{CO}] na faixa de 1700 - 1500 cm^{-1} e no grupo NH [ν_{NH}] na faixa de 3300 a 3200 cm^{-1} , os quais correspondem ao ligante ϵ -caprolactama / 10 - 16 /. Estudos relacionados com a posição no espectro vibracional da frequência de estiramento ν_{CO} , para lactamas livres com anéis inferiores ou superiores a sete membros indicaram que o modo da vibração do CO, diminui para regiões de menor energia / 11, 12 / e a banda de estiramento C=N ν_{CN} é encontrada no espectro vibracional na região de 1500 cm^{-1} , para as amidas cíclicas e amidas cíclicas N-substituídas está presente apenas naquelas cujos anéis são superiores ou iguais a sete

membros, que adotam a conformação trans e ausente para aqueles que apresentam a coordenação cis na fase sólida / 13 /. Na coordenação dessas lactamas ao íon metálico as frequências de estiramento ν_{CO} , em geral apresentam-se em regiões de frequências menores em relação aos ligantes livres / 14 - 16 /.

Com o auxílio destas informações relatadas na literatura e dos espectros de absorção na região do infravermelho, das Figuras 3 a 5, foram feitas comparações das bandas vibracionais do ânion trifluorometanossulfonato, do ligante livre, com as bandas pelos compostos de adição.

4.2.2- Espectros de absorção na Região do Infravermelho dos compostos obtidos

Com relação às frequências vibracionais na região do infravermelho, Figuras 3 a 5, observa-se que a frequência vibracional de estiramento do grupo carbonila nos compostos de adição, desloca-se para região de menor energia $\cong 1630 \text{ cm}^{-1}$ em comparação com a banda do ligante livre da caprolactama $\nu_{\text{ligante}}=1650 \text{ cm}^{-1}$ / 11 /, indicando que a coordenação metal-ligante ocorre através do grupo carbonila.

Os modos vibracionais do ânion CF_3SO_3^- no caso de $\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$, $\nu_{\text{s}}\text{SO}_3$ e δSO_3 não se desdobram, exceto $\nu_{\text{as}}\text{SO}_3$. Este fato nos sugere que o ânion não está coordenado ao metal central / 12 /. Os estudos de difração de raios-X pelo método do monocristal do complexo de $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8 \cdot 3(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ mostraram que os ânions estão fora da esfera de coordenação.

Na Tabela 3 apresentamos os modos vibracionais destes compostos na região do infravermelho.

TABELA 3.- Frequências vibracionais correspondentes ao ânion trifluorometanossulfônico[CF₃SO₃] e ao ligante ε-caprolactama [C₆H₁₁NO].

a). Ln(C₆H₁₁NO)₈.(CF₃SO₃)₃: Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu.

b). Ln(C₆H₁₁NO)₇.(CF₃SO₃)₃:Ln= Gd, Tb, Dy, Yb, Lu.

<i>Ln(III)</i>	$\nu_{\text{C=O}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ [E] cm^{-1}	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ [A ₁] cm^{-1}	$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ [E] cm^{-1}	$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ [A ₁] cm^{-1}
<i>La</i>	1631	1242-1261-1291	1028	637	519
<i>Ce</i>	1626	1223-1243-1290	1029	637	518
<i>Pr</i>	1630	1248-1286-1339	1028	635	515
<i>Nd</i>	1632	1251-1287	1031	637	516
<i>Sm</i>	1634	1249-1291-1336	1028	636	518
<i>Gd</i>	1631	1224-1245-1298	1028	637	520
<i>Tb</i>	1634	1224-1244-1280	1028	637	519
<i>Dy</i>	1634	1234-1260-1279	1026	636	517
<i>Yb</i>	1625	1224-1244-1280	1029	637	519
<i>Lu</i>	1624	1223-1251-1294	1027	635	516

$\nu(\text{CO})_{\text{ligante } \epsilon\text{-caprolactama}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ / Ref. 11/.

FIGURA 3.- Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante ϵ -caprolactama, trifluorometanossulfonato de lutécio e do complexo de Lu(III) .

FIGURA 4. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III) e Eu(III).

FIGURA 5. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de Gd(III), Tb(III), Dy(III), Yb(III), Lu(III).

4.3.-DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X

4.3.1.- Introdução

Hoje em dia, a cristalografia por difração de Raios X tem contribuído amplamente ao desenvolvimento das diversas áreas da ciência. A química de coordenação têm sido amplamente enriquecida pelo desenvolvimento desta técnica quanto à identificação e caracterização das substâncias no estado sólido.

Os resultados da difração dos raios-X, são uma “impressão digital ” e vem sendo freqüentemente usados para atribuição de isomorfismo e na identificação de estruturas cristalinas dos compostos. Como nem sempre é possível obter cristais bem formados, o método do pó tem sido satisfatoriamente empregado, por ser operacionalmente muito simplificado possibilitando a obtenção de relações de isomorfismo na série.

4.3.2.-Difratogramas de raios X(Método do pó).

A análise dos difratogramas de raios-X dos compostos nos sugere a existência de seis tipos de estruturas diferentes: a primeira série corresponde ao composto de La(III), a segunda aos compostos de Ce(III), Pr(III), Nd(III) e Sm(III) , a terceira ao composto de Eu(III), a quarta ao composto de Gd(III), a quinta ao composto Tb(III) e a sexta aos compostos de Dy(III), e Lu(III):

TABELA 4.-Intensidades relativas e distâncias interplanares do composto de adição: $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

d	I / I ₀
12,87	17
12,20	22
11,12	8
8,98	36
7,93	7
6,43	26
5,46	4
4,89	100
4,58	24
4,48	59
4,24	12
4,10	11
3,31	12
3,20	12
3,03	16
2,27	8

FIGURA 3.- Difratoograma de raios-X (método do pó) do La(III).

TABELA 5.- Intensidades relativas e distâncias interplanares dos compostos de adição de Lantanídeos (III) $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$; Ln= Ce, Pr, Nd, Sm

Ce(III)		Pr(III)		Nd(III)		Sm(III)	
d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀	d	I/I ₀
22,63	8	22,52	6	22,63	11	22,40	6
12,87	15	12,95	12	12,95	8	12,80	9
11,26	100	11,23	49	11,29	100	11,18	100
10,22	6	10,54	2	10,20	5	-	-
9,81	4	-	-	9,92	5	9,18	2
8,40	6	8,46	12	8,38	5	8,33	2
7,46	34	7,45	15	7,78	10	7,75	5
6,79	5	6,80	5	6,79	8	6,77	3
6,39	22	6,41	24	6,39	8	6,38	11
5,59	33	5,59	6	5,60	13	5,57	16
4,72	8	4,72	8	4,83	21	4,82	5
4,47	97	4,47	41	4,47	42	4,46	83
3,38	30	3,38	2	3,38	7	3,38	5
3,20	15	3,19	100	3,19	28	3,18	48
2,79	8	2,79	2	2,79	9	2,75	5

FIGURA 4.- Difrátograma de raios-X (método do pó) do Ce(III)

TABELA 6.- Intensidades relativas e distâncias interplanares do compostos de adição de Eu(III): $\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

d	I/I ₀
21,96	11
12,72	16
11,07	87
10,08	10
8,27	8
7,35	28
6,11	21
5,03	16
4,56	100
3,72	21
2,74	13

FIGURA 5.- Difratoograma de raios-X (método do pó) do Eu(III)

TABELA 7.- Intensidades relativas e distâncias interplanares do compostos de adição $\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_7(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

d	I/I _o
29,42	14
13,84	14
12,44	19
11,07	10
10,25	11
9,05	8
7,99	14
6,46	14
5,25	10
4,95	100
2,95	13

FIGURA 6.- Difratoograma de raios-X (método do pó) do Gd(III)

TABELA 8.- Intensidades relativas e distâncias interplanares do composto de adição $\text{Tb}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_7(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

d	I/I _o
22,29	21
13,67	24
12,70	59
11,10	100
10,15	18
9,05	11
8,29	13
7,35	63
6,34	44
5,05	41
4,45	73
4,24	98
3,62	34
3,18	41

FIGURA 7.- Difratoograma de raios-X (método do pó) do Tb(III)

TABELA 9.- Intensidades relativas e distâncias interplanares dos compostos de adição de lantanídeos (III): $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_7(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ($\text{Ln}=\text{Dy}$ e Lu).

<u>Dy(III)</u>		<u>Lu(III)</u>	
d	I/Io	d	I/Io
-	-	29,42	11
-	-	14,52	5
12,76	18	12,95	26
11,74	5	11,93	8
10,82	10	10,93	12
-	-	9,90	21
8,83	9	8,89	10
8,38	13	8,85	14
7,44	27	7,49	39
6,55	11	6,58	14
5,60	22	5,64	21
4,90	100	4,92	100
4,65	10	4,67	11
4,34	20	4,36	34
3,90	24	3,95	28
3,61	17	3,62	21
3,40	17	3,41	19
3,31	13	3,32	17
2,40	19	2,95	24
2,86	12	2,87	13
2,67	14	2,68	16
2,55	17	2,55	21

FIGURA 8.- Difratoograma de raios-X (método do pó) do Lu(III)

4.3.3.-Difratograma de raios-X (método do monocristal) do composto de fórmula $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

Obteve-se um monocristal do composto de Pr(III) por evaporação lenta em solução de acetonitrila e os resultados da análise deste monocristal são coerentes com os resultados observados tanto nos espectros de absorção na região do infravermelho assim como também as medições de condutividade dos compostos de adição.

Os cálculos para a determinar a estrutura cristalina do monocristal foram feitos num computador Vax-3600 do IFQSC-USP, com os programas SHELX 76 / 17 / SHELXS 86 / 18 / e ORTEP / 19 /. Os resultados são apresentamos nas Tabelas 10 e 11 e nas Figuras 9 e 10.

TABELA 10.- Distâncias interatômicas [$\text{\AA}$] e ângulos de ligação [$^\circ$] ao redor do íon Pr(III).

Pr-O(5)	2.413(11)
Pr-O(7)	2.409(10)
Pr-O(8)	2.410(10)
Pr-O(4)	2.462(11)
Pr-O(2)	2.456(11)
Pr-O(1)	2.464(10)
Pr-O(3)	2.482(10)
Pr-O(6)	2.499(12)
O(5)-Pr-O(7)	75.0(5)
O(5)-Pr-O(8)	105.1(4)
O(7)-Pr-O(8)	75.4(4)
O(5)-Pr-O(4)	80.2(4)
O(7)-Pr-O(4)	140.1(4)
O(8)-Pr-O(4)	142.2(4)
O(5)-Pr-O(2)	140.5(4)
O(7)-Pr-O(2)	140.4(4)
O(8)-Pr-O(2)	77.4(4)
O(4)-Pr-O(2)	75.9(4)
O(5)-Pr-O(1)	146.3(4)
O(7)-Pr-O(1)	81.5(4)
O(8)-Pr-O(1)	91.6(4)
O(4)-Pr-O(1)	104.3(4)
O(2)-Pr-O(1)	71.0(4)
O(5)-Pr-O(3)	69.5(4)
O(7)-Pr-O(3)	122.9(4)
O(8)-Pr-O(3)	72.7(4)
O(4)-Pr-O(3)	74.6(4)
O(2)-Pr-O(3)	74.1(4)
O(1)-Pr-O(3)	144.1(4)
O(5)-Pr-O(6)	77.2(4)
O(7)-Pr-O(6)	73.4(4)
O(8)-Pr-O(6)	146.8(4)
O(4)-Pr-O(6)	70.9(4)
O(2)-Pr-O(6)	122.2(4)
O(1)-Pr-O(6)	73.1(4)
O(3)-Pr-O(6)	135.3(4)

De acordo com os resultados obtidos pelo método do monocristal o poliedro de coordenação é um dodecaedro distorcido, contendo as oito ϵ -caprolactamas, que estão ligadas através do átomo de oxigênio do grupo carbonila com o íon Pr(III) e também observa-se uma segunda esfera de coordenação, onde os íons de trifluorometanossulfonatos encontram-se desordenados. Estes resultados estão nas Figuras 9 e 10 / 20 /.

FIGURA 9.- Microsimetria em torno do íon Pr(III)

FIGURA 10.- Visão em perspectiva e numeração dos átomos do composto de $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

TABELA 11.-Parâmetros cristalográficos do monocristal

Fórmula:	C ₅₁ H ₈₈ F ₉ N ₈ O ₁₇ Pr S ₃ ,
Massa Molecular:	1493.38
Temperatura:	293(2) K
Comprimento de onda:	0,71073 Å
Sistema do cristal:	monoclínico
Grupo Espacial:	P2 ₁ /a
Dimensões da célula unitária:	
	$a = 20.124(2) \text{ Å}$
	$b = 15.529(3) \text{ Å}$
	$c = 22.889(4) \text{ Å}$
	$\beta = 102.957(10)^\circ$
volume:	$6970(2) \text{ Å}^3$
Z :	4
Densidade(calculada):	1.423 Mg/m ³
Coeficiente de Absorção:	0,883 mm ⁻¹
F(000):	3096
Tamanho do Cristal:	0.35 x 0.30 x 0.20 mm
Faixa de θ para a coleta de dados	0.91 a 24.97 °
Faixa dos índices	-23 ≤ h ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 27
Reflexões Medidas	12614
Reflexões Independentes:	12222 [R (int) = 0.0580]
Método de Refinamento	Mínimos quadrados com matriz completa
Dados e parâmetros	12211 / 0 / 802
Goodness - of- fit on F ²	1.067
Índices R [I > 2 sigma (I)]	R1=0.0869, wR2 = 0.1946
Índices R (todos os dados)	R1= 0.2344, wR2 =0.3265
$\Delta\rho$	1.341 and -0.637 e. Å ⁻³

4.4.- ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL

4.4.1.- Considerações gerais.-

Os espectros eletrônicos descrevem de maneira precisa aspectos das possíveis interações da radiação eletromagnética com a matéria, registrando mudanças nos estados eletrônicos e elucidando os diversos mecanismos que são responsáveis pelo aparecimento de cor / 21 /. A teoria do campo cristalino nos dá uma boa aproximação para correlacionar os espectros de absorção com a estrutura e os mecanismos de transição eletrônica.

Os lantanídeos La^{3+} , Lu^{3+} e Y^{3+} não apresentam bandas de absorção na faixa de 200 - 700 nm, porque os orbitais destes íons comportam-se como subcamadas fechadas, enquanto o Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} absorvem na região do ultravioleta-próximo até o infravermelho próximo. O Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , e Tm^{3+} absorvem na região do visível e o Yb^{3+} na região do infravermelho / 22 /.

A teoria do efeito do campo cristalino / 22 / é utilizada para correlacionar os espectros de absorção com a simetria ao redor do íon lantanídeo(III) num complexo. O campo cristalino é representado pelo hamiltoniano H_c que avalia a perturbação dos níveis de energia que sofre o íon livre ao ser desdobrado em subníveis e que é da ordem de 10^2 cm^{-1} . A resolução deste hamiltoniano depende dos operadores tensoriais C_q^k e dos coeficientes do campo cristalino B_q^k , este parâmetro depende da simetria do íon em estudo e são determinados a partir de dados espectrais.

Os deslocamentos das bandas de absorção no espectro eletrônico na região do visível são avaliados pelo efeito nefelauxético. Ocorrem deslocamentos das bandas para regiões de comprimento de onda maior em relação ao íon livre. Este fato é explicado por dois mecanismos possíveis de interação / 23 /:

- i) Participação direta dos orbitais 4f na formação de orbitais moleculares.
- ii) Transferência de alguma parte da densidade eletrônica do ligante para os orbitais 6s e 6p, desocupados do íon lantanídeo.

Em geral no espectro de absorção dos compostos com íons Ln(III) são observados deslocamentos do baricentro da banda de absorção para regiões de menor energia relacionados com a mistura dos orbitais metal-ligante. Este fenômeno é avaliado para cada uma das transições que ocorrem no íon. No caso do Nd(III): $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$ e $^2P_{1/2}$ o parâmetro nefelauxético β é obtido pela seguinte relação / 24 /:

$$\beta_1 = \frac{G[^{2S+1}L_{J(\text{composto})}](^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2})}{G[^{2S+1}L_{J(\text{Nd:LaF}_3)}](^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2})} \quad (1)$$

onde;

$G[^{2S+1}L_{J(\text{composto})}]$ é o baricentro da transição em estudo no composto de Nd(III), e $G[^{2S+1}L_{J(\text{Nd:LaF}_3)}] = 17329 \text{ cm}^{-1}$ corresponde à matriz de LaF_3 dopada com Nd(III) / 24 /. No caso da transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ é dado pela seguinte relação:

$$\beta_2 = \frac{G[^{2S+1}L_{J(\text{composto})}](^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2})}{G[^{2S+1}L_{J(\text{Nd:LaF}_3)}](^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2})} \quad (2)$$

Logo, o parâmetro nefelauxético é um valor médio que pode ser estimado de acordo com a expressão:

$$\bar{\beta} = \sum \frac{\beta_i}{n} \quad (3)$$

onde:

$\bar{\beta}$ = valor médio do parâmetro nefelauxético.

i = índice de um nível particular.

n = número de níveis. Quando $\bar{\beta} < 1$, existe uma contribuição covalente na ligação metal-ligante.

O fator de covalência ($b^{1/2}$), pode ser calculado a partir do parâmetro nefelauxético ($\bar{\beta}$), pela seguinte relação / 24 / :

$$b^{1/2} = \left[\frac{1}{2}(1 - \bar{\beta}) \right]^{1/2} \quad (4)$$

Esta expressão mostra o quanto as funções de onda dos orbitais f do íon lantanídeo se “misturam” com as funções de onda dos orbitais dos ligantes. Em geral, $b^{1/2}$ é pequeno, o que indica fraco caráter covalente.

O parâmetro de covalência de Sinha (δ) é um fator que indica o caráter covalente relativo dos compostos de lantanídeos(III) e pode ser calculado pela expressão / 25 /:

$$\delta = \frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}} \times 100 \quad (5)$$

Dependendo da magnitude do valor de δ , podemos sugerir se a contribuição covalente é fraca ($\delta < 1,5$) ou forte ($\delta > 1,5$) nos compostos de lantanídeos(III).

4.4.2.- Análises dos Espectros de Absorção dos compostos de Adição no estado sólido à temperatura ambiente e nitrogênio líquido, 77K.

Os espectros de absorção do composto de $\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ foram obtidos à temperatura ambiente 298 K e em nitrogênio líquido a 77 K. Na Figura 11, apresentamos os espectros de absorção do complexo de Nd(III) no estado sólido à temperatura de nitrogênio 77K (Fig. 11A), o espectro a temperatura ambiente (Fig. 11B) e finalmente o espectro a temperatura ambiente em solução de acetonitrila. As transições hipersensitivas: $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$ foram observadas entre 560 a 610 nm.

As transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$ observadas à temperatura ambiente não podem ser distinguidas uma da outra, porque se encontram em regiões muito próximas. No entanto, à temperatura de 77K foram resolvidas (Fig. 11 A), obtendo-se um número de bandas superior a cinco, isto corresponde ao desdobramento do nível $^4\text{I}_{9/2}$. Este resultado, sugere-nos que o íon Nd^{3+} do composto de adição está envolvido numa simetria não cúbica.

Avaliou-se quantitativamente a participação dos orbitais 4f do Nd^{3+} com os orbitais do ligante ϵ -caprolactama a partir dos parâmetros espectroscópicos como o coeficiente nefelauxético β , fator de covalência $b^{1/2}$ e o parâmetro de Sinha δ .

Para fazer estes cálculos, empregaram-se os valores de absorção do padrão de referência: $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3 = 23468 \text{ cm}^{-1}$ ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$) e 17329 cm^{-1} ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$) / 24 l. O grau de covalência foi avaliado pelo coeficiente

nefelauxético β , correspondente aos níveis $^4I_{9/2}$ e $^2P_{1/2}$, de acordo com as seguintes expressões:

Para a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}$:

$$\beta_1 (^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}) = \frac{E_{\text{baricentro}}(\text{regra de SIMPSON})}{17329 \text{ cm}^{-1}}$$

$$= 17282 / 17329 = 0,997$$

Para a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$:

$$\beta_2 (^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}) = \frac{E_{\text{banda}}(\text{maior energia do complexo})}{23468 \text{ cm}^{-1}}$$

$$= 23293 / 23468 = 0,993$$

O valor médio do parâmetro nefelauxético é dado por $\beta_i = (\beta_1 + \beta_2) / 2 = 0,995$

O tipo de interação Nd(III)-ligante é avaliado a partir do grau de covalência $b^{1/2} = 0,050$; $[b^{1/2} = [1/2(1-\beta)]^{1/2}]$, e o parâmetro de Sinha $\delta = 0,50$; $[\delta = ((1-\beta)/\beta) \cdot 100]$. Estes valores nos sugerem que a ligação é essencialmente iônica / 25 /.

FIGURA 11.-Espectros de absorção do composto de Nd(III).

Fig. A: no estado sólido 77K (Nitrogênio líquido)

Fig. B: no estado sólido à temperatura ambiente e

Fig. C: em solução de acetonitrila à temperatura ambiente.

4.4.3.- Análise dos Espectros de Absorção dos Compostos de Adição do Nd(III) em solução de acetonitrila e nitrometano a temperatura ambiente

A partir do espectro de absorção na região do visível em solução de acetonitrila (Figura 11-C), determino-se a força do oscilador ($P_{osc}=18,25 \times 10^{-6}$) correspondente às bandas hipersensitivas do complexo de Nd(III) $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ (560-610 nm). Este valor foi calculado de acordo com a seguinte equação, que está diretamente relacionada com a área da banda de absorção, absortividades molares ϵ , e o índice de refração (η).

$$P = 4,319E^{-9} \int \epsilon_i(\sigma) d\sigma$$

No ítem seguinte verificou-se a influência do ambiente químico na intensidade das transições $f \rightarrow f$, a partir do espectro de absorção do Nd^{3+} em solução de acetonitrila e nitrometano à temperatura ambiente (Figura 12). Observou-se que estes espectros são bastante parecidos, sugerindo-nos que a intensidade das transições $f \rightarrow f$ é pouco afetada pelo solvente.

FIGURA 12.- Espectro de absorção do complexo de Neodímio em solução de acetonitrila e nitrometano à temperatura ambiente.

4.5.- LUMINESCÊNCIA DO COMPOSTO DE Eu(III).

4.5.1.-Considerações gerais.

A espectroscopia de emissão é importante pelas suas várias aplicações nos diversos campos da ciência, como conversores de Luz UV-Visível, memórias ópticas, etc. / 26,27 /. Este avanço deve-se às propriedades luminescentes dos íons lantanídeos trivalentes especialmente Eu(III) e Tb(III), por apresentarem forte luminescência que propiciam inúmeras aplicações tecnológicas.

Baseados nas propriedades fluorescentes, WHAN & CROSBY classificaram os íons lantanídeos trivalentes em três classes / 28 /:

- a) Os íons que não apresentam fluorescência: La(III) [$4f^0$] e Lu(III) [$4f^{14}$].
O Gd(III) [$4f^7$] apresenta luminescência na região UV, geralmente dependente do campo cristalino e da simetria envolvida.
- b) Íons como Sm(III), Eu(III), Tb(III) e Dy(III) que geralmente exibem forte fluorescência devido ao fato de possuírem diferenças de energia relativamente altas entre o nível fundamental e o estado excitado, bem como o nível f excitado receptor se situa abaixo do nível tripleto do ligante.
- c) Os íons Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) e Yb(III) que, em geral mostram fraca fluorescência por causa das pequenas diferenças entre os estados de energia, permitindo dissipação por mecanismos que não envolvem emissão de luz.

Em geral a emissão pode ocorrer segundo o seguinte mecanismo:

⇒ Transferência de energia não radiativa intramolecular do estado triplete do ligante excitado para o cátion, com a emissão do último. Este mecanismo foi proposto pela primeira vez por Weissman / 29 / e tem sido objeto de vários estudos / 30 - 32 /.

FIGURA 13.- Diagrama do mecanismo do fenômeno de transferência de energia.

4.5.2.- Luminescência do composto de Eu(III) e a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Os espectros eletrônicos do espectro de emissão do Eu(III), foram obtidos na região do visível observando-se as transições eletrônicas $^5D_0 \rightarrow ^7F_{j(j=0-4)}$. Estas apresentam linhas muito fracas e tornam-se importantes porque nos fornecem informações tanto da simetria como da geometria de coordenação. Estas transições caracterizam-se por ter mecanismos de caráter de dipolo elétrico e de dipolo magnético contribuindo para a intensidade das bandas espectrais / 30 /.

Estas linhas são de grande aplicação na iluminação das telas de televisores e surgem a partir do nível emissor 5D_0 aos níveis $^7F_j (j=0-6)$ da configuração $4f^6$ / 31 /. Também são muito adequadas para o estudo das probabilidades de transições eletrônicas e suas intensidades dependem da simetria na qual o Eu^{3+} está envolvido / 30, 33 /.

O nível emissor 5D_0 não sofre o efeito do campo cristalino porque $J=0$. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é de caráter dipolo-magnético, pode apresentar no máximo três picos, não depende do campo cristalino e obedece às regras de seleção $\Delta J=0, \pm 1$ (é proibida para $J=0$) / 30, 34 /.

A transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é de caráter dipolo elétrico sua intensidade depende da microssimetria envolvendo o íon Eu(III), podendo apresentar até cinco picos. Quando a intensidade é maior que a da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, nos sugere a ausência de centro de inversão / 30 /.

O espectro de emissão do composto de Eu(III), a 77K mostrou a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de baixa intensidade e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ que

apresenta 3 bandas bem resolvidas e 1 ombro não bem resolvido (espécies A₂ e E) e finalmente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ mostrou 3 picos com boa resolução (componentes B₂ e E e 1 ombro não bem resolvido que, possivelmente, seja de caráter vibrônico). Com base no espectro de emissão obtido à 77K e de acordo a BÜNZLI e CHOPPIN / 30 /, atribuiu-se a microsimetria D_{2d}, para o íon Eu(III) distorcida para C_{2v}.

Com o objetivo de se obter informação dos efeitos da microsimetria, covalência e distância das ligações metal-ligante, foram medidas as intensidades relativas [η], para o complexo de Eu(III) e dos compostos lantanídeos trivalentes: La, Ce, Sm, Gd, Lu e Y: dopados com Eu(III). Assim como também determinou-se o efeito do ambiente químico na transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de acordo ao parâmetro de intensidade Ω_2 que foi obtido a partir da seguinte equação / 35,36 /:

$$n = \left[\frac{I_{^5D_0 \rightarrow ^7F_2}}{I_{^5D_0 \rightarrow ^7F_1}} \right] = \left[\frac{\eta \cdot \varpi(0-2)}{\eta \cdot \varpi(0-1)} \right] \left[\frac{A_{(0-2)}}{A_{(0-1)}} \right] \cdot \left[\frac{N_I}{N_I} \right] \quad (1)$$

Onde:

$\varpi\eta$ [erg]; corresponde a energia das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

N_I ; é o número médio de espécies excitadas pela radiação UV e é muito difícil de determiná-los teoricamente / 36 /.

I; representa a área da banda do espectro de emissão correspondente a cada um das transições consideradas, e além disso a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é de natureza de dipolo magnético e

é utilizada como banda de referência, porque ela não é sensível à influência do efeito do campo ligante sobre o íon metálico.

Os valores de A [s^{-1}], correspondentes às transições por dipolo magnético e dipolo elétrico são quantidades que estão ligadas à possibilidade de transições eletrônicas, conhecidas por coeficientes de emissão espontânea de Einstein, para o caso de emissão de fótons:

$$A = \frac{4 e^2 \omega^3}{3 \eta c^3} \chi \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left\langle {}^7F_J \| U^{\lambda} \| {}^5D_0 \right\rangle^2 \quad (2)$$

onde:

$$\chi_{(\text{fator de Lorentz})} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}, \eta_{(\text{índice de refração})} = 1,5 / 38 /$$

$\left\langle {}^7F_J \| U^{\lambda} \| {}^5D_0 \right\rangle^2$, elementos da matriz, correspondentes à transição

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 = 0,0032$ obtido da referência / 37 /.

Calcularam-se os coeficientes de emissão das transições A [s^{-1}] [${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$] e [${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$] tomando como referência a intensidade da transição $D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (dipolo magnético) obtida do espectro de emissão do Eu^{3+} (FIGURA 3) de acordo com as seguintes equações:

$$A_{0-1} [s^{-1}] = 0.31 \times 10^{-11} (\eta \cdot \nu_{0-1})^3 \quad (3)$$

Segundo a equação 1, calculou-se a probabilidade de emissão espontânea da transição [$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$], em termos da área dos picos das transições DM e DE, obtidos do espectro de emissão do Eu^{3+} (FIGURA 3). Os parâmetro eletrônicos de intensidade Ω_2 , foram obtidos experimentalmente de acordo com as equações 3 e 4.

$$A_{0-2}[s^{-1}] = \frac{1}{9} \left[2.31 \times 10^8 \cdot (\nu_{0-2})^3 \cdot \eta (\eta^2 + 2)^2 \Omega_{0-2} \right] \quad (4)$$

TABELA 1.- Probabilidades das transições eletrônicas: $[A_{0-1}, A_{0-2}] [s^{-1}]$ e os parâmetros de intensidade das transições eletrônicas Ω_2 , obtidas do espectro de emissão em N_2 (77 K) do $Eu(\epsilon-cl)_8(CF_3SO_3)_3$:

	$A [s^{-1}]$		$\Omega_2 \cdot 10^{-20} cm^2$
	$[^5D_0 \rightarrow ^7F_1]$	$[^5D_0 \rightarrow ^7F_2]$	Exp.
$Eu(\epsilon-cl)_8(CF_3SO_3)_3$	61,70	204,72	5,50
$Lu(\epsilon-cl)_7(CF_3SO_3)_3:2\%Eu(III)$	61,70	152,37	4.00

Estes resultados nos indicam a contribuição do efeito do acoplamento dinâmico na magnitude das intensidades da ordem de $5,50 \cdot 10^{-20} cm^2$, comparados com o valor do composto de Lu dopado com Eu^{3+} 2%, $\Omega_2 \cong 4,00 \cdot 10^{-20} cm^2$.

FIGURA 14.- Espectro de emissão do composto de adição do Eu^{3+} em nitrogênio líquido, 77 K, ($\lambda=394$ nm).

4.6.- Espectro de excitação do Eu(III).

O espectro de excitação do íon Eu(III) (Figura 4) apresenta bandas finas que correspondem as transições eletrônicas a partir do nível fundamental 7F_0 para os níveis de 5H_6 (318 nm), 5D_4 (362 nm), 5G_3 (376 nm), 5L_6 (banda mais intensa 394 nm), 5D_2 (hipersensitiva 465 nm), 5D_1 (dipolo magnético 526 nm), sugerindo a inexistência do efeito antena de parte do ligante. Este resultado é corroborado pelo coeficiente de absortividade molar $\epsilon = 54,00 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ do ligante ϵ -caprolactama obtido a partir do espectro de absorção em solução de acetonitrila. Este valor nos sugere que a transferência de energia intramolecular ligante $\rightarrow$ metal é muito fraca.

A intensidade de excitação relativa $\left[n_2 = \frac{{}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2}{{}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1} \right]$ de valor $\cong 10$

foi obtida do espectro de excitação. Segundo Blasse / 40 /, este valor é relativamente grande e nos sugere a contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico pelos oito ligantes que estão no redor de Eu(III), contribuindo assim para a intensidade hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, de acordo com a faixa $4 - 7 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para os parâmetros de intensidade de Ω_2 observados experimentalmente e apresentados na Tabela 2.

FIGURA 15.- Espectro de excitação do composto de adição de Eu^{3+} em nitrogênio líquido a 77 K, ($\lambda = 611 \text{ nm}$).

TABELA 2.- Probabilidade da transição eletrônica: [A_{0-2}] [s^{-1}] e a intensidade da transição eletrônica: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ avaliada a partir do parâmetro de intensidade Ω_2 e intensidades relativas η de emissão e excitação.

Ln(III):Eu(III)	A_{0-2} [s^{-1}]	$\Omega_2 10^{-20} \text{ cm}^2$		Exp.
		$\eta_1(\text{emissão})$		
Ce(ϵ -cl) $_8$ (CF $_3$ SO $_3$) $_3$:Eu(9%)	249,85	3,90	—	6,75
La(ϵ -cl) $_8$ (CF $_3$ SO $_3$) $_3$:Eu(9%)	224,30	3,50	—	6,07
Sm(ϵ -cl) $_8$ (CF $_3$ SO $_3$) $_3$:Eu(9%)	217,00	3,40	—	5,87
Y(ϵ -cl) $_7$ (CF $_3$ SO $_3$) $_3$:Eu(9%)	211,06	3,30	—	5,70
Eu(ϵ -cl) $_8$ (CF $_3$ SO $_3$) $_3$	204,72	3,20	11,00 ^(a)	5,50
Gd(ϵ -cl) $_7$ (CF $_3$ SO $_3$) $_3$:Eu(9%)	192,00	3,00	—	5,20
Lu(ϵ -cl) $_7$ (CF $_3$ SO $_3$) $_3$:Eu(2%)	152,37	2,36	—	4,10

ϵ -cl= ϵ -caprolactama.

a): η_1 : Intensidade relativa da Emissão. $\eta_{1\text{emissão}} = \left[\frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1} \right]$

b): η_2 : Intensidade relativa da Excitação. $\eta_{2\text{excitação}} = \left[\frac{{}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2}{{}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1} \right]$

FIGURA 16.- Espectro de emissão do composto de adição do Ce^{3+} em nitrogênio líquido a 77 K, ($\lambda=394$ nm).

FIGURA 17.- Espectro de emissão do composto de adição do La^{3+} em nitrogênio líquido a 77 K, ($\lambda=394$ nm).

FIGURA 18.- Espectro de emissão do composto de adição do Sm^{3+} em nitrogênio líquido a 77 K, ($\lambda = 394 \text{ nm}$).

FIGURA 19.- Espectro de emissão do composto de adição do Y^{3+} em nitrogênio líquido a 77 K, ($\lambda=394$ nm).

FIGURA 20.- Espectro de emissão do composto de adição do Gd³⁺ em nitrogênio líquido a 77 K, ($\lambda=394$ nm).

FIGURA 21.- Espectro de emissão do composto de adição do Lu^{3+} em nitrogênio líquido a 77 K, ($\lambda=394$ nm).

4.8.- ANÁLISE TÉRMICA.

4.8.1.-Considerações gerais.

Haszeldine e Kidd em 1954 / 41 / sintetizaram o ácido trifluorometanossulfônico servindo assim como um reagente importante para obter outros sais inorgânicos / 42 /. Thom / 43 / sintetizou pela primeira vez, compostos contendo trifluorometanosulfonatos de lantanídeos e ele patenteou estes compostos e, no ano seguinte, Massaux &Duyckaerts / 43 / publicaram um trabalho de sínteses de compostos anidros contendo lantânio, samário, európio e itérbio começando, assim o uso deste ácido para sintetizar compostos de coordenação com terras raras.

Anos depois, Roberts e Bykowski estudaram a decomposição dos sais de trifluorometanosulfonatos de lantanídeos(III) hidratados a partir de DTA / 44 / e Vicentini e colaboradores / 45 / determinaram a estrutura cristalina dos sais de Nd(III) e Ho(III), a partir de dados de raios-X, pelo método do monocristal.

Para complementar estes trabalhos, fizemos um estudo cinético tanto teórico como experimental, da desidratação dos trifluorometanosulfonatos de lantanídeos(III) eneidratados, a partir de dados termogravimétricos sob condições isotérmicas. Com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos, como a energia de ativação [$E_{act.} / \text{kJ mol}^{-1}$], fator pre-exponencial [A / s^{-1}], e a constante de velocidade da desidratação [k / s^{-1}].

Estudou-se, também a decomposição térmica dos compostos de adição de fórmula $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_x(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, [$x=8$, Ln(III)= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu] e [$x=7$, Ln(III)= Gd, Tb, Dy, Yb, Lu].

4.8.2.-Estudo cinético da desidratação dos trifluorometanossulfonatos enea hidratados $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, [Ln(III): La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Er] sob condições isotérmicas

Na atualidade, existe uma grande quantidade de trabalhos / 46-53 / que abordam o estudo cinético da decomposição térmica usando técnicas como TG, DTA, DTG e DSC, sob condições isotérmicas, de acordo com modelos cinéticos que a literatura oferece e envolvem complicados programas computacionais.

Neste trabalho, estudou-se o mecanismo da primeira etapa da desidratação desses sais, utilizando as curvas DSC e TG-DTG, para os compostos hidratados de La, Eu, Gd e Er, e Nd, respectivamente (Figuras 22 e 23).

Este estudo foi desenvolvido de acordo aos modelos cinéticos da Tabela 1, para obter os parâmetros cinéticos em condições isotérmicas.

TABELA 1. Modelos cinéticos que foram utilizados para o estudo do mecanismo cinético da primeira etapa da desidratação.

Símbolo da função	Nome do modelo cinético	$g(\alpha)$
1.- Curvas sigmoidais:		
Am: (m=2,3,4)	Avrami-Erofeyev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/m} = k.t$
Ax:	Prout-Tompkins modificado	$\ln\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right] + C = k.Lnt$
3.- Curvas desaceleratórias:		
3.1.- Baseadas nos modelos de geométricos:		
Rn (n=2,3)	Ordem 0	$1-(1-\alpha)^{1/n}=k.t$
3.2.- Baseadas nos modelos de difusão:		
D1:	Difusão unidimensional	$\alpha^2=k.t$
D2:	Difusão bidimensional	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha=k.t$
D3:	Difusão tridimensional	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=k.t$
D4:	Gistling-Brounshtein	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}=k.t$
3.3.- Baseadas na ordem de reação:		
F1:	1ª. Ordem).	$-\ln(1-\alpha)=k.t$
F2:	2ª. Ordem	$1/(1-\alpha)=k.t$
F3:	3ª. Ordem	$[1/(1-\alpha)]^2=k.t$

A partir das curvas termogravimétricas TG-DTG, determinaram-se as etapas da perda das moléculas de água, para cada um dos sais $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, onde Ln(III): La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Er, e estes resultados obtidos concordam com os estudos de Roberts e Bykowski, por DTA / 44 /. Apresentamos, a seguir as seguintes reações, que correspondem ao processo da desidratação:

Ln(III)= La, Nd

Ln(III)= Sm, Eu, Gd, Tb

Ln(III)= Er

Estes eventos de perda de moléculas de água foram confirmados por DSC, segundo a **FIGURA 1**. No caso do sal de La, a desidratação ocorre em dois eventos, e para os outros sais: Sm, Eu, Gd, Tb e Er, ocorre em três eventos. Na decomposição destes sais surgem também eventos exotérmicos entre 400-500 °C.

A partir dos dados termogravimétricos, determinou-se a composição percentual e o número de moléculas de água evaporadas que ocorrem na primeira etapa da desidratação, sendo seis moléculas de água que foram evaporadas para os sais de Sm, Eu, Gd, Tb e Er, e sete para La. As composições percentuais na perda de peso, para cada sal é: La=18,1% [teor: 18,2%], Sm=15.4% [teor: 15.2%], Eu= 15.4% [teor 15.2%], Gd =15.3% [teor.15.2%], Tb = 14.7% [teor:14.3 %].

FIGURA 22.- Curvas DSC dos compostos La, Sm, Eu, Gd, Tb e Er.

Na Figura 23, apresentamos as curvas TG-DTG, para o sal de Nd(III).

FIGURA 23.- Curvas TG e DTG, obtidas sob atmosfera dinâmica de Ar a razão de aquecimento a 10 °C/ min, do composto $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Para o estudo do processo da desidratação dos compostos hidratados, utilizou-se a seguinte reação: **A(sólido) → B(sólido)+ C(gás)**, de acordo com a literatura / 49 /. Para descrever este processo físico da desidratação da primeira etapa dos compostos enea hidratados, utilizou-se a seguinte expressão matemática, para determinar os parâmetros cinéticos:

$$g(\alpha) = \int_{T_0}^{T_i} k(T) dt \quad (1)$$

onde:

$k(T) = A \exp(-E/RT)$; (Lei de Arrhenius),

A= fator pre-exponencial,

α =fração de decomposição,

k= velocidade da reação

No entanto, a partir das curvas TG isotérmicas(**Apêndice 3**), observou-se que as perdas de água da primeira etapa da desidratação ocorrem de forma bastante estável. A equação 2, foi utilizada para determinar a fração decomposta α :

$$\alpha = \left(\frac{m_i - m_t}{m_i - m_{\infty}} \right) \quad (2)$$

onde:

m_i = massa inicial,

m_t = massa no tempo t e

m_{∞} = massa final,

α = fração de amostra decomposta.

O mecanismo cinético do processo da desidratação foi determinado através da seguinte equação:

$$g(\alpha) = k t + k_0 \quad (3)$$

O parâmetro $g(\alpha)$ é avaliado de acordo aos modelos matemáticos da Tabela 1, com a finalidade de explorar o processo de perda de massa que ocorre durante a primeira etapa da desidratação. A escolha do modelo matemático é feita de acordo com os valores do coeficiente de correlação linear $[r]$ e o desvio padrão da equação 3. Os cálculos dos parâmetros cinéticos foram realizados com 5 a 6 temperaturas programadas das curvas TG isotérmicas

Na Figura 24 observam-se as curvas sigmoidais que foram obtidas a partir do modelo **A2(Tabela 1)**. Estas curvas foram avaliadas de acordo à linearidade da equação 3 em função do valor do coeficiente de correlação linear $[r]$ para cada temperatura, apresentados no **Apêndice 1**.

FIGURA 24.- Decomposição isotérmica do sal de $\text{La}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, de acordo com o modelo cinético de Avrami-Erofeyev [A2] atmosfera de N_2 .

Para os outros sais: Sm, Eu, Gd, Tb, Er e Nd, observa-se um comportamento linear (Figura 25), estes ajustam-se ao mecanismo do modelo **R1** de acordo aos valores dos coeficientes de correlação linear apresentados no **Apêndice 1**.

FIGURA 25.- Decomposição isotérmica dos sais de $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Ln: a) Sm, b) Eu, c) Gd, d) Tb, e) Er, f) Nd; em atmosfera de N_2 , de acordo ao modelo cinético R1:

a) Sm(III):

b) Eu(III)

d) Gd(III)

d) Tb(III)

e) Er(III)

f) Nd(III)

Nas Tabelas 2 e 3, apresentamos as constantes da velocidade de reação k / s^{-1} , para cada uma destes sais hidratados, que foram descritos de acordo com a lei de Arrhenius e na Tabela 4 apresentamos os parâmetros cinéticos.

TABELA 2.- Constantes de velocidade de acordo ao modelo A2 para o La e o modelo R1, para Sm, Eu, Gd, Tb e Er.

Temperatura / °C								
Sal	53	57	59	61	63	65,5	67	70
$k \times 10^{-3} / s^{-1}$								
La	2,91	3,72	-	4,27	4,89	5,06	6,12	-
Sm	-	1,76	-	2,13	2,56	2,81	3,20	-
Eu	1,41	1,75	-	2,17	2,56	-	2,88	-
Gd	-	1,62	-	2,32	2,53	2,78	3,08	3,47
Tb	-	1,80	-	2,52	2,60	2,99	3,42	3,68
Er	0,83	-	0,97	1,10	1,40	1,62	-	-

TABELA 3.- Constantes de velocidade para o sal de Nd, de acordo com o modelo R1

Temperatura / °C				
57	61	65,5	70	74
$k \times 10^{-3} / s^{-1}$				
2,05	2,63	2,97	3,31	4,18

Estes dados variam de acordo com a temperatura, concordando assim com as leis da cinética química e, a partir deles, foram calculados os parâmetros cinéticos de acordo com a lei de Arrhenius. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Para complementar este estudo determinaram-se, teoricamente os parâmetros cinéticos e a constante de velocidade do mecanismo da desidratação, a partir de um novo algoritmo. Este foi derivado segundo o gráfico de NEWKIRK / 54 /, de acordo com a perda de massa [mg] versus diferentes intervalos de tempo [Δt], obtidos por termogravimetria em condições isotérmicas.

O procedimento matemático para derivar esta expressão matemática, está amplamente detalhado no **Apêndice 2**.

$$\ln \left[\frac{d(\alpha)}{dt} \right] = \ln k(T) + \ln \left[\frac{d(\alpha)}{d(g(\alpha))} \right] \quad (4)$$

onde :

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = \text{variação da amostra em função do tempo [s}^{-1}\text{]}.$$

$$d(g(\alpha)) = \text{fração mínima da amostra decomposta} \left[\frac{W}{W_{\text{inicial}}} \right]$$

$$W = \text{massa no tempo (mg)}$$

$$W_{\text{inicial}} = \text{massa inicial (mg)}$$

$$\alpha = \text{fração da amostra decomposta.}$$

A partir desta equação 4, determinou-se a $k(T)$ do processo de desidratação entre o estado inicial e o final da isotérma, de acordo com os dados das Figuras 1-5, apresentados no Apêndice 3. A partir destes dados, calcularam-se os parâmetros cinéticos de acordo com a equação de Arrhenius, apresentados na Tabela 4.

TABELA 4.- Parâmetros cinéticos obtidos a partir do gráfico da equação de Arrhenius, a partir dos dados isotérmicos segundo TG, dos $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Ln(III)	E / KJ mol ⁻¹	A / s ⁻¹	E / kJ mol ⁻¹	A / s ⁻¹
Experimentalmente^(a)		Segundo Newkirk^(b)		
La	45,78	$6,27 \times 10^3$	-	-
Nd	42,90	$1,23 \times 10^4$	38,95	$3,65 \times 10^5$
Sm	56,09	$1,29 \times 10^6$	57,00	$2,11 \times 10^8$
Eu	48,70	$9,07 \times 10^4$	47,00	$6,83 \times 10^6$
Gd	49,30	$1,14 \times 10^5$	49,00	$1,38 \times 10^7$
Tb	47,80	$7,11 \times 10^4$	-	-
Er	54,90	$4,60 \times 10^5$	51,33	$18,20 \times 10^6$

a) Estes dados foram obtidos, a partir dos modelos cinéticos A2 e R1

$$\text{A2: } [-\text{Ln}(1-\alpha)]^{1/n} = k.t$$

$$\text{R1: } 1-(1-\alpha)^{1/n} = k.t$$

b) Estes dados foram obtidos, a partir do modelo matemático.

$$\ln \left[\frac{d(\alpha)}{dt} \right] = \ln k(T) + \ln \left[\frac{d\alpha}{d(g(\alpha))} \right]$$

Na Tabela 4, mostram-se os valores da energia de ativação, obtidos a partir dos modelos cinéticos A2 e R1 e também pelo modelo matemático. Observa-se que estes resultados são bastante parecidos. Os valores obtidos para cada um destes compostos eneaidratados mostram-se diferentes e estes dados nos sugerem ter concordância com o trabalho de Vicentini e colaboradores / 45 /, com o estudo das estruturas cristalinas dos Nd(III) e Ho(III) eneaidratados que são muito diferentes.

**4.8.3.- Análise térmica(TG, DTG) dos compostos de fórmula:
 $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_x (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ [x = 8; Ln(III): Pr, Nd, Eu,
Gd] e [x = 7; Ln(III):Tb , Er, Tm, Yb, Lu].**

Os estudos termoanalíticos dos compostos de adição de trifluorometanossulfonatos foram executados em nosso laboratório com diferentes ligantes, obtendo muitas informações para a química de coordenação dos lantanídeos(III)/ 55-58 /.

Neste trabalho apresentamos os diferentes eventos de decomposição destes compostos na faixa de temperatura de 30 - 930 °C, a partir das curvas termogravimétricas (TG e DTG).

Nas análises térmicas dos compostos de Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} e Lu^{3+} , notou-se a perda de grande parte dos ligantes até a temperatura de 300°C. Não há, no entanto, nenhum patamar definido que permitiria a identificação dos produtos .

A decomposição final ocorre, segundo Roberts e Bykowski / 44 / com a eliminação de COF_2 e SO_2 e o resíduo pode ser identificado como LnF_3 e no final da série já se nota a formação de LnOF .

FIGURA 1.- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e a razão de aquecimento de 10 °C/min. $\text{Sm}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8 (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

FIGURA 2.- Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e a razão de aquecimento de 10°C/min. $\text{Yb}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_7 (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

Na Tabela 1, apresentamos os valores teóricos e experimentais obtidos na análise térmica

TABELA 1.- Valores teóricos e experimentais para os resíduos obtidos na análise térmica dos compostos de fórmula: $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 8\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$. $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 7\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$.

Ln(III)	%Teórico	%Experimental	Ln(III)	%Teórico	%Exper
Pr	13,2 (a)	13,7	Tb	15,4	15,3(a)
Nd	13,4 (a)	13,0	Er	15,9	15,2(a)
Sm	13,8 (a)	13,5	Tm	16,0	15,6(a)
Eu	13,9 (a)	13,4	Yb	16,3	17,0(a)
				14,7	14,9(b)
			Gd	14,2	13,9(a)
			Lu	16,4	15,6(a)
				14,8	15,4(b)

onde : (a) : LnF_3 .

(b) : LnOF .

Os fluoretos de lantanídeos em atmosfera de Ar interagem havendo a formação de oxofluoretos a temperatura superiores à 900°C . No caso do composto de itérbio já se nota essa formação.

4.9.- Referências bibliográficas.

- 1.-GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 1971.
- 2.-MAYER. U; Solvent effects on ion-pair equilibria. *Coord. Chem. Rev*, 21, 159 1976.
- 3.-COLTHUP, N. B, SALY, L.H, WIBERLEY, S. E. Introduction to infrared and Raman Spectroscopy. 3^a. ed. Academic Press, INC. 1990, 547 p.
- 4.-SILVERSTEIN, R. M, BASSLER, G. C, MORRILL, T. C. Identificação Espectrofotométrica de Compostos Coordenação. 3^a ed. Guanabara. Koogan, 1979. P.65-140.
- 5.-HOWELLS, R. D, McCOWN, I. D. Trifluoromethanesulfonic acid and derivatives. *Chem. Rev.*, 77, 69, 1977.
- 6.-SEMINARA, A, RIZZARELLI, E. Trifluoromethanesulfonate as Non-coordinating anion in lanthanide complexes. *Inorg. Chim.Acta.*, 40, 249, 1980.
- 7.-HASZELDINE, R. N. ; KIDD, J. M. Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part III. Trifluoromethane sulfonic, sulphinic and sulphenic acid and the infrared spectra of compounds containing - SO₂ - and S:O groups: *J. Chem. Soc.*, 2901, 1955.

- 8.-GRAMSTED, T, HASZELDINE, R. N. Perfluoroalkyl derivatives of sulfur .
Part IV. Perfluoroalkane sulfuric acid. J. Chem. Soc., 173, 1956.

- 9.-ARDUINI A.L, GARNETT M, THOMPSON R.C, WONG T.C., Magnetic and
spectral studies on cobalt(II) and copper (II) salts of methylsulfuric,
trifluoromethylsulfuric and paratolylsulfuric acids., Can. J. Chem., 53, 3812
1975.

- 10.-MILES, M. G, DOYLE, G, COONEY, R. P, TOBIAS, R. S. Raman and
Infrared spectra and normal coordinates of the trifluoromethanesulfonate
anion., Spectrochim. Acta, 25A, 1515, 1969.

- 11.-HALL, H. K, ZBINDEN, R. Infrared spectra and strain in cyclic carbonyl
compounds. J. Am.ChemSoc., 80 , 6428, 1958.

- 12.-HALLAM, H. E, JONES, C. M. Structures of cyclic amides. Part 1.
Monomeric Species. J. Mol. Structure; 1 425, 1968.

- 13.-ONES, L. R. Cis - trans isomeric about the peptide link. Spectrochim. Acta ,
23A, 1745, 1967.

- 14.-MADAM, S. K, MILLER, V. W, KWO, K. W. Transition metal nitrate
complexes of γ -butyrolactam. J. Inorg. Nucl. Chem.; 32, 3855, 1970.

- 15.-PATEL, A. C, BROOKE, J, GEOFFREY, G. C. Transition metal complexes
of σ -Mercaptobenzamides. J. Inorg. Nucl. Chem.; 35, 1855, 1973.

- 16.-**MECKER, R, MECKER, R. Jr.** Infrarotspektroskopische untersuchungen an der peptid-und thiopetiggruppe in ringen. Chem. Ber.; 89 343, 1956.

- 17.-**SHELDRICK, G.M**, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination University of Cambridge, 1976.

- 18.-**JOHNSON C.K**, ORTEP, Rep. ORNEL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

- 19.-**SHELDRICK, G.M**, SHELXS 86. Acta Crystallogr., Sect A, 46, 467,

- 20.-**VICENTINI. G, ALVAREZ, A. H. A, MATOS, J. R, ISOLANI, P. C. CASTELLANO, E. E, ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.** Lanthanide trifluorometanesulfonate complexes with caprolactam: synthesis, characterization and structure of the praseodymium compound. J. Coord. Chem., 43, 349, 1998.

- 21.-**CARNALL, W.T.** The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions solutions Handbook on the Physics of Rare Earth North-Holland Publishing, 1979.

- 22.-**YATSIMIRSKII, K. B and DAVIDENKO, N. K.** Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solutions. Coord. Chem. Rev. 27, 223 1979.

- 23.-**HENRIE D.E and. CHOPPIN G.R**, Environmental effects on $f \rightarrow f$ Transitions I "Hipersensitivty in some complexes of trivalents neodymium.: J.Chem.Phys.,49, 477, 1968.

- 24.-CARO, P and DEROUET, La configuration $4f^3$, du néodyme en phase solide: Influence de la structure et de la liason chimique. Bull. Soc. Chim. France, 1. 46, 1972.

- 25.-SINHA, Spectroscopic investigations of some neodymium complexes.: Spectrochim. Acta.22, 57 ,1966.

- 26.-MALTA. O L.Ligant rare-earth ion energy transfer in coordination compounds theorical approach. J.Lumin. 71, 229, 1997.

- 27.-MARTTI I, TAKALO H, SIMBERG, K, KANKARE, J. Enhanced Eu(III) ion luminescence and efficiente energy transfer between lantahnide chelates within the pilymeric structure in aqueous solutions. J. Chem. Soc. Perkin Trans, 2, 995, 1995.

- 28.-XIAO A. S, NGUYEN A.D, PERRY J.W, HUESTIS D.L, KACHRU R., Time domain holographic digital memory.Science 278, 97, 1997.

- 29.-WEISSMAN. S.I.,J. Chem Phys, 10, 215, 1942.

- 30.-BÜNZLI, J-C and CHOPPIN, G.R. Lanthanide probes in life, chemical and earth science-Theory and practice. Elsevier Science Publisher. B.V., 1989. P. 219-89.

- 31.-BLASSE.G and BRIL., Characteristic Luminescence., A., Phil. Tech. Rev.31 304, 1970

- 32.-**SABBATINI. N, GUARDIGLI M., LEHN J.M.**, Coord. Chem. Rev.123, 201, 1993.

- 33.-**SEMINARA. A. and MUSUMECI. A.**, Absorption and Enmission Spectra of Neodymium (III) and Europium (III) Complexes., Inorg. Chim. Acta. 95, 291, 1984.

- 34.-**PEACOCK R. D.** Intensities of Lanthanides $f \rightarrow f$ Transitions. Struct. Bonding 22, 83, 1975.

- 35.-Apostilas do curso: Espectroscopia I-II, ministrado pelo Professor Oscar Malta e Hermi F. Brito. USP-1997.

- 36.-**CONDON, E.U. and SHORTLEY G.H.**, The theory of atomic spectra. Cambrige at the University press. 1963.

- 37.-**CARNALL W.T, CROSSWHITE H and CROSSWHITE H.M** Energy Level Structure and Transitions Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 . Argonne National Laboratory and The Johns Hopkins University. EEUU.

- 38.-**MALTA O. L, BRITO H.F, MENEZES J.F.S, GONÇALVES F.R, SILVA E., ALVES S.J.R, FARIAS Jr.F.S, ANDRADE A.V.M.** Spectroscopy proprieties of a new light-converting device $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoacenate})_3 \cdot 2(\text{dibenzyl sulfoxide})$. A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. J. Lumin. 75, 255, 1997.

- 39.-CROSBY G. A. WHAN R.E., ALIRE R.M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelated role of the triplet state. J. Chem. Phys. 34, 743, 1961.

- 40.-BLASSE G, Vibronic transitions in rare earth spectroscopy. International Rev. Phys. Chem , 11, 70 ,1992.

- 41.-HASZELDINE R.N and. KIDD J.M. Perfluoroalkyl. Derivatives of sulphur. Part I. Trifluoromethanesulphonic acid.Part II. Trifluoromethanesulphonic acid, and sulphenic acid and the infrared spectra of compounds containing -SO₂- and SO : O groups, J.Chem.Soc.,4228, (1954); 2901, 195.

- 42.-LAWRANCE, G. A. Coordination trifluoromethanesulfonate and fluorosulfate. Chem. Rev. 86, 17, 1986.

- 43.-MASSAUX J and DUYCKAERTS G. Methode de préparation de sels anhydres de lanthanides pour la polarographie en solvants non aqueux aprotique Anal. Chim. Acta, 73,416, 1974.

- 44.-ROBERTS J E and BYKOWSKI J S.Thermal study of some lanthanide trifluoromethyl sulfonates.Termochim Acta, 25, 233, 1978.

- 45.-PAIVA SANTOS C. O.,CASTELLANO E.E, MACHADO L.C. and VICENTINI G. Crystal structures of Neodymium and Holmium Trifluoromethanesulfonate Enneahydrated. Inorg.. Chim. Acta 110, 83-86, 1985.

- 46.-**VARHEGYI G.** Integration of the rate constant and linearization of the Kinetic equations in non-isothermal reaction Kinetics. *Termochim Acta* , 25 201, 1978.

- 47.-**BROWN M E, GALWEY A. K and LI WAN A.** Realibity of Kinetic measurement for the termal dehydration of lithium sulphate monohydrate. Thermogravimetry and differential scanning calorimetriy. *Termochim Acta*, 220, 131, 1993.

- 48.-**RAVINDRA. K. AGRAWAL.** Analysis of non-isothermal reaction kinetics. *Termochim Acta*, 203, 93, 1992.

- 49.-**DOLLIMORE. D.** The application of thermal analysis in studying the thermal decomposition of solids. *Termochim Acta*, 203, 7, 1992.

- 50.-**HOARE I.C and. HURST H.J.** The evaluation of Kinetic parameters from thermgravimetric curves. *Termochim Acta*, 203, 127, 1992.

- 51.-**DOLLIMORE D, EVANS T A, YOKE F. Lee and. WILBURN F W.** Calculation of activations energy and pre-exponential factors from rising temperature data and the generation of TG and DTG curves from A and E values. *Termochim Acta*, 188, 777, 1991.

- 52.-**KOGA N and TANAKA H.** The Kinetics of the isothermal dehydration of lithium sulfatate monohydrate under a self-generated temperature condition. *Termochim Acta*, 224, 141, 1993.

- 53.-**MALEK J and CRIADO J M.** Empirical Kinetic models in thermal analysis. *Termochim Acta*, 203, 25, 1992.

- 54.-NEWKIRK, A. E.** Thermal methods of analysis. Anal. Chem., 32 1558, 1960.
- 55.-VICENTINI G and DA SILVA, M. A.** Adducts of hydrated lanthanide trifluoromethanesulfonates and pyrazine- N-Oxide. An.Acad.Brasil.Cienc.,54,1, 1982.
- 56.-VICENTINI G, ZINNER, L. B, DUNSTAN, P.O.** Thermal study of dimethylsulfoxide complexes of lanthanide trifluoromethanesulfonates. J. Less-Common.Met.,122,393, 1985.
- 57.-DUNSTAN P.O, ZINNER L.B, VICENTINI G.** Thermal analysis of hidrated rare-earth trifluoromethanesulfonates complexes with trans- 1-4-Dithiane Dioxide.Thermochim.Acta.107,387, 1986.
- 58.-CARVALHO. L.R, VICENTINI G and HANAOKA. W. N.** δ - Valerolactam adducts of lanthanide trifluoromethanesulfonates. An.Acad.Brasil.Cienc.,59,3 1987.
- 59.-VICENTINI G, ZINNER L.B, and CARVALHO L.R.** Thermogravimetric study of δ -Valerolactam lanthanoid trifluoromethanesulfonates complexes. Thermochim.Acta.,143,351, 1989.

CONCLUSÕES

Os compostos de coordenação de trifluorometanossulfonatos de lantanídeos(III), com ϵ -caprolactama foram caracterizados por análise elementar, condutância eletrolítica, espectroscopia vibracional no infravermelho, espectroscopia eletrônica de absorção e fluorescência(emissão e excitação).

Os resultados das análises elementares sugerem duas séries estequiométricas bem definidas e suas medidas de condutividade em acetonitrila nos indicam seu comportamento como eletrólitos, 1:2 e em nitrometano entre 1:1 e 1:2.

Os resultados dos espectros no infravermelho mostram que o Ln(III) está coordenado ao ligante ϵ -caprolactama através do átomo de oxigênio do grupo carbonila. Estes resultados foram confirmados pela estrutura do composto de Pr(III), obtida pelo método de difração de raios-X por monocristal. Os compostos são estruturalmente diferentes, segundo determinado pelo método de pó, havendo seis tipos de estruturas diferentes: a primeira série corresponde ao composto de La(III), a segunda aos compostos de Ce(III), Pr(III), Nd(III) e Sm(III), a terceira ao composto de Eu(III), a quarta ao composto de Gd(III), a quinta ao composto Tb(III) e a sexta aos compostos de Dy(III) e Lu(III):

O espectro de Emissão do composto de Eu(III), nos sugere que a microsimetria em torno do íon Eu(III) é D_{2d} distorcido para C_{2v} e o parâmetro de intensidade Ω_2 dos compostos Ln(III) dopados com Eu(III) e as intensidades relativas obtidas dos espectros de

emissão, $\eta_{1\text{emissão}} = \left[\frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1} \right]$ Eu(III) e do excitação do

$$\text{Eu(III)} \quad \eta_{2\text{excitação}} = \left[\frac{{}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2}{{}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1} \right], \quad \text{nos sugerem a influência do}$$

acoplamento dinâmico de parte dos ligantes ϵ -caprolactama que estão em torno ao metal central.

O comportamento térmico destes compostos, indicam a formação de LnF_3 e LnOF a temperaturas de 900 °C. Foram obtidos os parâmetros cinéticos da primeira etapa de desidratação para os sais de trifluorometanossulfonatos de lantanídeos(III) enea hidratados entre as temperaturas de 50 - 75 °C. Estes resultados nos sugerem que as moléculas de água estão fracamente coordenadas.

APÊNDICE 1

TABELA 1.- Coeficientes de correlação linear [r] dos sais $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: Ln(III)= La, Nd, de acordo ao modelo matemático A2: e o modelo R1 para os Ln(III): Sm, Eu, Gd, Tb e Er.

T/ °C	La	Sm	Eu	Gd	Tb	Er
53	0,9984	-	0,9995	-	-	0,9994
57	0,9990	0,9997	0,9971	0,9953	0,9996	-
59	-	-	-	-	-	0,9978
61	0,9995	0,9979	0,9957	0,9994	0,9996	0,9977
63	0,9997	0,9989	0,9980	0,9993	0,9995	0,9983
65,5	0,9990	0,9990	-	0,9987	0,9988	0,9983
67	0,9984	0,9992	0,9987	0,9987	0,9986	-
70	-	-	-	0,9985	0,9979	-

APÊNDICE 2

1.-Procedimento teórico para obter o algoritmo diferencial

A partir deste gráfico, derivou-se o algoritmo diferencial que avalia a perda de massa[mg] em função do tempo [t] segundo o método de Newkirk / 54 / e as equações correspondentes:

$$g(\alpha) = k t \quad (1)$$

A massa de uma amostra $g(\alpha)$, varia no tempo de acordo com o coeficiente angular:

$$\frac{d(g(\alpha))}{dt} = \frac{g_2(\alpha) - g_1(\alpha)}{(t_2 - t_1)} \quad (2)$$

Em seguida, diferenciou-se a equação 1 em função ao tempo e depois igualando-se com a equação 2, para obter a constante de velocidade $k(T)$ para os diferentes intervalos de tempo Δt :

$$\frac{\Delta g(\alpha)}{\Delta t} \cong \frac{g_2(\alpha) - g_1(\alpha)}{(t_2 - t_1)} = \frac{d(g(\alpha))}{dt} = k(T) \quad (3)$$

Segundo o mecanismo da reação $g(\alpha)$, que depende de duas variáveis que são a fração molar(α) e o tempo (t):

$$g(\alpha) = f(\alpha, t) \quad (4)$$

Pela regra da cadeia, estabeleceu-se a seguinte expressão:

$$\frac{d(g(\alpha))}{dt} = \frac{d(g(\alpha))}{d(\alpha)} \frac{d(\alpha)}{dt} \quad (5)$$

Arranjando a equação 5 e combinando com a equação 3, obteremos a equação 6, e esta expressão servirá para explorar o mecanismo da perda das moléculas de água, a partir de um ponto inicial até que o decaimento exponencial seja constante (ponto final). A partir destes dados de TG, obteve-se a constante de velocidade $k(T)$, de acordo com um ajuste da equação da reta.

$$\ln\left[\frac{d(\alpha)}{dt}\right] = \ln k(T) + \ln\left[\frac{d(\alpha)}{d(g(\alpha))}\right] \quad (6)$$

onde :

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = \text{variação da amostra em função do tempo [s}^{-1}\text{]}.$$

$$d(g(\alpha)) = \text{fração mínima da amostra decomposta} \left[\frac{W}{W_{\text{inicial}}} \right]$$

W = massa no tempo (mg)

W_{inicial} = massa inicial (mg)

α = fração da amostra decomposta.

Apartir dos resultados de $k(T)$ obtidos e de acordo com a equação de Arrhenius obteremos os parâmetros cinéticos (energia de ativação e a

constante de Arrhenius): $\ln k(T) = \ln A + \frac{E}{R} \frac{1}{T}$

APÊNDICE 3

FIGURA 1.- Sal de $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

- a).- Curvas termogravimétricas do sal.
- b).- Constante de velocidade $\text{Ln}k(T)$.
- c).- Parâmetros cinéticos obtidos.

FIGURA 1B.-

FIGURA 1C.-

FIGURA 2.-Sal de $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

- a).- Curvas termogravimétricas do sal.
- b).- Constante de velocidade $\text{Ln}k(T)$.
- c).- Parâmetros cinéticos obtidos.

FIGURA 2B.

FIGURA 2C.

FIGURA 3.- Sal de $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

- a).- Curvas termogravimétricas do sal.
- b).- Constante de velocidade $\text{Lnk}(T)$.
- c).- Parâmetros cinéticos obtidos.

FIGURA 3.B

FIGURA 3.C

FIGURA 4.- Sal de $\text{Gd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

a).- Curvas termogravimétricas do sal.

b).- Constante de velocidade $\text{Ln}k(T)$.

c).- Parâmetros cinéticos obtidos.

FIGURA 4B.

FIGURA 4C

FIGURA 5.- Sal de $\text{Er}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

- a).- Curvas termogravimétricas do sal.**
- b).- Constante de Velocidade de $\text{Ln}k(T)$.**
- c).- Parâmetros cinéticos obtidos**

Figura 5a.-

Figura 5b.-

Figura 5c.-