UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE TRIFLUOROACETATOS DE LANTANÍDEOS E A 2-PICOLINA-N-ÓXIDO (2-picNO).

HERMI FELINTO DE BRITO Dissertação de Mestrado

Orientador: Profa. Dra. LÉA BARBIERI ZINNER

SÃO PAULO 1984

Aos

.

meus pais, irmãos e familiares pelo apoio, estímulo, carinho e compreensão

À Profa. Dra. LEA BARBIERI ZINNER o meu reconhecimento, pela orientação segura, constante e amiga com que me auxiliou na realização desta dissertação.

•

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida;
- ao Prof. Dr. GERALDO VICENTINI, pelo estímulo e ajuda desprendida e pelo exemplo de profissionalismo e humanidade;
- ao Prof. Dr. ARIVALDO BEZERRA DO NASCIMENTO, a quem devo meu entusiasmo pela pesquisa científica;
- ao Sr. JOÃO BATISTA DE SOUZA, do Instituto de Geo-ciên cias, pela obtenção dos difratogramas de raios-X.
- aos amigos ADEMIR, ARCANJO, JIVALDO e SALES, pelos caminhos que percorremos e...;
- aos Professores, Estagiários e Funcionários do Instituto de Química da USP, especialmente os do Bloco 8 inferior, pelas proveitosas discussões e sugestões, apoio e amizade;
- aos colegas do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba, pelo incentivo;
- aos amigos CRUSPIANOS pelos momentos de descontração, agradáveis companhias, amizades e rica convivência;
- à LIN CHAU LING pela amizade e cuidado na datilografia;
- e a todas as amigas que direta ou indiretamente contr<u>i</u> buiram para este trabalho.

o meu agradecimento.

<u>I</u>NDICE

.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1.	INTRODUÇÃO	1
1.2.	OBJETIVOS	3
	1.2.1. Objetivo Geral	3
	1.2.2. Objetivos Específicos	3

2. ASPECTOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.	CONSIDERAÇÕES	GERAIS SOBRE OS LANTANÍDEOS	5
2.2.	CONSIDERAÇÕES	SOBRE AMINÓXIDOS	8
2.3.	COMPOSTOS CONT	TENDO O ÍON TRIFLUOROACETATO	15

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATÉRIAS PRIMAS	27
3.1.1. Óxidos dos Elementos de Lantanídeos	27
3.1.2. Ácido Trifluoroacético (HTFA)	27
3.1.3. 2-Picolina-N-Óxido (2-picNO)	28
3.1.4. <u>Solventes</u>	28
3.2. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS	29
3.2.1. Preparação dos Trifluoroacetatos de Lantanídeos	
Hidratados	29
3.2.2. <u>Sintese dos Compostos de Adição</u>	29
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO	31
3.3.1. Procedimento Analítico	31
3.3.1.1. Determinação Quantitativa dos fons Lan- tanídeos	31
3.3.1.2.Determinação Quantitativa de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio	31
3.3.2. Medidas de Condutância Eletrolítica	31
3.3.3. Testes de Solubilidade	33
3.3.4. Difratogramas de Raios-X pelo Método do Pó	33
3.3.5. <u>Medida do Índice de Refração</u>	34
3.3.6. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	34
3.3.7. Espectros de Absorção Eletrônica do Composto de	
Neodímio na R gião do Visível	34
3.3.8. Espectros de Emissão do Composto Eu(TFA) ₃ .2(2-picNO)	35
3.3.9. Medidas dos Intervalos de Fusão	35

4. <u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>

4.1. ASPECTOS GERAIS	36
4.1.1. Preparação e Características Gerais dos Compostos	
•de Adição	36
4.1.2. <u>Dados Analíticos e Estequiometria Sugerida</u>	37
4.1.3. <u>Medidas dos Intervalos de Fusão</u>	39
4.2. MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA	40
4.3. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA OS COMPOSTOS Ln (TFA) 3.2(2-picNC))-
MÉTODO DO PÓ	42
4.4. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA RECIÃO DO INFRAVERMELHO	49
4.4.1. Considerações sobre o Ânion Trifluoroacetato	49
4.4.2. Considerações sobre a 2-picolina-N-óxido	54
4.4.3. Espectros de Absorção na Região do Infraverme-	
lho dos Compostos Ln(TFA) ₃ .2(2-picNO)	55
4.5. ESPECTROS ELETRÔNICOS NA REGIÃO DO VISÍVEL	63
4.5.1. Considerações Teóricas	63
4.5.1.1. Considerações Espectroscópicas sobre os	
Lantanideos	63
4.5.1.2, Hipersensitividade	68
4.5.1.3. Parametro Nefelauxético	72
4.5.1.4. Considerações sobre os Espectros do Íon Neodímio	75
4.5.2. Espectro de Absorção na Região do Visível do	
Composto de Fórmula Nd(TFA) ₃ .2(2-picNO)	= -
	79

|--|

4.6.1.	Considerações	Gerais	sobre	as	Propriedades

5. RESUMO E SUMMARY

5.1.	RESUMO	• • • • •		•••••	•••••		101
5.2.	SUMMARY	• • • • •		• • • • • • • •	•••••	••••	103
REFER	ÊNCIAS BI	BLIOG	RÁFICAS	••••	•••••		105
APÊNE	DICES			,			117

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

Apesar da química de coordenação dos lantanídeos* ter apresentado grande desenvolvimento nos últimos anos, os compostos já preparados apresentam quase exclusivamente ânions deriv<u>a</u> dos de ácidos inorgânicos.

Atualmente, os grupos de pesquisas vêm dando maior ênfase aos estudos dos ânions originados de ácidos orgânicos, essencialmen te aqueles de alto grau de ionização, a fim de observar as diferenças e/ou semelhanças existentes.

A maioria dos ions lantanideos possui estado de oxidação +3, são fortemente eletropositivos e tem, comparativamente, raios iônicos elevados, que decrescem do lantânio ao lutécio, diminuição que é conhecida como "contração lantanídica". Devido à distribuição eletrônica dos ions lantanídeos, os elétrons 4f são fortemente blindados pelo octeto $5s^{2}5p^{6}$, de tal modo que não participam significativamente na formação ou nas ligações dos complexos. A influência da diminuição do tamanho dos ions ao longo da série pode provocar variações no núm<u>e</u> ro de coordenação nos diversos compostos de lantanídeos e alterar a geometria dos mesmos.

O ítrio, embora não seja um lantanídeo, tem propried<u>a</u> des químicas muito semelhantes a este , e seu raio iônico tem valor intermediário entre hôlmio e érbio |34|.

O ânion trifluoroacetato derivado do ácido trifluoroacético possui características coordenantes muito interessantes |21| e quando se coordena, pelo átomo de oxigênio, pode ligar-se como monodentado e/ou bidentado ou formando ponte (Figura 4.1).

Λ 2-picolina-N-óxido, que é um ligante bem conhecido, possui alta capacidade coordenante e forma complexos com asmais diferentes estequiometrias (Tabela 2,3).

A presente dissertação não pretende ser o ponto terminal da química de coordenação da 2-picolina-N-óxido, mas foi escrita na esperança de estimular a investigação deste fascina<u>n</u> te aspecto da química de coordenação.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Contribuir para o estudo dos compostos de adição dos sais de terras raras com ligante com oxigênio como átomo doador.

1.2.2. Objetivos Específicos

Preparar e caracterizar os compostos de adição entre trifluoroacetatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) com a 2picolina-N-óxido.

Caracterizar os compostos obtidos através de análises elementares, medidas de condutância, difratogramas de raios-X, pelo método do pó, espectros vibracionais,eletrônicos e de fluorescência.

Abordar aspectos relativos à ligação metal-ligante por intermédio do efeito nefelauxético, a fim de medir o grau de io nicidade da referida ligação.

2. ASPECTOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS LANTANÍDEOS

Os lantanídeos são elementos da série das terras raras que se caracterizam por uma camada 4f parcialmente completa, blindada da interação com sua circunvizinhança química pela camada completa mais externa $5s^25p^6$. Os fons trivalentes, que são os mais estáveis, apresentam, geralmente, uma configuração eletrônica fundamental $|Xe|4f^n$. As propriedades espectroscópicas e magnéticas mais interessantes dos elementos $4f^n$ são consequências desta configuração eletrônica /47/.

Na Tabela 2.1 reproduzimos as configurações eletrôn<u>i</u> cas dos lantanídeos (estado fundamental) para as formas atômica e iônica, juntamente com os respectivos termos espectroscopicos /47/.

Tabela 2.1 - Configurações eletrônicas dos lantanídeos (estado fundamental) para as formas atômica e iônica, juntamente com os termos espectroscópicos.

NQ ATÔ-	SÍMBOLO	CONF	IGURAÇÃO (TERMO	ESPECTROSCÓP	ICO)
MICO		Ln ⁰	Ln ⁺	Ln ²⁺	Ln ³⁺
57	La	$5d^{1}6s^{2}(^{2}D_{2})$	$5d^2(^{3}F)$	$5d^{1}(^{2}D)$	$4f^0(^1s)$
5,		$\int \frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \frac{1}{3} $	$A_{c1} = \frac{1}{2}$	$\int d^{-1} (D_{3/2})^{-3/2}$	$41 (3_0)$
58		$4f 5d 6s (G_4)$	4f d 6s (G _{7/2})	4± ('H ₄)	4f ^{-(-F} 5/2)
59	Pr	$4f^{3}6s^{2}(^{4}I_{9/2})$	$4f^{3}6s^{1}(^{5}I_{4})$	4f ³ (⁴ I _{9/2})	$4f^{2}(^{3}H_{4})$
60	Nd	$4f^{4}6s^{2}(^{5}I_{4})$	4f ⁴ 6s ¹ (⁶ I _{7/2})	4f ⁴ (⁵ I ₄)	4f ³ (⁴ I _{9/2})
61	Pm	$4f^{5}6s^{2}(^{6}H_{5/2})$	4f ⁵ 6s ¹ (⁷ II ₂)	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})	4f ⁴ (⁵ I ₄)
62	Sm	$4f^{6}6s^{2}(^{7}F_{0})$	4f ⁶ 6s ¹ (⁸ F _{1/2})	4f ⁶ (⁷ F ₀)	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})
63	Eu	$4f^{7}6s^{2}(^{8}S_{7/2})$	4f ⁷ 6s ¹ (⁹ S ₄)	4f ⁷ (⁸ s _{7/2})	$4f^{6}({}^{7}F_{0})$
64	Gd	$4f^{7}5d^{1}6s^{2}({}^{9}D_{2})$	$4f^{7}5d^{1}6s^{1}({}^{10}D_{5/2})$	4f ⁷ 5d ¹ (⁹ D ₂)	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})
65*	Tb	$4f^{9}6s^{2}(^{6}H_{15/12})$	4f ⁹ 6s ¹ (⁷ H ₈)	4f ⁹ (⁶ H _{15/2})	4f ⁸ (⁷ F ₆)
66	Dy	$4f^{10}6s^2({}^5I_8)$	4f ¹⁰ 6s ¹ (⁶ I _{17/2})	4f ¹⁰ (⁵ I ₈)	4f ⁹ (⁶ H _{15/2})
67	Но	$4f^{11}6s^2(^41_{15/2})$	4f ¹¹ 6s ¹ (⁵ 1 ₈)	4f ¹¹ (⁴ 1 _{15/2})	4f ¹⁰ (⁵ I ₈)
68	Er	$4f^{12}6s^2({}^{3}H_6)$	$4f^{12}6s^{1}(^{4}H_{13/2})$	4f ¹² (³ H ₆)	4f ¹¹ (⁴ 1 _{15/2})
69	Tm	$4f^{13}6s^2({}^{2}F_{7/2})$	$4f^{13}6s^{1}({}^{3}F_{4})$	$4f^{12}(^{2}F_{7/2})$	$4f^{12}({}^{3}H_{6})$
70	Yb	$4f^{14}6s^2(^1S_0)$	$4f^{14}6s^{1}(^{2}S_{1/2})$	$4f^{14}(^{1}s_{0})$	4f ¹³ (² F _{7/2})
71	Lu	$4f^{14}d^{1}6s^{2}({}^{2}D_{3/2})$	$4f^{14}6s^2(^1s_0)$	$4f^{14}6s^{1}({}^{2}S_{1/2})$	$4f^{14}(^{1}s_{0})$

* Estado fundamental para Tb⁰ e Tb⁺ pode ser 4f⁸5d¹6s² e 4f⁸5d¹6s¹, respectivamente.

Diferentemente do que ocorre com os orbitais <u>d</u> dos elementos de transição, os orbitais 4f dos lantanídeos não contribuem significativamente nas ligações dos íons destes elementos.

Uma comparação geral entre as propriedades de ligação e de coordenação dos ions lantanideos e dos ions mais estudados dos metais de transição 3d, é apresentada na Tabela 2.2 /34/.

Verifica-se que os arranjos típicos espaciais dos fons lantanídeos são bastante diferentes dos apresentados pelos fons dos metais de transição d. Esta diferença é devida à desiguald<u>a</u> de apresentada entre estas duas séries de elementos no que diz respeito ao tamanho dos fons. Como os fons lantanídeos têm um tamanho maior, isto implica num aumento no número de coordenação. Os metais de transição d apresentam com alguma dificuldade núm<u>e</u> ro de coordenação igual a seis, devido à forte repulsão dos ligantes na esfera de coordenação.

Os ions lantanideos normalmente apresentam número de co ordenação variando de seis a nove, ocorrendo exemplos com números menores e com número de coordenação de 10 a 12. Verifica-se esta alta coordenação (10 e 12) com ligantes pequenos como nitratos que podem atuar como bi e tridentado. O número de coorde nação comum para os complexos envolvendo terras raras é oito com um arranjo dodecaedral ou antiprisma quadrado /34/.

As interações químicas que ocorrem com os lantanídeos são essencialmente iônicas, porém com alguma contribuição covalente, devida à pequena participação dos elétrons 4f,

	ÍONS LANTANÍDEOS	ÍONS METÁLICOS DE TRANSIÇÃO
ORBITAIS METÁLICOS	4 f	3d
RAIO IÔNICO (Å)	106-0,85	0,75-0,6
NO DE COORDENAÇÃO (MAIS COMUNS)	6,7,8,9 .	4,6
POLIEDRO DE COORDENAÇÃO	prisma trigonal anti-prisma quadrado dodecaedro	quadrado planar tetraedro cctaedro
LIGAÇÃO	fraca interação orbital metal-ligante	forte interação orbital metal-ligante
DIREÇÃO DA LIGAÇÃO	pouca preferência para ligações direcionais	forte ligação direcional
FORÇA DE LIGAÇÃO	os ligantes em ordem de eletronegatividade F ⁵ , OH ⁻ , H ₂ O; NO ₃ /, Cl ⁻	as forças de ligações determinadas pela int <u>e</u> ração orbital normal- mente seguem a ordem CN ⁻ , NH ₃ , H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻
COMPLEXO EM SOLUÇÃO	iônica, troca rápida do ligante	frequentemente covalente; complexos covalentes normalmente com troca lenta do ligante

Tabela 2.2 - Comparações dos ions metálicos 4f-3d

2.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE AMINÓXIDOS

2.2.1. Aminóxidos Aromáticos como Ligantes

Os primeiros compostos como monoaminóxidos aromáticos foram obtidos em 1964 /43/.

Os aminóxidos aromáticos atuam como doadores de pares eletrônicos, formando compostos de adição e complexos com uma v<u>a</u> riedade de moléculas receptoras, tais como sais metálicos, hal<u>o</u> gênios e compostos orgânicos /53/.

O grupo N⁺-O⁻ é fortemente polarizado em ambas direções e pode agir ou como receptor, ou como doador de elétrons. O par de elétrons do nitrogênio neste aminóxido,antes da formação da ligação N-O, encontra-se em um orbital sp², de modo que a ligação N-O está no mesmo plano do anel aromático e os el<u>é</u> trons $2p_{\pi}$ do oxigênio interagem diretamente com sistema de elétron π do anel /33/.

2.2.2. Propriedades Gerais e Estruturais dos Aminóxidos

A reatividade das piridinas-N-óxidos, bem com outras propriedades físicas características têm sido atribuídas às diferentes configurações eletrôncias da molécula. Contribuições pr<u>a</u> ticamente iguais das estruturas canônicas, representadas nos desenhos I, II e III abaixo, têm sido sugeridas /33/.



Substituintes que retiram elétrons do anel nas posições 2 ou 4 aumentam a contribuição da estrutura II; por outro lado, substituintes que doam elétrons no anel aumentam a contribuição III.

Complexos com aminóxidos aromáticos derivados da pirid<u>i</u> na, em particular a 2-picolina-N-óxido, ligante este que vem se<u>n</u> do estudado sistematicamente estão resumidos na Tabela 2.3.

A 2-picolina-N-óxido (2-picNO) é um composto cíclico, c<u>u</u> jo anel de seis membros contém um heteroátomo de nitrogênio e l<u>i</u> gado a este um átomo de oxigênio, apresenta um grupo metila na posição 2 do anel, Sua fórmula C_6H_7NO pode ser representada por /64/:



Complexos de terras raras com 2-picolina-N-óxido Tabela 2.3.

ÂNION	RESUMO	REFERÊNCIA
ы В	$ \begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	4 4 * 78
	<pre>Ln(NO₃)₃.3(2-picNO) (Ln = La-Lu, Y) CONDUTÂNCIA MOLAR: não eletrólito (acetonitrila, nitrometano). RAIOS-X: 4 séries isomorfas. IV: a coordenação (Ln-L) é feita pelo oxigênio da 2-picNO e o ânion também está coordenado. ESPECTRO VISÍVEL (Nd)*: sítio não cúbico. ß = 0,989; b¹/² = 0,074; 6 = 1,11; P = 41.7 (nitrometano). ESPECTRO EMISSÃO (Eu): simetria provável D_{3h} e geometria prisma trigonal triencapuzado. NC: 9. Ln(NO₃)₃.3(2-picNO).2H₂O (Ln = La) Ln(NO₃)₃.3(2-picNO).2H₂O (Ln = La) Ln(NO₃)₃.3(2-picNO) (Ln = Nd, Sm, Tb, Dy, Yb) CONDUTÂNCIA MOLAR: eletrólitos 1:2 (nitrobenzeno - DMF). IV: não apre- senta bandas de água (exceto para o composto de La). A coordenação Ln-L é feita pelo oxigênio do ligante. Todos grupos nitratos são bidentados. DTA - Nd, Tb, Dy.</pre>	58 87 *
	νιν, ιν, υγ.	

ÂNION	RESUMO	REFERENCIA
CIO 4	$ Ln (CIO_{4}^{-})_{3}, 7 (2-picNO) \cdot nH_{2}O (n = 3, Ln = La-Tm, Y) \\ (n = 2, Ln = Yb, Lu) \\ CONDUTÂNCIA MOLAR: eletrólitos 1:3 (acetonitrila. RAIOS-X: 2 séries iso-morfas. IV: apresenta bandas de água. A coordenação é feita pelo oxigênio do ligante. O fon CIO_{4} mantém sua simetria Td. ESPECTRO VISÍVEL (Nd)*: sítio não cúbico. \beta = 0,988; b^{1/2} = 0,078; \delta = 1,25; P = 45,1 (ritrometano). \\ ESPECTRO EMISSÃO (EU)*: simetria provável C_{2V} e geometria prisma trigonal monoencapuzado. NC: 10 (n = 3) e 9 (n = 2). \\ \end{cases} $	× 1 0: 8 8
	Ln(ClO ₄) ₃ .(2-picNO) ₇ .2H ₂ O (Ln = La, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho) CONDUTÂNCIA MOLAR: eletrólito 1:3 (acetonitrila). IV: apresenta bandas de água. A coordenação Ln-L é feita pelo oxigênio do ligante. Espectro ¹ H NWR do ligante e do complexos foram feitos em acetonitrila.	35
	LnCl ₃ .3(2-picNO).2H ₂ O (Ln = Pr, Nd, Eu-Ho) CONDUTÂNCIA MOLAR: eletrólitos 1:1 (metanol). RAIOS-X: 2 séries isomorfas.	18 1
C1	IV: apresenta bandas de água. A coordenação Ln-L é feita pelo oxigênio do ligante. ESPECTRO VISÍVEL (Nd) *: sítio não cúbico. $\beta = 0,983$; $b^{1/2} = 0,992$; $\delta = 1,73$. ESPECTRO EMISSÃO (Eu) *: simetria provável C ₃ ou C _{3V} . Geometria prisma trigonal biencapuzado.	87,
	LnCl ₃ .4(2-picNO) (Ln = La, Pr) LnCl ₃ .5(2-picNO) (Ln = Nd, Sm, Tb, Er e Y) CONDUTÂNCIA MOLAR: não eletrólitos (acetonitrila). IV: a coordenação Ln-L é feita pelo oxigênio do ligante.	73

ÂNION	RESUMO	REFERÊNCIA
, Г.	$ \begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	8 2 4
NCS	$ \begin{split} \text{Ln}(\text{NCS})_3.5(2-\text{picNO}) (\text{Ln} = \text{La-Pr}) \\ \text{Ln}(\text{NCS})_3.4(2-\text{picNO}) (\text{Ln} = \text{Nd-Eu}) \\ \text{Ln}(\text{NCS})_3.3(2-\text{picNO}) (\text{Ln} = \text{Eu-Lu}, \text{Y}) \\ \text{Ln}(\text{NCS})_3.3(2-\text{picNO}) (\text{Ln} = \text{Eu-Lu}, \text{Y}) \\ \text{CONDUTÂNCIA MOLAR: não eletrólitos (acetonitrila). RAIOS-X: 3 série iso \\ \text{morfas. IV: a coordenação Ln-L é feita pelo oxigênio da 2-picNO. 0 íon \\ \text{NCS}^- está ligado a TR pelo nitrogênio. ESPECTRO VISÍVEL (Nd)*: sítio não \\ \text{cúbico. } & = 0,987; \ \text{b}^{1/2} = 0,081; \ \delta = 1,33; \ \text{P} = 27,4 (nitrometano). ESPECTRO \\ \text{EMISSÃO (EU)*: simetria possível C}_{3V}. Geometria trigonal monoencapuzado - \\ \text{Ln}(\text{NCS})_3.4(2-picNO) e prisma trigonal Ln(\text{NCS})_3.3(2-picNO). \end{split}$	19 87 *
ъF 6	$ \begin{split} & \text{Ln}(\text{PF}_6)_3.7(2-\text{picNO}) (\text{Ln} = \text{La-Sm}) \\ & \text{Ln}(\text{PF}_6)_3.6(2-\text{picNO}) (\text{Ln} = \text{Sm-Lu}, \text{Y}) \\ & \text{CONDUTÂNCIA MOLAR: eletrólitos 1:3 (acetonitrila e nitrometano. RAIOS-X:} \\ & \text{CONDUTÂNCIA MOLAR: eletrólitos 1:3 (acetonitrila e nitrometano. RAIOS-X:} \\ & \text{2 séries isomorfas. IV: a coordenação Ln-L é feita pelo oxigênio do li-gante. ESPECTRO VISÍVEL (Nd)*: sítio não cúbico. B = 0,988; b^{1/2} = 0,76; \\ & \delta = 1,18; \ P = 45,7 (nitrometano. ESPECTRO EMISSÃO (Eu)*: simetria possivel D_{2h}. Geometria octaedro distorcido. \end{split}$	* 8 8 3 8

REFERÊNCIA	8 6	81
RESUMO	$\begin{split} & \text{Ln} \left(\text{ReO}_4 \right) _3 \cdot 5 \left(2 - \text{picNO} \right) (\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu}) \\ & \text{Ln} \left(\text{ReO}_4 \right) _3 \cdot 4 \left(2 - \text{picNO} \right) (\text{Ln} = \text{Tb, Er, Y}) \\ & \text{Ln} \left(\text{ReO}_4 \right) _3 \cdot 3 \left(2 - \text{picNO} \right) (\text{Ln} = \text{Nd, Eu}) \\ & \text{RAIOS-X: } 3 \text{ séries isomorfas. IV: a coordenação Ln-L é feita pelo oxigênio} \\ & \text{da } 2 - \text{picNO. ReO}_4^{-} \text{ estã pelo menos parcialmente ligado a TR.} \\ & \hline \beta & b^{1/2} & \delta \\ & \text{Nd} \left(\text{ReO}_4 \right) _3 \cdot 5 \left(2 - \text{picNO} \right) 0, 988 0, 077 1.20 \\ & \text{Nd} \left(\text{ReO}_4 \right) _3 \cdot 3 \left(2 - \text{picNO} \right) 0, 987 0, 079 1.27 \\ & \text{Nd} \left(\text{ReO}_4 \right) _3 \cdot 3 \left(2 - \text{picNO} \right) 0, 987 0, 079 1.27 \\ & \text{ESPECTRO EMISSÃO (Eu): simetria provável C}_{3v} e geometria prisma trigonal triencapuzado Ln (\text{ReO}_4) _3 \cdot 5 \left(2 - \text{picNO} \right) e prisma trigonal triencapuzado Ln (\text{ReO}_4) _3 \cdot 5 \left(2 - \text{picNO} \right) e prisma trigonal Ln (\text{ReO}_4) _3 \cdot 3 - \text{picNO}. \end{split}$	$ Ln (H_3C-SO_3)_3.2(2-picNO) (Ln = Ce-Sm) Ln (H_3C-SO_3)_3.4(2-picNO) (Ln = La-Lu, Y) CONDUTÂNCIA MOLAR: não eletrólito (metanol). RAIOS-X: uma série Ln (H_3C-SO_3)_3.2picNO); 4 séries Ln (H_3C-SO_3)_3.4(2-picNO). IV: a coor denação Ln-L é feita pelo oxigênio do ligante e os H_3C-SO_3^{-3} estão também coordenados ao fon de Ln. ESPECTRO VISTVEL (Nd): simetria nãocúbica.$
ÂNION	ReO - 4	H ₃ c-so ₃

ION	RI	ESUMO				REFERÊNCIA	
			b ^{1/2}	4	F		T
	Nd(H ₃ C-SO ₃) ₃ .2(2-picNO)	166'0	0,068	0,94	14,0 (metanol		
03 03	$Nd(H_3C-SO_3)_3.4(2-picNO)$	0,989	0,075	0,17	15,9 (metanol)	81	_
	ESPECTRO EMISSÃO (Eu): simetr triencapuzado. NC: 10.	ria provável	L C ₃ e geol	netria pr	isma trigonal		
1 m O	Ln(F ₃ C-SO ₃) ₃ .5(2-picNO) (Ln CONDUTÂNCIA MOLAR: eletrólitos 2 séries isomorfas. A coordens Ânion pelo menos parcialmente não cúbico. $\tilde{\beta} = 0,983; b^{1/2} =$ (acetonitrila) e 31,5 (clorofó vável C _{3v} e geometria prisma t	<pre>= La-Lu, Y s l:2 (acet ação Ln-L é ligado a T 0,092; ô = ôrmio). E trigonal bi trigonal bi</pre>) onitrila € feita pel R. ESPEC 0,73; P = SPECTRO EM encapuzado	 nitromet o oxigêni TRO VISÍV TRO VISÍV 1834,8 (ni 15SÃO (Eu NC: 8 	cano. RAIOS-X: to do ligante(L). 7EL (Nd): sítio trometano, 47,6 1): simetria pr <u>o</u> 8.	4 4	

2.3. COMPOSTOS CONTENDO O ÍON TRIFLUOROACETATO

Os trifluoroacetatos metálicos são conhecidos há 62 anos, sendo que o primeiro trabalho completo foi investigado por Swarts /21/, que descreveu as preparações dos sais de trifluoro acetatos simples de Na (I), amônio, Ba (II), Al (III), Tl (I), Pb(II), Fe (II), Cu (II), Ag (I), Hg (II). Tais compostos foram obtidos pela reação do óxido metálico correspondente, hidróxido, carbonato ou sulfeto com um excesso de uma solução aquosa de ác<u>i</u> do trifluoroacético, produzindo soluções aquosas de trifluoroacetatos, as quais por cuidadoso aquecimento, sob pressão reduzida, davam como produto o trifluoroacetato anídro. Observou-se que estes sais anidros eram muito higroscópicos e frequentemente tinham que ser manuseados em atmosfera seca. A higroscopicidade e involatibilidade são características gerais de trifluoroace<u></u> tatos metálicos anidros/21/.

Os sais de trifluoroacetatos já foram, então, preparados para os elementos do grupo I a VIII, bem como para a maioria dos metais de transição d e transição f. A Tabela 2.4 contêm um resumo dos estudos encontrados na literatura.

Hara e Cady/24/ prepararam os primeiros trifluoroacetatos de lantanídeos. Usando o processo semelhante ao de Swarts, obtiveram também o $UO_2(F_3CCO_2)_2$, observando que este composto é muito higroscópico e virtualmente insolúvel em ácido trifluoroacético.

O ion trifluoroacetato pode coordenar-se ao ion metálico de várias maneiras, como: ligante monodentado, grupo biden tado (simétrico ou assimétrico), ou como grupo formando ponte (simétrico ou assimétrico) /39/. Uma característica estrutural dos trifluoroacetatos de metais de transição é a formação de unidade dimérica com dois ou quatro trifluoroacetatos formando ponte entre dois centros metálicos /21/.

Manhas e Trikha /39/ fizeram recentemente um estudo relacionando as direções dos deslocamentos das frequências de estiramento COO na região do infravermelho para os carboxilatos (Tabela 4,9). Este critério é baseado em dados estruturais de complexos que contenham compostos de trifluoroacetatos e acetatos e faz boas distinções entre os principais modos de ligações destes carboxilatos.

Em nosso trabalho tentaremos mostrar que, embora o trifluoroacetato seja membro da família dos carboxilatos, ele tem características individuais que conduzem a umaquímica única.

5 f U 4 f 2.4. - Trifluoroacetatos de metais de transição Tabela

LIGANTE	RESUMO	REFERÊNCIA
	$Ce(TFA)_4$ Este composto foi preparado a partir do $Ce(OH)_4$ via $Ce(OH)_2$ e na presença de compostos de benzeno metil substituídos em ácido trifluoroacético con- tendo Li (F_3CCO_2) fornece diarilas, diarilmetanos e ésteres de trilfuoro- acetatos.	51
О Ч	$ Ln(TFA)_{3}nH_{2}O (Ln = Sm, n = 1) $ $ (Ln = Pr, Er, n = 3) $ $ ANALISES TERMICAS: são desidratados em passos definidos. A decomtosição é exotérmica, resultando na formação de LnF3, LnOH e Ln2O3 nas várias etapas. IV: identificou CO, CO2, CF3COF, (CF3CO)2O, CF3CF2COF e (CF3CF2CC)nO. Estudos quantitativos revelaram as seguintes reações para os TFA: 1) Ln(F3CCO2)3 - LnF3 + (CF2CO)2O + CO2 + CO = (CF3CF2CC)nO. 2) (F3CCO)2O - CF3COF + CO + COF2.$	61
ν.	UO ₂ (TFA) ₂ ·nH ₂ O (n = 0; 1; 1,5) Foi obtido dissolvendo UO ₄ em ácido trifluoroacético (pH = 1), seguido de evaporação do solvente e caracterizado por espectro IV. A estrutura do com plexo é discutida.	80

NTE	RESUMO	REFERÊNCIA
	$ In (hfac)_{2} \cdot (TFA) \cdot 2H_{2}O (In = La-Ub, Y exceto Eu e Tb) \\ Nd (phen) \cdot (TFA)_{3} , Nd (TFA)_{3} AlCl_{3} ou Nd (TFA)_{3} \cdot ZrCl_{4} em POCl_{3} ou PSCl_{3} são \\ empregados em sistemas Laser. \\ O Sm (NH_{3})_{2} (TFA)_{3} também foi preparado. \\ As propriedades de Ac (TFA)_{4} (Ac = Th e U) são relatadas, mas poucos da-dos em relação a estas são apresentadas. O composto Pu (TFA)_{4} xH_{2}O foi preparado, oxidando uma solução de Pu (III) em HTFA (na presença de ar). Foram estudados, também, sínteses, reações e propriedades físicas dos trifluoroacetatos metálicos.$	21
	<pre> M(TFA)_ddmpa _20 (M = Th e U) Th(TFA)_ddma [U(TFA)_ddma]_20 [U(TFA)_3dma]_20 Estes complexos foram caracterizados por análise química, espectros IV e Raman.</pre>	4,
	<pre>Ln(TFA)₃.nH₂O (Ln = La, n = 3) (Ln = Nd, n = 2) Estrutura por difração de raios-X. O átomo de La apresenta-se numa coordenação de um prisma trigonal liga do pelos átomos de oxigênio, com 2 grupos TFA bidentados e l TFA atuan do como ponte.</pre>	m

LIGANTE	RESUMO	REFERENCIA
	Nd(TFA) ₃ -ZrCl ₄ -POCl ₃ Um estudo dos espectros de absorção e luminescência deste compostos em sistema <u>Laser</u> mostrou que, para diferentes concentrações de Nd ³⁺ e pa- ra razões diferentes de Nd ³⁺ :ZrCl ₄ , os parâmetros dentro do méto- do Judd-Ofelt são semelhantes.	26
Н ² 0	$ \operatorname{Er}(\operatorname{H}_2\operatorname{O})_8 (\operatorname{TFA})_3$ O estudo espectral de $^1\operatorname{H}$ e $^{19}\operatorname{FNMR}$ da complexação em solução de $\operatorname{H}_2\operatorname{O}$ -MeOH e trifluoroacetato de érbio indica a formação de $\operatorname{Er}(\operatorname{TFA})_3 \cdot 2\operatorname{SH}_2\operatorname{O}$ em $\operatorname{Me}_2\operatorname{CO}$, na qual o TFA atua como ligante bidentado. Aumentando a quantidade de $\operatorname{H}_2\operatorname{O}$ em solução, o TFA é eliminado da esfera de coordenação intensa de Er nara dar $ \operatorname{Er}(\operatorname{H}_2\operatorname{O})_8 $ (TFA) _3.	13
	<pre>Ln(TFA)_4 A série destes complexos lantanídicos foi preparada para explicar a teoria do deslocamento dipolar de pares iônicos. Estes mostram um com- portamento não axial. Com base no IV, os ânions Ln(TFA)_4 devem apre- sentar siretria não cúbica em solucão, discordando dos espéctros de NMR (simetria cúbica.</pre>	30

1
Pr(TFA) ₃ .3H ₂ O A estrutura d Os cristais s tendo 4 grupo TFA monodenta nação. NC =
Ln(TFA) ₃ .3H ₂ O IV: TFA bident O valor negati no complexo, s na ligação Ln- posto de Sm o outros já obti
Ln(TFA) ₃ .o-phe ESPECTRO VISÍV postos em ques tálico. Foi ob número atômico lantanídeo.

LIGANTE	RESUMO	REFERÊNCIA
	Pr ³⁺ e Nd ³⁺ Nove complexos haloacetatos de Pr ³⁺ e Nd ³⁺ foram estu dados e sp e c-	
	troscopicamente para interpretar a estrutura destes <mark>e</mark> m solução. Com base no espectro visível foram calculados os parâmetros , P	76
	e $F_{\rm K}$ e T (Slater-condon). O grau de covalência decresce na ordem mono, di e tri halo g ênio substituído. Todos os complexos têm aproximadamente a mesma si- metria.	
	Pr, Nd, Sr, Dy e Ho Refluxando F.CCC.Et com óxido de Ln produzirá 65-90§ dos trifluo	
	roacetatos de lantanídeos em questão. O mecanismo de hidrólise en volve a formação de Et ⁺ que decompõe a $CH_2:CH_2$.	99
	UO ₂ (TFA).HO _X	
КОН	A reação do ácido trifluoroacético como composto de U(VI) com oxima seria: 1) $UO_2O_{x2} \cdot HO_x$ em benzeno — estável 2) $UO_2O_{x2} \cdot HO_x + F_3CCO_2H$ — $UO_2O_x(F_3CCO_2) \cdot HO_x + HO_x$ 3) $UO_2O_x(F_3CCO_2) \cdot HO_x + F_3COO_2H$ — $UO_2O_x(F_3CCO_2) 2(HO_x) 2$	-1
	As tentativas para sucerir as estruturas são concordantes com as evidências espectrais (IV e Eletrônicos) e analíticas.	

LIGANTE	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	REFERÊNCIA
acac pdc		2
Е 20	(TFA)NdCl.2Et ₂ 0 O trifluoroacetato de prata reage com NdCl ₃ em éter para produzir o complexo acima, o qual inicia a polimerização do butadino e iso- preno na presença de iso Bu ₃ Al ou Et ₂ AlCl ₃ .	27
	Os deslocamentos produzidos pela mistura equimolar de tris(2,2- dimetil-6,6,7,7,8,8-heptafluoro-3,5-octanodionato) de európio e trifluoroacetato de prata no espectro ¹ H NMR de hidrocarbonetos aromáticos foram usados para fins analíticos.O deslocamento químico causado separa os sinais dos grupos metila nos espectros de ¹ H NMR na mistura de meta e para xilenos.	L L

LIGANTE	RESUMO	REFERÊNCIA
EtOH	(TFA) ₂ NdClEtOH A reação de Et ₃ Al (em excesso) com (TFA) ₂ NdClEtOH dá um complexo que foi usado como catalisador na preparação de poli-butadieno e poli-iso preno com configuração cis 1-4 com rendimento de 97,5 e 94,5%, res- pectivamente.	58
OSL	$ \begin{split} & \text{Ln}(\text{TFA})_3.3\text{TSO} \ (\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Y}) \\ & \text{CONDUTÂNCIA MOLAR: não eletrólito (acetonitrila e nitrometano).} \\ & \text{CONDUTÂNCIA MOLAR: não eletrólito (acetonitrila e nitrometano).} \\ & \text{IV: a banda referente a asCOO^- apresenta-se desdobrada, sugerindo dois tipos de coordenação ao fon lantanídeo. A coordenação Ln-L é feita pelo oxigênio do ligante. \\ & \text{ESPECTRO VISÍVEL (Nd): sítio não cúbico} \\ & \overline{\beta} = 0,991 \ ; \ b^{1/2} = 0,0969 \ ; \ \delta = 0,95 \\ & \text{ESPECTRO EMISSÃO (Eu): simetria provável D}_{2d}. \\ & \text{Geometria dodecaedro.} \\ & \text{NC} = 8. \end{split}$	8 4
	Ce(TFA) ₃ Este sal em HTFA diluído tem efeito especial na oxidação de tolu <u>e</u> no ativado ao aldeído correspondete. O íon cérico é consumido em quantidades estequiométricas, mas pode ser regenerado eletroquimica mente (95%). Um estudo detalhado da oxidação de m-fenoxitolueno a fenoxibenzaldeído é apresentado.	40

LIGANTE	RE	OWUS			REFERÊNCIA
	Os parâmetros de intensidade Judde e POCl ₃ -SnCl ₄ -Nd ³⁻ foram determina estes valores, a probabilidade da radiativa e eficiência quântica ra emissão induzida através da transi	-Ofelt \mathfrak{A}_2 , \mathfrak{A}_4 ados por mét transição r adiativa da ição ${}^4I_{3/2}$ -	e Ω_6 para POCl ₃ -Zr codos espectroscó adiativa, tempo transção ${}^4\mathrm{F}_{3/2}$ - ${}^4\mathrm{I}_{11/2}$ foram c	cl ₄ Nd(TFA) ₃ ppicos.Com de vida - ⁴ I _J e a alculadas.	75
bipy, phen	<pre>Ln(TFA) 3 bipy ou phen (Ln = Pr, IV: estes compostos apresentam bar Os deslocamentos čestas bandas evi As principais bančas dos ligantes e ās vezes deslocadas, indicando é ESPECTROS ELETRÔNICOS:</pre>	, Nd, Sm) ndas vasCOO ⁻ ldenciam uma (bipy ou ph a coordenaçã b 1,008 1,008 0,996 0,996 0,996 tevido à expo levido à expo	<pre>~ 1650cm⁻¹ e vasCO estrutura biden en) aparecem des en) aparecem des o do ligante ac</pre>	0 -1450cm-1. tada. dobradas metal. gia, quan metálico, trônica.	4, N
	N = 8 . A TGA dos complexos for	am feitas.			

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATÉRIAS PRIMAS

3.1.1. Oxidos dos Elementos Lantanídeos e Ítrio

Os sais de lantanídeos e seus respectivos compostos de adição foram preparados a partir dos óxidos, de procedência Sigma Chemical Company, com 99,99% de pureza, em sua grande maioria, apresentando as seguintes composições: M_2O_3 (M = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y) Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 .

3.1.2. Acido Trifluoroacético (HTFA)

O ácido trifluoroacético, de procedência Merck, foi usado na reação com os óxidos de lantanídeos na preparação de<u>s</u> te sal.

3.1.3. <u>2-Picolina-N-Óxido</u> (2-picNO)

O ligante utilizado para a obtenção dos compostos de adição foi a 2-picolina-N-óxido, procedente da Aldrich. O ligante foi destilado à pressão reduzida (959C a 2mmHg).

3.1.4. Solventes

2,2-dimetoxiproano(Aldrich), solvente empregado durante a preparação dos compostos de adição.

Acetonitrila (Aldrich) foi utilizada em medidas de condutância eletrolítica, na obtenção de espectros, medidas de índices de refração e solubilidade.

Outros solventes foram utilizados para os testes de solubilidade, todos de pureza analítica e de várias procedências.
3.2. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS

3.2.1. Preparação dos Trifluoroacetatos de Lantanídeos Hidratados

O fluxograma 3.1 fornece, em linhas gerais, os proc<u>e</u> dimento empregado na preparação dos trifluoroacetatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) hidratados.

Estes sais foram obtidos pelo tratamento de uma suspensão aquosa dos respectivos óxidos de lantanídeos, em excesso, com uma solução aquosa do ácido trifluoroacético, deixando-se p<u>e</u> queno resíduo do óxido. Geralmente isto acontece ao se atingir pH 5 .

A solução formada foi filtrada, o resíduo lavado com água e filtrado e em seguida evaporou-se em banho-maria, ao ar, até completa secagem. Obtém-se desta forma o sal, o qual foi mantido em dessecador a vácuo sobre cloreto de cálcio anidro.

3.2.2. Sintese dos Compostos de Adição

Os complexos foram preparados pela adição de 1,0g do ligante 2-picolina-N-óxido com 2,0g do sal trifluoroacetato de lantanídeo ou ítrio, com aquecimento moderado, além da agitação com um bastão de vidro. Adicionamos 30 ml do agente precipitante 2,2-dimetoxipropano. Os produtos foram separados por decant<u>a</u> ção. O sólido foi mantido em dessecador, a pressão reduzida, p<u>a</u> ra eliminação do solvente e secagem do produto, na presença de cloreto de cálcio anidro. A parte sobrenadante foi desprezada.



Fluxograma 3.1. - Preparação do trifluoroacetato de lantanídeo (III) e ítrio (III)

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO

3.3.1. Procedimento Analítico

O Fluxograma 3.2 nos mostra uma idéia global do procedimento analítico que se procurou seguir na caracterização dos compostos de adição.

3.3.1.1. Determinação Quantitativa dos Ions Lantanídeos

Os ions lantanideos (III) e itrio (III) dos compostos sintetizados foram todos determinados por titulação complexométrica com EDTA, usando como indicador o alaranjado do ortoxilenol, de acordo com o método proposto por Lyle e Rahman /38/.

3.3.1.2. Determinação Quantitativa de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio

O teor de carbono, nitrogênio e hidrogênio em cada com posto de adição foi determinado no laboratório de microanálise do Instituto de Química da USP, por processo microanalítico, no qual utilizou-se o analisador de C, H e N da Perkin-Elmer, mod<u>e</u> lo 240.

3.3.2. Medidas de Condutância Eletrolítica

Para as medidas das resistências das soluções dos compostos preparados utilizou-se equipamento da Leeds & NorthrupCo., constituído de uma caixa de resistências acoplada a um galvanôme-



Fluxograma 3.2 - Caracterização dos compostos de adição

tro de ponteiro e uma célula de condutividade de constante Kc = $0,10708 \text{ cm}^{-1}$.

As medidas foram feitas em soluções aproximadamente m<u>i</u> limolares empregando-se como solvente a acetonitrila. A temper<u>a</u> tura foi mantida constante a $25,00 \stackrel{+}{=} 0,02$ por meio de um banho termostático da Precision Scientific (Cat. 66600, série 17-AC-10).

3.3.3. Testes de Solubilidades

Estes testes foram feitos de maneira qualitativa à tem peratura ambiente, utilizando-se solventes com características tanto polares como apolares. Os solventes usados foram água,ace tona, acetonitrila, etanol, metanol, nitrobenzeno e nitrometano, de procedência variada.

3.3.4. Difratogramas de Raios-X pelo Método do Pó

Para se obter os difratogramas de raios-X da série de compostos sintetizados, foi utilizado um aparelho da Norelco-Phillips Electronic Instruments, munido de um registrador automá tico e com radiação de cobre $-K\alpha$.

As leituras dos respectivos difratogramas se realiza ram seguindo-se o critério de atribuir o valor 10 ao pico de maior intensidade e valores proporcionais aos demais picos. 3.3.5. Medida do Índice de Refração

A medida do índice de refração do compostos de neodímio em solução acetonitrílica foi realizada empregando-se um nefratômetro do tipo Abbe da Bausch & Lomb Co..

3.3.6. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro da Perkin-Elmer, modelo 283, na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

Foram usadas dispersões em Nujol e Kel-F para os compostos de adição entre placas de brometo de potássio.

3.3.7. Espectros de Absorção Eletrônica do Composto de Neodímio na Região do Visível

Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro Cary 17, na faixa de comprimento de onda em 550 e 620 nm, utilizando dispersões em Fluorolube e fazendo-se uso de janelas de 0,5mm de caminho ótico. Foram registrados espectros à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

Também foi registrado espectro do mesmo composto em solução de $10,5 \times 10^{-3}$ M à temperatura ambiente. O espectrofotômetro utilizado foi o mesmo, e empregou-se célula de vidro com 2,00 cm de caminho ótico. 3.3.8. Espectros de Emissão do Composto Eu(TFA)₃.2(2-picNO)

O espectro de fluorescência do composto de európio foi obtido no espectrofluorímetro da Zeiss, modelo ZFM 4, o qual é constituído de dois monocromadores e tem uma capacidade de resolução $\frac{+}{3}$ 3Å. A excitação da amostra provêm de uma lâmpada de xenônio de 150 W, e radiação de 394 nm de comprimento de onda (λ). O espectro foi registrado à temperatura ambiente e à do nitrogênio líquido (77 K).

3.3.9 Medidas dos Intervalos de Fusão

Os intervalos de fusão foram observados no aparelho yotar nº 102049 provido de um termômetro de graduação mínima de 0,5ºC. A velocidade de aquecimento foi mantida (0,5ºC por min<u>u</u> to).

4. RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

4.1. ASPECTOS GERAIS

4.1.1. Preparação e Características Gerais dos Compostos de Adição em Estudo

Os compostos de adição dos trifluoroacetatos de lantanídeos e ítrio e a 2-picolina-N-óxido são todos cristalinos, com razoável higroscopicidade, inodoros e apresentam cores um pouco menos pronunciadas do que as dos sais hidratados dos la<u>n</u> tanídeos trivalentes.

O cério foi o único da série lantanídica que não foi obtido;os demais compostos são de fácil preparação, não tendo sido observados casos particulares para nenhum deles, uma vez que todos obedecem ao método de preparação descrito no Capítulo 3. Os complexos em estudo se mostram solúveis em água, acetonitrila (exceto La), acetona, etanol e metanol, porém insolúveis em nitrobenzeno. No caso do solvente nitrometano, os compostos apresentam considerável solubilidade para as terras raras pesadas (Tb-Lu e Y) e são praticamente insolúveis para as terras raras leves (La-Gd).

Sobre as características fluorescentes, observou-seque o composto de európio mostra fluorescência intensa, exibindo coloração rósea-avermelhada e o de térbio apresenta razoável fluorescência com coloração verde-clara.

4.1.2. Dados Analíticos e Estequiometria Sugerida

A determinação quantitativa dos ions tripositivos (T<u>a</u> bela 4.5) foi feita de acordo com a técnica de titulação complexométrica com EDTA /38/ e as percentagens de C, H e N por microanálises. Com base nos resultados obtidos, sugerimos a e<u>s</u> tequiometria de dois moles de 2-picnolina-N-óxido (2-picNO),ou seja, $Ln(TFA)_3.2(2-picNO)$ para todos os compostos da série. As pequenas diferenças entre os valores teóricos e os valores obtidos são provavelmente devidas a uma razoável higroscopicidade dos compostos.

bicNO
2 (2-F
A) 3.
En (TF
mla
fór
de
compostos
para
fusão
de
SOS
interval
utância,
cond
de
sc e
litico
ana
Dados
1
.
4.
Tabela

CONDUTÂNCIA	$(\Omega^{-1} \operatorname{cm}^{2} \operatorname{mol}^{-1})$	6,3	11,0	16,6 ,	14,0	17,0	17,6	17,7	17,9	17,2	18,6	17,3	16,5	16,6	16,8
	(mm)	1,03	0,99	1,09	0,92	66'0	1,01	0,99	1,03	1,07	1,02	1,00	1,00	1,00	1,06
INTERVALOS	DE FUSÃO (9C)	218-223	147-151	160-164	166-170	167-171	160-164	159-163	157-161	148-152	147-151	133-137	126-130	118-122	145-149
	gênio Exp.	2,25	2,48	2,05	2,18	2,15	1,77	1,72	1,70	2,04	2,26	1,80	1,83	1,83	1,90
	Hidro Teor.	2,02	2,02	2,01	1,99	1,98	1,97	1,97	1,96	1 ,95	1,94	1,94	1,93	1,93	2,18
	ogênio Exp.	3,73	4,14	3,81	3,74	3,70	3,99	3,59	3,79	3,66	3,99	3,99	3,85	3,83	4,32
	Nitro Teor.	4,01	4,01	3,99	3,95	3,75	3,92	3,91	3,89	3,87	3,86	3,86	3,83	3,83	4,33
SES (%)	ono Exp.	30,57	31,02	30,10	30,72	30,06	30,36	29,73	29,38	30,33	30,33	29,85	29,87	29,25	33,25
ANALI	Car b Teor.	30,99	30,96	30,81	30,55	30,48	30,25	30,18	30,06	29,93	29,83	29,77	29,60	29,56	33,45
	nídeo Exp.	19,33	19,20	20,56	20,25	21,41	22,00	22,18	22,59	22,83	23,10	23,26	23,69	23,92	13,75
	Lanta Teor.	19,95	20,18	20,59	21,24	21,34	21,74	22,33	22,78	22,75	23,08	23,35	23,75	24,19	13,66
	Ln	La	고 고	Nd	Sm	Еu	Gđ	ЧЪ	Dy	НО	ц Е	Tm	ЧЪ	Lu	X

4.1.3. Medidas dos Intervalos de Fusão

Os intervalos de fusão dos compostos de adição são apresentados na Tabela 4.5. Ao se analisar os valores obtidos, verifica-se que de modo geral há um decréscimo nos intervalos de fusão ao longo da série lantanídica, à medida que o raio atômico decresce, exceto Pr e Nd.

Em relação ao composto de Ítrio, observa-se que este, pelo seu intervalo de fusão, pode ser colocado entre os compostos de hôlmio e érbio, o que possivelmente se ju<u>s</u> tifica pelo fato destes três elementos terem raios iônicos semelhantes / 47 / .

4.2. MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA

As medidas de condutância eletrolíticas foram util<u>i</u> zadas com o objetivo de se obter informações sobre o comportamento dos compostos de coordenação em solução.

A escolha de um solvente adequado para as determin<u>a</u> ções de condutividade de complexos metálicos leva em consider<u>a</u> ção os seguintes fatores:

- baixa viscosidade do solvente, para permitir maior mobilidade iônica;

- alta constante dielétrica, que depende da nature za em que os dois corpos eletricamente carregados se encontrem;

- baixa capacidade doadora dos solventes, para não substituir os ânions na esfera de coordenação /22/.

Na Tabela 4.5 são encontrados os valores numéricos da condutância molar (Am), obtidos dos compostos de adição em soluções de acetonitrila aproximadamente milimolares. Estes d<u>a</u> dos foram calculados pela diferença entre a condutância da solução e do solvente. A fórmula utilizada foi:

$$\Lambda_{\rm m} = \left(\frac{K}{R_{\rm sol.}} - \frac{K}{R_{\rm solv.}}\right) \frac{1}{\text{conc.(mM)}} \cdot 10^{-6}$$
$$K = 0,1070 \text{ cm}^{-1}$$
$$R_{\rm sol.} = \text{Resistência da solução em } \Omega^{+1}$$

 R_{solv} = Resistência do solvente em Ω^{+1} .

onde

Geary /22/, baseando-se em valores de trabalhos anteriores, des creveu os chamados intervalos de valores para vários tipos de ele trólitos numa série de solventes orgânicos que inclui acetoni trila. Considerando estes intervalos, observou-se que os resultados da Tabela 4.5 estão muito abaixo dos mesmos, o que nos leva a crer que os compostos em estudo comportam-se como não eletrólitos ou que os ions trifluoroacetatos estão coorde nados ao ion lantanídeo.

4.3. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA OS COMPOSTOS Ln (TFA) 3.2(2-PICNO) - MÉTODO DO PÓ

Os difratogramas de raios-X utilizados neste trabalho foram obtidos empregando-se o método do pó. O uso deste m<u>é</u> todo permite caracterizar os compostos no estado sólido, assim como a verificação de isomorfismo entre os compostos de adição estudados.

O método do pó consiste no estudo da estrutura e com posição de uma amostra pulverizada, através dos raios-X que são difratados, quando um feixe de raios-X incide sobre a amostra, fazendo um ângulo (0) com a superfície do cristal. Os raios-X são difratados por um material cristalino em direções determinadas pelos planos do retículo cristalino, com intensidades que dependem: a) da estrutura atômica e cristalina; b) da organ<u>i</u> zação e granulometria.

As Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam os valores das distâncias interplanares (d) e das respectivas intensidades relativas (I/I₀) dos compostos estudados. Estas intensidades relativas foram obtidas atribuindo-se à linha mais intensa de ca da difratograma o valor numérico 10. As conversões dos ângulos medidos (20) em distâncias interplanares (d) foram feitas pelo emprego da Tabela indicada na referência /79/, a qual foi construída a partir da equação de Bragg $n\lambda = 2d \, \text{sen} \Theta / 54/$ e que geralmente é mais conhecida como Lei de Bragg, com $\lambda =$ 1,5418Å para a radiação CuK α , atribuindo-se a n o valor 1.

Os difratogramas de raios-X apresentam três séries isomórficas (Figura 4.1). Os compostos de lantânio e praseod<u>í</u> mio são isomorfos entre si; os compostos de neodímio e samário formam uma outra série isomorfa. Os outros compostos, incluindo o ítrio, constituem um outro conjunto de complexos e<u>s</u> truturalmente iguais (Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8).

Certas diferenças encontradas nos valores das distâncias interplanares e as correspondentes intensidades relativas em uma série isomorfa podem ser atribuídas à granulação não uniforme das amostras e/ou devido ao fato de os mesmos s<u>e</u> rem menos cristalinos e higroscópicos.

L	a	I	Pr
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d(Å)
1,1	15,9	1,8	15,9
0,9	13,8	1,7	13,7
3,1	12,0	3,6	12,0
6,9	11,5	8,1	11,5
10,0	10,7	10,0	10,7
1,3	9,50	2,0	9,56
1,0	8,49	1,2	8,42
		-	
1,5	6,80	2,0	6,75
1,2	6,55	2,2	6,55
1,2	6,41.	2,0	6,39
1,4	6,06	1,7	6,06
1,1	5,77	1,1	5,71
1,2	5,30	1,5	5,30
0,6	5,15	1,7	5,12
1,3	4,49	1,8	4,49
1,8	4,37	1,8	4,37
1,9	4,22	2,7	4,23
1,7	4,16	2,6	4,16
1,4	4,08	2,3	4,06
1,4	4,03	2,3	4,02
1,3	3,99	2,4	3,99
1,3	3,84	2,0	3,83
1,8	3,75	3,0	3,72
0,9	3,54	1,4	3,54
1,2	3,40	2,2	3,39
1,1	3,21	1,5	3,22
0,9	3,03	1,2	3,03
0,9	2,77	1,3	2,54
0,9	2,11	1,2	2,11

Tabela 4.6 - Valores obtidos dos difratogramas de raios-X dos compostos de fórmula geral $Ln(TFA)_3.2(2-picNO)$ (Ln = La-Pr)

N	d	Sn	n
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
10,0	11,1	10,0	11,1
1,6	10,1	3,2	10,1
8,7	8,75	8,4	8,75
4,9	8,23	5,9	8,23
1,6	5,86	2,4	5,86
2,5	5,63	3,7	5,66
1,7	5,43	2,7	5,43
2,5	5,1	3,2	5,21
2,7	5,06	3,3	5,06
2,0	4,89	3,2	4,88
1,9	4,74	3,2	4,75
4,5	4,60	5,1	4,61
3,2	4,34	4,4	4,37
2,7	4,21	3,3	4,21
2,8	4,06	3,6	4,07
2,3	3,93	3,6	3,93
4,0	3,75	4,8	3,75
8,9	3,65	8,3	3,66
4,1	3,52	3,5	3,54
1,6	3,37	2,8	3,35
2,3	3,31	2,7	3,31
1,4	3,20	2,4	3,21
2,7	3,07	2,7	3,08
1,9	2,90	2,7	2,90
1,8	2,72	2,9	2,72
1,8	2,59	3,0	2,59
2,7	2,42	3,3	2,42
2,3	2,30	3,1	2,30
0,8	2,26	2,6	2,26
1,4	2,17	2,8	2,17

Tabela 4.7. – Valores obtidos dos difratogramas de raios-X dos compostos de fórmula geral $\ln(TFA)_3.2(2-picNO)$ (Ln = Nd e Sm)

Tabela 4.8- Valores obtidos dos difratogramas de raios-X dos compostos de fórmula geral $Ln(TFA)_3.2(2-picNO)$ (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb Lu e Y)

	d (Å)	10,0	9,93	4,40	9,11	8,11	7,37	6,48	6,06	5,62	5,43	5 ,03	4,85	4,54	4,43	4,39	4,32
Y	1/1 ₀	5,8	6,8	6,6	7., 1	7,4	4,0	2,4	1,7	5,4	2,2	2,2	4,2	2,2	3,6	4,7	10,0
	d (Å)	10,0	9,93	9,40	9,11	8,15	7,37	6,48	6,06	5,67	5,43	5,06	4,87	4,54	4,46	4,43	4,32
L C	1/1	6,3	7,1	7,8	8,1	6,3	3,2	1,8	2,3	4,6	3,3	2,9	2,9	2,2	2,5	3,9	10.01
٩	d (Å)	10,1	9,93	9,40	9,11	8,11	7,34	6,48	6,06	5,62	5,43	5,05	4,87	4,50	4,46	4,43	4,30
7	1/1	5,5	6,3	7,5	7,9	7,0	3,5	1,6	2,2	5,9	2,3	2,5	4,1	2, 0	2,7	3,7	10,0
E	d (Å)	10,0	9,93	9,40	9,11	8,15	7,37	6,50	6,06	5,66	5,43	5,05	4,84	4,55	4,46	4,39	4,31
1	1/1	6,1	7,0	8,5	8,4	7,5	3,9	2,0	1,9	5,8	2,6	2,9	3,7	1,9	2,9	3,4	10,0
ч	d (Å)	10,1	66'6	9,40	9,07	8,15	7,40	6,55	6,10	5,66	5,43	5,05	4,85	4,56	4,46	4,39	4,33
ш	I/I	6,8	7,8	8,2	۲,۲	6'9	3,3	1,8	1,7	5,4	2,5	2,1	2,9	2,0	2,0	3,1	0,01
0	ċ (Å)	10,1	9,93	9,46	9,02	8,15	7,37	é, 50	6,1 0	5,67	5,45	5, 06	4,86	4,52	9,46	4,42	4,32
H	$_{1/1}$	7,9	7,3	6,7	9,3	5,9	3,1	2,3	2,0	3,4	2,3	2,6	3 , 0	2,3	2,5	3 , 6	10,0
	d (Å)	10,1	66'6	9,46	9,02	8,15	7,40	6,55	6,12	5,63	5,45	5,08	4,86	4,58	4,46	4,38	4,32
D	1/1	5,60	6,5	6,8	7,4	6,23	4,53	4,29	4,0	5,7	4,5	4,4	4,6	4,1	4,6	5,1	10,0
.0	d (Å)	10,1	9,92	9,46	9,07	8,15	7,40		6,12	5,67	5,52	5,09	4,86	4,58	4,46	4,38	4,33
1.	1/1 0	5,7	4,8	4,7	e , 0	5,8	3,9	· I	3,5	5,3	4,1	3,1	4,0	3,7	4,7	4,1	10,0
	d (Å)	10.1	· 1	9,50	9,11	8,15	7,40	6,58	6,10	5,69	5,46	ł	4,87	ł	4,46	1	4,32
0	1/I	5.7	. 1	6,1	7,9	5,3	3,8	3, 8	3,5	5,1	3,8	I	4,9	1	4,9	ı	10,0
ت	d (Å)	10.1	9,93	9,50	9,07	8,15	7.40	6,55	6,19	5,67	5,46	5,06	4,87	4,57	4,46	4,39	4,33
ш	I/I	9 2 9	7.0	6,8	8,0	7.0	5.7	4.2	4, 5	6,2	4,3	4,7	5,4	4,4	4,9	4,5	10,0

(continuação da Tabela 4.8)

Y	:∕I ₀ d(Å)	7,94,26	3,6 4,06	6,2,3,88	5,2 3,72	6,7 3,63	2,8 3,33	2,7 3,32	3,7 3,26	2,6 3,02	2,1 2,95	2,5 2,81	1,8 2,77	2,3 2,51	2,0 2,34	
Γn	$I/I_0 d(\hat{A})$	4,3 4,26	3,9 4,06	5,8 3,88	4,1 3,73	4,3 3,63	2,7 3,46	2,8 3,32	2,9 3,26	2,5 3,02	2,3 2,95	2,0 2,81	1,9 2,76	1,8 2,51	2,1 2,33	
q X	1/1 d(Å)	4,2 4,26	3,3 4,06	5,2 3,88	4,2 3,72	3,2 3,63	2,6 3,46	2,3 3,32	2,9 3,26	2,3 3,02	2,2 2,95	1,8 2,81	2,0 2,77	1,8 2,51	1,7 2,34	
E F	1/1 ₀ d(Å)	4,44 4,25	3,1 4,06	5,5 3,89	4,1 3,73	3,7 3,63	2,3 3,47	2,9 3,33	2,6 3,26	2,1 3,02	1,9 2,95	1,6 2,81	1,6 2,76	2,1 2,51	1,7 2,33	
ч ш	1/10 d(Å)	4,3 4,26	3,6 4,06	4,6 3,89	4,0 3,73	4,4 3,63	2,3 3,47	2,5 3,33	2,4 3,26	2,1 3,02	2,2 2,95	1,6 2,80	1,7 2,76	2,0 2,50	1,7 2,33	
ОН	$I/I_0 d(\overset{\circ}{A})$	4,0 42,5	3,0 4,07	4,6 3,89	3,7 3,73	3,7 3,63	2,3 3,47	2,5 3,33	2,5 3,27	1,9 3,02	1,7 2,97	1,6 2,81	1,6 2,77	1,8 2,52	1,7 2,34	
Dγ	I/I ₀ d(Å)	5,8 4,23	5,1 4,06	6,5 3,89	5,5 3,73	5,5 3,64	4,8 3,45	4,4 3,33	4,2 3,27	3,8 3,02	3,8 2,95	3,9 2,81	1	3,6 2,51	3,6 2,33	
d T	$I/I_0 d(\overset{\circ}{A})$	5,5 4,22	4,3 4,06	5,2 3,89	5,5 3,74	5,4 3,65	4,2 3,47	3,7 3,34	4,1 3,27	3,9 3,03	3,2 2,95	3,1 2,81	3,2 2,76	3,3 2,52	3,4 2,35	
c q	I/I ₀ d(Å)	5,5 4,26	4,8 4,13	5,1 3,92	5,5 3,75	4,8 3,67	4,3 3,49	4,1 3,34	4,3 3,29	4,3 3,07	i	- I	I I	I	1	
л ц	I∕I ₀ d(Å)	5,0 4,26	1	5,93,89	6,3 3,74	5,3 3,66	5,5 3,47	4,8 3,34	4,7 3,24	4,8 3,04	4,3 2,97	4,1 2,88	:	4,5 2,52	3,6 2,35	



4.4. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia na região do infravermelho tem sido útil para revelar a existência de coordenação e nos fornecer in formações indispensáveis para a compreensão das estruturas dos compostos obtidos, Estas informações nos permitem entender melhor por qual átomo está ocorrendo a coordenação do ligante ao metal, evidenciar a existência ou não de coordenação ou semicoordenação dos ions presentes, constatar a presença de água de coordenação ou reticular na esfera de coordenação, como também na rede cristalina,

Pelo espectro no infravermelho é possível observar as mudanças na simetria do ânion, alterando o espectro vibracional de maneira a variar o número e a frequência das vibrações fund<u>a</u> mentais,

Algumas considerações sobre as bandas características da 2-picolina-N-óxido, bem como do ânion trifluoroacetato, serão feitas antes da apresentação e interpretação dos resultados.

4.4.1. Considerações sobre o Ânion Trifluoroacetato

A mais alta simetria que um grupo TFA pode possuir, se não houver rotação livre sobre a ligação C-C, é C_s . Estudos de<u>s</u> critos por ¹⁹FNMR indicaram que a rotação livre C-C do grupo TFA ocorre essencialmente em solução à temperatura ambiente; ne<u>s</u> tas condições a simetria pode ser aproximada para C_{2v} , se ambos átomos de oxigênio forem equivalentes, ou para C_s se eles não o forem. Embora a simetria C_{2v} possa ser apropriada para um grupo TFA isolado numa grade cristalina e/ou molécula individual, o acoplamento vibracional ocorrerá entre o grupo TFA e outros grupos semelhantes e/ou diferentes/21/ .

Segundo Garner /21/, espera-se que os compostos com TFA contenham picos correspondentes a todos os 15 modos vibracio nais. Então o número de bandas observadas no infravermelho <u>e</u> Raman no TFA deve ser independente de seu ambiente, e distinções entre os vários modos de ligações devem ser feitas na base de posições de bandas e de suas intensidades.

O TFA pode se comportar como um grupo monodentado, b<u>i</u> dentado ou com formação de ponte entre dois átomos metálicos (F<u>i</u> gura 4.2). Este ponto de vista éconcordante com os simples argumentos de valência /21/ .



Figura 4.2. Principais estruturas de ligação de valência de grupos trifluoroacetatos monodentado, bidentado e formando ponte.

Dos quinze modos vibracionais fundamentais para o grupo acetato, os modos referentes a COO⁻, isto é, as frequências de estiramento assimétrico (^vasCOO⁻), estiramento simétrico (^vsCOO⁻), e o modo de vibração ^{δ}COO⁻, são as mais sensíveis à coordenação e estas frequências seriam deslocadas na complexação /39/,

As bandas \vee asCOO apresentam-se em dublete, nos espectros de trifluoroacetatos de Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II)e uma divisão semelhante foi relatada para tribromoacetatos e dicloroacetatos de M (II). O dublete característico apresentado nes tes compostos foi interpretado em termos do efeito de campo cris talino, dimerização ou acoplamento vibracional entre dois haloacetatos coordenados ao mesmo íon metálico /17/ .

Verificou-se através da espectroscopia no infravermelho que os compostos de trifluoroacetatos de lantanídeos apresentam duas bandas atribuídas a ^vasCOO⁻ (~1730 e ~1680 cm⁻¹), sugerindo a existência de dois tipos de coordenação ao ion central/84, 72/.

Manhas e Trikha /39/ fizeram recentemente um estudo comparativo dos dados espectrais na região do infravermelho com 46 complexos de acetatos e trifluoroacetatos, cujas estruturas cristalinas foram determinadas por vários pesquisadores. Das aná lises dos valores de vasCOO⁻ e vsCOO⁻ destes compostos, observaram que em complexos com carboxilatos monodentados a direção de deslocamento nas frequências de estiramentos vasCOO⁻ e vsCOO⁻ são maiores e menores, respectivamente, relativos aos carboxilatos i<u>o</u> nicos. A coordenação monodentada remove a equivalência dos dois átomos de oxigênio e as duas ordens de ligação C-C são mais evidenciadamente afetadas, produzindo uma configuração pseudo ester. No caso dos carboxilatos bidentados e com formação de ponte, hã pouca alteração na ordem de ligação e o deslocamento das frequências são menores em comparação à coordenação monodentada. As direções dos deslocamentos nas posições $vasCOO^-$ e $vsCOO^-$ quando comparados com as dos carboxilatos iônicos são: ponte assimétr<u>i</u> ca: maiores-semelhantes; ponte simétrica: maiores-maiores; bidentado assimétrica: semelhantes-maiores; e bidentado simétri ∞ ; menores-maiores (Tabela 4.9).

Outro critério para distinguir os modos de coordenação é relacionar as magnitudes do $\Delta v \mid \Delta v = (vasCOO^{-} - vsCOO^{-}) \mid e o$ modo de coordenação dos acetatos. Embora este critério tenha suas vantagens na identificação de alguns modos de coordenação nos acetatos, é incapaz de diferenciar todos os principais tipos de ligações. Nos compostos que apresentam acetatos monodentados, os valores de Δv são maiores do que os tipos bidentados e com formação de ponte, sendo que estes útimos apresentam val<u>o</u> res de Δv significativamente menores que os valores do acetatos iônicos /39/.

Recentemente Zinner /83/ observou através dos espectros na região do infravermelho a presença da banda dublete para a frequência $vasCOO^-$ (~1720 e ~1655 cm⁻¹) nos trifluoroaceta tos de lantanídeos com a TMSO como ligante. A estrutura do Nd(TFA)₃.2TMSO foi determinada /12/ e foi verificado que o com posto se apresentava em forma dimérica no estado cristalino. A coordenação das terras raras (sob forma de antiprisma quadrado) é feita pelos oxigênios do grupo TFA e TMSO. Em cada dimério,te mos 4TFA que atuam como ligantes monodentados e que fazem ponte entre 2 átomos de Nd vizinhos. Outros 2 TFA atuam como ligantes bidentados. Os complexos se completam com os grupos TMSO atuando como ligantes monodentados.

Tabela 4.9 - Alguns dados estruturais e espectrais na região do infravermelho (cm⁻¹) para os compostos de acetatos e trifluoroacetatos $/39_{\prime}$

bidentado assimétrico bidentado assimétrico bidentado simétrico bidentado simétrico ponte assimétrica ponte simétrica ponte simétrica simétrica simétrica monodentado monodentado monodentado iônico iônico iônico MODO DE LIGAÇÃO ponte ponte DIRECÃO DO DESLOCAMENTO semelhante CARBOXILATOS IÔNICOS VSCOOT maior maior maior maior maior menor menor maior menor maior maior EM RELAÇÃO AOS I ļ ł v ascoo semelhante semelhante maior maior maior maior maior maior maior maior menor menor $\Delta \because (IV) \\ (cm^{-1})$ 372 271 310 180 175 160 150 245 152 65 83 8 223 141 164 241 v scoo_ (cmr^{_1}) 1420 1410 1410 1425 1421 1430 1475 1425 1489 1472 1414 1421 1437 1457 1437 vasc00⁻ (cm⁻¹) 1792 1692 1710 1590 1600 1590 1577 1565 1578 1639 1720 1537 1520 1680 1678 $Co[H(F_3CCO_2)_4](Ph_4As)_2$ $Mn (H_3 CCO_2) (co)_2 (Ph_3P)_2$ zn₄ (H₃cco₂)₆0 |V(F₃cco₂)₂c₅H₅ |₂ $|cu(H_3cco_2)_2(H_20)|_2$ $cacu(H_3cco_2)_4.6H_2O$ $Cu(H_3CCO_2)(Ph_3P)_2$ $Rh(H_3CCO_2)_2PY|_2$ NaUO₂ (H₃CCO₂) ₃ zn (H₃cco₂) ₂ COMPOSTOS Na $|H(F_{3}CCO_{2})_{2}|$ \overline{K} | H (F₃CCO₂)₂ Na (H_3CCO_2) * Na (F_3CCO_2) * $K(F_3CCO_2) *$

Baseado no estudo da estrutura do composto $Pr(TFA)_3$. 3H_2O /7/ e comparando-o com outros trabalhos, pode-se fazer boas previsões sobre as estruturas dos compostos que contêm grupo TFA.

4.4.2. Considerações sobre a 2-picolina-N-óxido

A 2-picolina-N-óxido é muito higroscópica, a presença de água é observada na região do espectro no infravermelho à aproximadamente 3500 cm⁻¹.

A coordenação dos aminóxidos aromáticos, através do oxigênio do grupo N-O é manifestada pelos deslocamentos caract<u>e</u> rísticos de várias bandas do ligante nos espectros de absorção na região do infravermelho. Em complexos metálicos da piridina-N-óxido e seus derivados substituídos, a frequência de estiramen to N-O ($^{\nu}$ N-O) ocorre geralmente em frequências mais baixas do que no ligante livre/32, 33/.

A coordenação das piridinas-N-óxidos com íons metálicos resulta de uma doação de densidade eletrônica do oxigênio para o íon metálico. Isto leva a uma diminuição da energia de interação entre os orbitais p do oxigênio e do nitrogênio e,co<u>n</u> sequentemente, a um decréscimo da contribuição dos orbitais do oxigênio no sistema de elétrons π do anel aromático. A ligação N-O é então enfraquecida em alguma extensão e este efeito conduz a um deslocamento negativo da frequência de estiramento N-O /33/. Por outro lado, acoplamentos cinéticose, no caso dos metais de transição, retrodoação do metal ao ligante tendem a pro duzir um deslocamento positivo da frequência N-O /53/ . Outras bandas do ligante na região do infravermelho são também deslocadas nos complexos metálicos formados, tais como δ N-O e a deformação fora do plano, YCH. O modo δ N-O ocorre na região entre 880-830 cm⁻¹ nos ligantes livres; no entanto, pequenos deslocamentos para frequências mais altas ou mais baixas podem ocorrem em complexos metálicos /32,33/.

A banda de deformação YCH fora do plano é geralmente deslocada para frequências mais altas na formação do complexo. Estes desdobramentos são devidos a um acréscimo na densidade el<u>e</u> trônica do anel, resultante da coordenação do ligante ao fon m<u>e</u> tálico /33/,

4.4.3. <u>Espectros de Absorção na Região do Infravermelho</u> dos Compostos Ln(TFA)₃.2(2-picNO)

No presente estudo, foram obtidos os espectros na região do infravermelho dispersos em Nujol. Na Figura 4.3 encontram-se os espectros de absorção na região de 2000-400 cm⁻¹ do ligante livre, do sal de trifluoroacetato hidratado e docomplexo.

Na Tabela 4.10 são apresentadas as frequências em cm⁻¹ e as atribuições feitas às principais bandas de absorção na região do infravermelho, do ligante livre de seus complexos com ions metálicos do ion trifluoroacetato.

Os espectros obtidos dos complexos Ln(TFA)₃.2(2-picNO) assemelham-se muito entre si. Esses fatos podem ser atribuídos aos elementos lantanídeos em razão de apresentarem configurações



Figura 4.3. Espectro na região do infravermelho dos compostos: a) 2-picNO; b) Ho(TFA)₃.2(2-picNO); c) Er(TFA)₃xH₂O

eletrônicas muito semelhantes $(5s^25p^64f^n)$, variando somente o número deelétrons da camada interna 4f.

Na região ~3500 cm⁻¹ dos espectros não foram evidenciados os modos vibracionais característicos da água.

Quanto à banda de estiramento ass<u>i</u> métrica (\vee asCOO⁻), apresenta-se desdobrada (~1720s e 1655s cm⁻¹) para os compostos Ln(TFA)₃.2(2-picNO), exceto para La e Pr. O aparecimento deste dublete sugere a existê<u>n</u> cia de dois tipos de coordenação do ânion ao **î**on central /21, 84, 60/.

As frequências dos estiramentos si métricos $^{\vee}$ sCOO⁻ (~1465m cm⁻¹) somente puderam ser observadas em dispersão de Kel-F, pois há coincidências com as bandas do Nujol (Figura 4.4).

Baseados no trabalho de Manha/39/ (Tabela 4.9),fizemos uma análise espectral dos com postos obtidos, relacionando os deslocamentos e direções das frequências $vasCOO^-$ e $vsCOO^-$ e comparando-as com o carboxilato iô nico K(F₃CCO₂). Os resultados dessa análise nos indicaram os seguintes modos de ligação para os compostos em estudo (Tabela 4.11):



Tabela 4.10 - Algumas frequências (cm⁻¹) observadas nos compostos de fórmula Ln(TFA)₃.2(2-picNO) ao ligante ۵ relativas ao ânion

731(m)-720(s) 732(m)-720(s) 728(m)-712(s) 728(m)-713(s) 735(m)-725(s) 733(m)-721(s) 731(m)-719(s) 727(m)-712(s) 735(m)-722(s) 735(m)-722(s) vw = muito fraco δ σοο -711(s) 719(s) 721(s) 720(s) 711(s) 203 205 202 199 190 185 185 190 193 187 186 186 192 Δv_2 181 I = ombro 223 255 265 265 **٦** 242 226 260 261 264 260 267 266 265 270 270 sh \triangleleft 1467(sh) - 1460(m) - 1448(vw)1465 (m) -1458 (m) -1447 (vw) 1462(m)-1452(m)-1445(vw) = fraco 3 1462(m)-1450(sh) 1460 (m) -1630 (vw) 1467(m)-1430(vw) 1465 (m) -1430 (vw) 1465(m)-1432(vw) 1465(m)-1430(vw) 1466 (m) -1430 (vw) 1465 (m) -1432 (vw) 1465 (m) -1430 (vw) 1468 (m) -1435 (vw) 1464(m) - 1433(vw)vscoo⁻ $m = m \tilde{e} dio$ 14461695(sh) - 1685(vs) - 1661(sh)1708(sh) - 1686(vs) - 1650(sh)1723(s) - 1664(m) - 1650(sh)forte II 1720(s)-1665(s) 1727(s)-1648(m) 1720(s)-1668(s) 1730(s)-1650(m) 1730(s)-1652(m) 1732(s)-1651(m) 1731(s)-1655(m) 1730(s)-1651(m) 1738(s)-1660(m) 1730(s)-1651(m) 1733(s)-1653(m) S vascoo = muito forte 1688 COM-POSTO (TFA) Га ыs Бu ОН μL Чb Γu ЧЦ Nd Gd đT $D_{\rm Y}$ БĽ ¥ SN

(continuação da Tabela 4.10)

ww = muito fraco	w = fraco sh = ombro	orte m = médio	te s = f	vs = muito for
778 (m) -772 (m)	859 (m) -843 (m)	(1241 (s	Y
778 (m) -773 (sh)	859 (m) -843 (m)		1240 (s)	Lu
779 (m) – 774 (m)	850 (m) - 837 (m)	(H	1230(s)	ЧЪ
779 (m) -774 (m)	850 (m) -835 (m)	(y	1230(s)	Tm
775(m)-770(sh)	856 (m) -841 (m)	(1238(s	Er
778(m)-770(sh)	856(m)-841(m)		1238(s	Ю
778 (m) -772 (m)	852 (w) -845 (w)		1240(s	Dγ
779 (m) -773 (m)	850(m)-837(sh)	(u	1230 (s)	dT
778(m)-772(sh)	859(m)-842(w)	(1240(s	Gà
778 (m) - 770 (m)	855(m)-842(sh)	h)-1229(s)	1239 (s	Бu
778 (m) -770 (m)	855(m)-842(sh)	h)-1231(s)	1239 (s	Sm
779 (w) -772 (m)	856(m)-843(sh)	h)-1232(s)	1239 (s	Nd
774(s)	851 (w) -841 (w) -830 (w)	h)	1230 (s	Ρr
775 (m)	852 (sh) -848 (w) -832 (w)		Ι	La
757	850 + 847*		1242	(2-picNO)
VCH	SNO + VC-C	ON		COMPOSTO

59

* frequências do TFA⁻

MODO DE LIGAÇÃO	ponte simétrica	bidentado simétrico	iônico
ZÃO DO ZAMENTO vscoo	maior	maior	ŀ
DIREC DESLOC v asCOO	maior	menor	I
^{Δν} (i)	~ 255 ₍₁₎	~ 195 ₍₂₎	241
Vs000	~ 1465	~ 1465	1437
vascoo"	~ 1720	~ 1655	1678
COMPOSTO	f.n (TFA) 2(2-ni cNO)	·····	K(F ₃ CCO ₂)

Tabela 4.11 - Dados espectrais na região do infravermelho (cm⁻¹) para os compostos dos de fórmula geral In(TFA)₃.2(2-picNO) e seus deslocamentos estiramentos -COO em relação ao $K(F_3CCO)_2$

- a) ponte simétrica as bandas vasCOO e vsCOO deslocaram-se para direções de maiores frequências(~1720 e ~1465 cm⁻¹ respectivamente);
- b) bidentado simétrico a banda ^vasCO⁻ deslocou-se em direção à menor frequência (~1655 cm⁻¹) enquanto que a ^vsCO⁻ deslocou-se para frequências maiores (~1465 cm⁻¹). Estes dados nos indicaram que os grupos TFA não são equivalentes.

Na Tabela 4.10 observamos dois valores $\Delta v_i (\Delta v_1 e \Delta v_2)$; notamos também que são bastante diferentes em magnitudes. Prova velmente o de maior valor (Δv_1) seja relativo ao modo de ligação com formação de ponte, e o de menor valor (Δv_2) seja relativo ao modo de ligação bidentado. Esta relação é consistente com o fato da não equivalência do grupo TFA.

Os modos de estiramentos CF_3 são facilmente atribuídos à forte absorção dublete, e foram verificados nas regiões ${}^{v}sCF_3$ (~1200) $vasCF_3$ (~1140) regularmente, para todos os compostos /72/. O dublete é característico dos grupos TFA e suas intensidades e posições são inalteradas na cadeia dos ions metálicos /17/ .

A banda correspondente à frequência de estiramento VN-O está deslocada para região de frequências mais baixa em relação ao ligante livre, indicando a coordenação através do átomo de oxigênio /33/.

A coordenação do ligante pelo oxigênio também pode ser confirmada pelo deslocamento para frequências mais altas, observado na banda correspondente à deformação C-H fora do plano (YC-H), devido à diminuição na densidade eletrônica do anel aromático, resultante da coordenação do ligante ao ion lantanideo/32/. A divisão da banda é atribuída ao efeito do estado sólido. O modo de vibração $^{\delta}$ N-O apresenta o mesmo comportamento que o modo de defor mação $^{\gamma}$ C-H, sendo que o $^{\delta}$ N-O apresenta-se somado à frequência de estiramento $^{\nu}$ C-C do sal lantanideo.

Foi constatada a presença de uma banda fraca, constan te em toda série (~1500 cm⁻¹), tanto no espectro do ligante l<u>i</u> vre, como no espectro do complexo, não apresentando deslocamen to, o que nos leva a crer que esta banda corresponde à frequên cia de estiramento $^{V}C-N$, enfraquecida pela interação do ligante.

As bandas metal-ligante, que geralmente aparecem na região de 500-200 $\rm cm^{-1}$ não foram observadas.

Com relação aos espectros de absorção, na região do infravermelho, podemos resumir nas seguintes conclusões para os compostos de Ln(TFA)₃.2(2-picNO):

a) ausência de banda na região de absorção de hidroxi
las ~3500(cm⁻¹) indicando que a água não está coordenada nos complexos;

b) deslocamento de banda de absorção referente ao estiramento do $^{V}N-O$ do ligante para região de frequência mais bai xa, indicando que a coordenação ocorre através do oxigênio do grupo aminóxido;

c) de acordo com as observações feitas anteriormente, ditamos que os compostos possuem número de coordenação aparente oito, o qual é muito comum para a maioria dos compostos lantanídeos /34/. Devido aos grupos TFA não serem equivale<u>n</u> tes, possivelmente os compostos não existem na forma monomérica. 4.5. ESPECTROS ELETRÔNICOS NA REGIÃO DO VISÍVEL

4.5.1. Considerações Teóricas

4.5.1.1. Considerações Espectroscópicas sobre os Lantanídeos

O estudo espectroscópico dos elementos lantanídeos é muito complexo, devido ao número elevado de estados energéticos que podem existir num determinado íon.

A consideração dos níveis de energia para uma configuração, contendo elétrons f, dá-nos uma base para o entendimento dos espectros das terras raras. Na condição de átomos livres, estes elementos apresentam uma configuração eletrônica do tipo $|Xe|4f^{n}5d^{x}6s^{2}$, onde <u>n</u> varia de 0 a 14 e <u>x</u> de 0 a 1. Seus ions trivalentes apresentam, consequentemente, uma conf<u>i</u> guração do tipo $|Xe|4f^{n}$. Destas, são-nos interessantes apenas os casos em que <u>n</u> varia de 1 a 13 /71/.

Como o número de elétrons f equivalentes aumenta, o número de níveis correspondente à configuração $4f^n$ aumenta e o esquema dos níveis torna-se mais complexo. O maior número de níveis é obtido para a configuração $4f^7$. Para a configuração $4f^n$ e $4f^{14-n}$, obtemos esquemas análogos com o mesmo número de níveis. Esta similaridade é devida ao fato de que o número de elétrons, numa dada configuração, é igual ao número de espaços vazios na outra (Princípio da Equivalência de Elétrons e Buracos) /49/, tanto que a configuração $4f^n$ para n <7 é deno minada configuração básica, enquanto que a 4f¹⁴⁻ⁿ é a complementar.

Os orbitais 4f são muito pouco envolvidos durante a complexação dos lantanídeos trivalentes com os ligantes e as propriedades espectroscópicas destes ions; portanto, são devidas, principalmente às transições eletrônicas internas f-f.

Os termos ${}^{2S+1}L_J$ do ion livre, o qual possui simetria esférica, podem ser deduzidos do esquema de acoplamento normal (LS), quando se considera que interações eletrostáticas no próprio ion são grandes, comparadas às interações magnéticas (interações do momento orbital e de spin). Introduzido o acoplamento spin-órbita, os termos são desdobrados em níveis de energia ${}^{2S+1}L_J$ onde J adquire os valores (L+S , (L+S-1)...(L-S) e cada nível de J tem uma degenerescência 2J+l que pode ser destruí da por um campo magnético /48/.

Considerando-se o ion lantanideo em um ambiente químico, o campo eletrostático dos ions ou moléculas polares circundantes produz pequenas perturbações nos níveis ${}^{2S+1}L_J$ característicos do ion livre. Os efeitos de campo cristalino são muito fracos e produzem desdobramentos desses níveis (efeito Stark) que depende da simetria pontual do ion, e no máximo podem ser obtidos 2J+1 subníveis, se o número de elétrons f for par. Entretanto, quando o número de elétrons f é ímpar, há uma degenerescência binária que não pode ser removida por nenhuma simetria (teorema de Kramer)e então o número máximo de subníveis obtidos é J+1/2 /16/.

No ion livre a diferença de energia entre os niveis com diferentes valores de J é muito maior que a diferença de
energia entre os subníveis Stark, sendo esta última da ordem de algumas centenas de cm⁻¹ (Figura 4.5).

O grau de degenerescência do nível na ausência de interação L e S será igual a (2L+1)(2S+1). Se L>S, existirão 2S+1 valores de J, enquanto que se S>L existirão 2L+1 valo res para J.

Para os ions lantanideos, podemos salientar ainda o seguinte:

a) se o número de elétrons for menor que sete, o va lor de J para o nível fundamental será igual a L-S.

b) se o número de elétrons for igual a sete, o va lor de J para o nível fundamental será igual a S.

c) se o número de elétrons for maior do que sete,o valor de J para o nível fundamental será L+S.

Os termos fundamentais para os ions lantanideos tri positivos são dados na Tabela 4.12, juntamente com os respecti vos valores de L e S, além dos desdobramentos máximos Stark de cada um dos termos fundamentais.

Nos lantanídeos, as repulsões intereletrônicas são maiores do que o acoplamento spin-órbita que, por sua vez, $\acute{}$ é maior do que o efeito do campo cristalino. Esta ordem significa que o campo cristalino nos lantanídeos está atuando no sentido de remover alguma degenerescência contida nos valores individuais do número quântico J. Este desdobramento adicional é geralmente da ordem de algumas centenas de cm⁻¹ e é consideravelmente menor que a diferença de energia entre os níveis com diferentes valores de J /8/.



Tabela 4.12 - Termos fundamentais dos ions lantanideos trivalentes juntamente com os respectivos valores de L e S, além dos desdobramentos máximos Stark de cada termo fundamental

Ln ³⁺	CONFIGURAÇÃO	L	S	^J fund.	^{2S+1} LJ	DEGENERES- CÊNCIA J*
Ce	$4f^1$	3	1/2	5/2	² F5/2	3
Pr	$4f^2$	5	1	4	³ H ₄	9
Nd	$4f^3$	6	3/2	9/2	⁴ 1 _{9/2}	5 Conf
Рm	4 f ⁴	6	2	4	⁵ 1 ₄	9 ba
Sm	4 ſ ⁵	5	5/2	5/2	6 _{115/2}	3 Ca
Eu	4f ⁶	3	3	0	7 _{F0}	1
Gd	4f ⁷	0	7/2	7/2	⁸ s _{7/2}	4
Tb	4f ⁸	3	3	6	7 _{F6}	13
Dy	$4f^9$	5	5/2	15/2	6 _H 15/2	8 Conf
Но	$4f^{10}$	6	2	8	⁵ 18	17 8
Er	4 f ¹¹	6	3/2	15/2	⁴ 1 _{15/2}	omple 8
Τm	$4f^{12}$	5	1	6	з _{н6}	13 ment
Yb	4f ¹³	3	1/2	7/2	2 _{F7/2}	4 J

* número de subníveis Stark do nível fundamental

O espectro de absorção dos ions lantanideos é constituido de um grupo de linhas estreitas e fracas. Se a simetria pontual do ion for bem definida, cada grupo de linha poderá ser atribuido às transições entre os componentes Stark do nível funda mental e dos níveis excitados. Quando o espectro do ion lantanídeo complexado é comparado com aquele do ion aquoso (espectros dos ions livres quase não são conhecidos), três efeitos podem ser observados:

a) mudança significativa na absortividade;

b) desdobramentos das bandas;

c) pequenos deslocamentos das bandas em direção aos comprimentos de ondas maiores; estes deslocamentos geralmente vão dos ligantes de maior eletronegatividade para os de menor /55,62/.

Cada um destes ítens pode ser prontamente relacion<u>a</u> do com a variação da força e simetria do campo cristalino produzidos pelos ligantes.

4.5.1.2. Hipersensitividade

Para um sólido policristalino, os espectros de absorção registrados por um espectrógrafo com alta resolução são constituídos de raias finas, se o sítio pontual cristalino o<u>n</u> de se encontra o átomo $4f^n$ for bem definido. O abaixamento da temperatura diminui fortemente o alargamento das raias devido à agitação térmica e também simplifica os espectros pelo fato do desaparecimento das transições dos componentes Stark superiores do nível ${}^{2S+1}L_J$ de base. Na temperatura do hélio líquido só o componente Stark inferior do nível de base é populado /9/ e o espectro de absorção permite determinar sem ambiguidade os componentes Stark inferiores dos níveis excitados.

Tem sido observado que a maioria das transições f-f não são sensíveis ao ambiente químico do íon lantanídeo. Algumas delas, porém, sofrem intensificações da ordem de 10 a 100 vezes, dependendo da natureza do ligante/34,69/. Estas transições são chamadas hipersensitivas. As bandas correspondentes às transições hipersensitivas são muito úteis porque são influenciadas pela natureza dos ligantes e pelo ambiente de simetria ao redor do íon lantanídeo.

Independentemente, Judd /31/ e Ofelt /52/ desenvolveram uma teoria que permitiu o cálculo de intensidade de absorção. Peacock /56/ fez uma revisão sobre o problema da intensidade e constatou que o mecanismo estático (que é o grupo pontual do fon em questão, ou molécula, que não possui centro de simetria) parece contribuir mais para a intensidade destas bandas que o mecanismo vibrônico. Neste último mecanismo,o fon ocuparia o centro de simetria da molécula ou fon,mas, mediante as vibrações moleculares, pode ocorrer que, num dado ins tante, ocorra a remoção desse centro de simetria /41/. Entretanto, o mecanismo e a origem da hipersensitividade ainda não foram esclarecidos. Certas bases teóricas têm sido propostas para explicá-las, como: a) heterogeneidade do dielétrico /30/. Este mecanis mo supõe que há uma distribuição assimétrica dos dipolos induzi
 dos pelo campo eletromagnético no meio que circunda o ion;

b) inclusão de caráter covalente nas ligações metalligante /14/;

c) ausência de centro de inversão no complexo;

d) um mecanismo de acoplamento dinâmico/41/, no qual se considera que as funções de onda do ligante são perturbadas pelo ion metálico e vice-versa, de modo que os estados fundamental e excitado do ion contêm, em um certo grau, mistura de funções de onda.

As transições envolvendo as bandas hipersensitivas ocorrem geralmente quando $\Delta J = \frac{+}{2} 2/56$ /. Entretanto, esta regra não é rigorosamente obedecida. Por exemplo, a transição ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}G_{7/2}$ no Nd³⁺ apresenta apenas a diferença de uma unidade em valores de J. Estas transições eletrônicas obedecem ai<u>n</u> da as seguintes regras de seleção /23/:

> |∆ L| ≤ 2 |∆ S| ≤ 0

As transições mais importantes observadas nos espectros dos sólidos ou das soluções são de caráterdedipolo elétrico (DE), podendo ser também de caráter de dipolo magnético (DM), que ocorrem com alguma intensidade, enquanto que as de quadrupolo elétrico (QE) são muito fracas e não contribuem para as intensidade das linhas no espectro (Apêndice III).

4.5.1.3. Força do Oscilador

As intensidades das absorções podem ser determinadas pela força do oscilador. Experimentalmente, as intensidades são determinadas medindo-se a área sob a curva de absorção e a fo<u>r</u> ça do oscilador (P) é calculada pela expressão /42/:

$$P = 4,319 \times 10^{-9} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$
 (1)

onde:

- n = índice de refração da solução, medido à mesma temperatura em que foi obtido o espectro;
- \overline{v} = energia de transição em número de onda (cm⁻¹);
- $\varepsilon = \text{coeficiente de absortividade molar, e a integral <math>\int \varepsilon(\bar{v}) d\bar{v} = A$
- A = área sob a curva de absorção; deve ser reprepresentada como o produto da absortividade pela espessura e concentração da substância,logo:

$$A = \varepsilon.b.c$$
 $\varepsilon = \frac{A}{b.c}$

- então $\varepsilon(\overline{v})d\overline{v} = \frac{\operatorname{área}}{b.c} \cdot (\operatorname{cm}^{-2} \cdot \operatorname{mol}^{-1} \cdot L)$, onde: <u>b</u> é a espessura da substância ou caminho ótico e
 - C é a concentração molar da substância.

A força do oscilador de uma transição hipersensit<u>i</u> va sofre uma variação muito maior com a mudança do ambiente do ion do que a de uma transição não hipersensitiva. Há evi dências que mostram que a intensidade de uma banda depende da basicidade do ânion e dos ligantes /8/.

4,5,1.3. Parâmetro Nefelauxético

Para os íons de metal de transição do bloco d, em d<u>e</u> terminado ambiente químico, o deslocamento das bandas espectrais para frequências mais baixas, em relação ao íon livre, e<u>s</u> tá relacionado com a covalência das ligações metal-ligante/37/. A diminuição da energia de transição implica num decréscimo da distância entre os termos $^{2S+1}L_J$ do íon central, distância esta determinada pelos parâmetros de Rach (B). Esta diminuição dos parâmetros de repulsão é resultante de expansão dos orbitais devido à sua participação direta nas ligações. Este efeito foi denominado por Jørgensen /29/ de efeito nefelauxético (β), que é dado por;

$$\beta = \frac{B}{B_0} \quad (II)$$

onde B e B₀ são os parâmetros de repulsão intereletrônica no complexo e no ion livre, respectivamente.

Para os ions lantanideos, não se pode usar a expressão acima porque a separação de energia dos níveis ${}^{2S+1}L_J \in d\underline{e}$ pendente não só dos parâmetros de repulsão intereletrônica, mas também do acoplamento spin-órbita. Outra dificuldade é que não se conhecem os dados para o ion livre, com exceção do praseod<u>í</u> mio/77, 78/.

No caso dos ions lantanideos, o parâmetro nefelauxético pode ser calculado experimentalmente pela expressão:

$$\beta = \frac{\overline{v} \text{ complexo}}{\overline{v} \text{ ion aquoso}} \quad (III)$$

onde \overline{v} complexo e \overline{v} fon aquoso são os números de onda das transições em cm⁻¹.

Caro e Derouet /9/ afirmam que a medida da posição de ${}^{2}P_{1/2}$ com relação ao baricentro de ${}^{4}I_{9/2}$ é limitada a um cer to número de compostos caracterizado por uma forte intensidade das transições, isto é, precisamente aqueles que mostram o efei to nefelauxético máximo. Entretanto, o cálculo da posição dos níveis de energias permite evitar o inconveniente e obter 0 efeito nefelauxético real. Este deve ser definido em relação a uma base empírica, uma vez que são desconhecidos dados para os ions livres, exceção feita ao Pr³⁺. Foi utilizado o composto Nd³⁺:LaF₃ devido ao fato do fluoreto possuir estrutura bem conhecida, bandas de absorção muito finas que permitem medidas precisas, além de pequeno deslocamento nefelauxético /ll/.

Caro e Derouet /9/ determinaram experimentalmente o valor de β através da seguinte equação:

$$\beta = \frac{G^{2S+1}L_{J}(\text{complexo})}{G^{2S+1}L_{J}(\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_{3})}$$
(IV)

onde G é a posição do baricentro de um nível energético, em cm $^{-1}$.

A posição do baricentro do nível é dado pela expressão:

$$E_{\text{(baricentro)}} = E(^{2S+1}L_{J(1)}) + \sum_{n=1}^{n=J+1/2} \frac{\left| (E^{2S+1}L_{J(n)}) - (E^{2S+1}L_{J(1)}) \right|}{J + 1/2} \quad (V)$$

Se o baricentro de ${}^{4}I_{9/2}$ puder ser determinado, a posição do baricentro dos outros níveis poderá ser calculada em relação a ${}^{4}I_{9/2}$. Neste caso, deve-se levar em consideração a estabilização de campo cristalino tanto no complexo como em Nd³⁺:LaF₃, para todos os níveis excitados. Assim, o valor do coeficiente nefelauxético β relativo ao nível ${}^{2}P_{1/2}$ será:

$${}^{2}P_{1/2} = -\frac{E_{\text{(baricentro)}} (\text{complexo } \text{cm}^{-1})}{E_{\text{(baricentro)}} de {}^{2}P_{1/2} \text{ em Nd}^{3+}: \text{LaF}_{3} (23270 \text{ cm}^{-1})} (VI)$$

No caso em que o baricentro de ${}^{4}I_{9/2}$ não puder ser determinado, a relação de abaixamento β poderá ser calculada comparando-se a posição do baricentro dos níveis do composto com aqueles níveis de Nd³⁺:LaF₃ medidos em relação ao compone<u>n</u> te Stark de base ${}^{4}I_{9/2}$. Para o nível ${}^{2}P_{1/2}$ no composto (o qual não se desdobra), o valor de β será calculado a partir da ene<u>r</u> gia mais alta, comparado com aquela de 23468 cm⁻¹ cm Nd³⁺:LaF₃/48/.

O efeito nefelauxético real é dado normalmente pela expressão /9/:

$$\overline{\beta} = \frac{\sum_{\beta_{1}}}{n} \quad (VII)$$

O baricentro ou centro de gravidade das bandas (CG) pode ser calculado fazendo-se a integração numérica da curva, com o uso da regra de Simpson /8/.

O fator de covalência (b $^{1/2}$) pode ser relacionado ao parâmetro nefelauxético médio, pela equação /25/:

$$b^{1/2} = \left|\frac{1}{2}(1-\overline{\beta})\right|^{1/2}$$
 (VIII)

O b $^{1/2}$ dã a grandeza da covalência, ou seja, exprime a quantidade da mistura dos orbitais do ligante com os orb<u>i</u> tais 4f do metal. Quanto maior o valor de $b^{1/2}$, maior será a covalência da ligação metal-ligante. Em complexos com lantamideos, $b^{1/2}$ é geralmente muito baixo, evidenciando uma contribuição muito pequena.

Uma outra medida do caráter covalente pode ser dado pelo parâmetro covalente de Sinha, & /70/. Este parâmetro (em porcentagem) é expresso como:

$$\delta = \frac{1 - \overline{\beta}}{\overline{\beta}} \cdot 100 \quad (IX)$$

Segundo Sinha, complexos com δ até 1,5 apresentam fraco caráter covalente e com δ maior que 1,5 possuem forte caráter covalente.

4.5.1.4. Considerações sobre os Espectros do Ion Neodímio

Geralmente, os estudos espectroscópicos na região do visível são feitos em complexos de neodímio com base nas transições hipersensitivas que são: ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}G_{5/2}$, ${}^{2}G_{7/2}$ na região de 17000 cm⁻¹. A transição ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}P_{1/2}$ é muito conveniente, sob vários aspectos, porque ${}^{2}P_{1/2}$ não sofre desdobramento, independentemente do ambiente de simetria em que se encontra o íon (J + 1/2 = 1). Então, neste caso, podemos observar no máx<u>i</u> mo cinco transições (J + 1/2 = 5) dos componentes do estado fun damental para esse nível excitado, sendo que a transição do componente de base é a mais intensa e ocorre em energia mais alta. Esta banda é também muito conveniente para se medir o efe<u>i</u> to nefelauxético, o qual é dado pela expressão (VII) /9/. O nível fundamental do Nd³⁺ é o ${}^{4}I_{9/2}$; assim, a transição ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}P_{1/2}$, observada próximo a 430 nm daria três linhas (simetria cúbica) ou cinco linhas (simetria não cúbica), já que o nível ${}^{2}P_{1/2}$ não é desdobrado pelo campo cristalino (Figura 4.6).

Em geral, nos espectros à temperatura ambiente, não se pode distinguir a transição ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}G_{5/2} da {}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}G_{7/2}$ porque estas são muito próximas. No espectro a baixa temperat<u>u</u> ra, estas transições estão melhor resolvidas e, aparentemente, pode se fazer uma distinção entre elas.

Para um átomo de configuração 4fⁿ, sendo n ímpar(co mo é o caso de Nd³⁺), praticamente todas as transições são pe<u>r</u> mitidas, exceto no caso muito raro de simetria cúbica (O_b eT_d)/9/.

Portanto, podemos concluir (com base no espectro de absorção) que um determinado complexo de neodímio possui simetria cúbica ou não cúbica, exceto no caso da simetria D_{4d} , sendo muito difícil uma escolha entre os 32 grupos pontuais possíveis.

A Tabela 4.13 mostra algumas energias de Nd³⁺:LaF₃. Escolhemos o fluoreto como base porque a estrutura é conhecida, o sítio bem definido e os espectros de absorção muito finos permitem medidas precisas.



FIGURA 4.6 Transições ${}^{4}I_{9/2} \xrightarrow{2}{\rightarrow} {}^{p}I_{1/2} = {}^{4}I_{9/2} \xrightarrow{4}{\rightarrow} {}^{G}G_{7/2}$, ${}^{2}G_{5/2}$ do ion Nd³⁺, onde somente o nivel Stark de base está populado (temperatura do hélio líquido).

2S+1 _L J	G (experimental) (cm ⁻¹)
⁴ _{F3/2}	11.425
⁴ _F _{5/2}	1 2.451
² H _{9/2}	12.534
⁴ F7/2	13.421
^{4S} 3/2	13.293
⁴ F9/2	14.711
2 _H 11/2	15.856
⁴ G _{5/2}	17.179
^{2G} 7/2	17.089
⁴ G _{7/2}	19.031
⁴ G _{9/2}	19.428
² G _{9/2}	20.931
(² D, ² P) _{3/2}	21.405
⁴ G _{11/2}	21.510
² _{P1/2}	23.270
² D _{5/2}	23.653

Tabela 4.13 - Alguns níveis de energia observados do $Nd^{3+}:LaF_3$, em relação ao baricentro do nível fundamental/42/:

Obs.: A energia correspondente ao nível ${}^{2}P_{1/2}$, em relação ao componente Stark de base de ${}^{4}I_{9/2}$, no Nd ${}^{3+}:LaF_{3}$ é 23.468 cm ${}^{-1}$.

4.5.2. Espectros de Absorção na Região do Visível do Composto de Fórmula Nd(TFA)₃.2(2-picNO)

4.5.2.1. Espectro no Estado Sólido à Temperatura Ambiente

Os espectros do composto de adição do neodímio no estado sólido e à temperatura ambiente e à do nitrogênio líqu<u>i</u> do (77K) são registrados na Figura 4.7.

As transições observadas no espectro são:

$${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}G_{5/2}, {}^{2}G_{7/2}$$
 entre 560 e 610 nm

е

$${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}P_{1/2}$$
 entre 428-435 nm.

Na Tabela 4.14 estão relacionadas as transições el<u>e</u> trônicas observadas nos espectros do composto de Nd(TFA)₃.2(2-picNO) à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido.

Vale ressaltar que só foi feita tentativa de atribuições com relação às transições observadas à baixa temperat<u>u</u> ra, enquanto que para as transições observadas à temperatura a<u>m</u> biente não foi feito nenhuma tentativa de atribuição a estas transições, devido à falta de dados relativos às transições ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}P_{1/2}$.

	TEMPERATURA	AMBIENTE		BAIXA	TEMPERATURA	
	1 1211				Cm	
a)	571,60	17495	a)	571,80	17489	
b)	575,50	17376	b)	575 , 70	17370	
c)	·		c)	577,65	17311	 h i
d)	580,25	17234	d)	580 , 70	17221	p e r
e)	582,50	17167	e)	582,80	17158	s e n
f)	584,35	17113	f)	584,60	17106	s i t
g)			g)	586,40	17053	i v a
h)			h)	588 , 13	17003	S
i)		<u></u>	i)	591,00	16920	
j)	429,50	23282	j)	429,35	23291	
1)			1)	431,00	23202	
m)		<u></u>	m)	432,80	23105	
n)	433,40	23073	n)	433,40	23073	
0)			0)	434,25	23028	

Tabela 4.14. Transições observadas para o composto de Nd(TFA)₃.2(2-picNO), na região do visível

Transição
$${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}P_{1/2}$$
 (j-o)

O valor de β para o composto em questão foi calc<u>u</u> lado a partir da expressão (IV). O valor encontrado foi 0,990 Para os cálculos do baricentro, utilizou-se a regra de Simpson, enquanto que para o composto Nd³⁺:LaF₃ o cálculo de G foi feito considerando-se a média da posição dos baricentros das tra<u>n</u> sições ⁴G_{5/2} e ²G_{7/2} em relação ao nível fundamental mais a energia de estabilização do campo cristalino (centro de gravidade donível ⁴I_{9/2}). Este cálculo dá o valor:

$$G_{Nd}^{3+}:LaF_{3} = \frac{17089 \text{ cm}^{-1} + 17179 \text{ cm}^{-1}}{2} + 195 \text{ cm}^{-1}$$

 $G_{Nd}^{3+}:LaF_{3} = 17329 \text{ cm}^{-1}$

O valor de baricentro calculado para o composto em questão foi 17147 cm⁻¹, logo, o valor de β na transição ${}^{4}I_{9/2}$ - ${}^{4}G_{5/2}$, ${}^{2}G_{7/2}$ será dado por:

$${}^{\beta}4_{G_{5/2}}, {}^{2}_{G_{7/2}} = \frac{17147 \text{ cm}^{-1}}{17329 \text{ cm}^{-1}} = 0,990$$

O coeficiente nefelauxético (β) para a banda ${}^{4}I_{9/2}$ ${}^{2}P_{1/2}$ foi determinado de acordo com a orientação de Caro e Derouet /9/, atribuindo-se à banda de maior energia a transição do nível Stark de base e comparando-a com a correspon dente do Nd³⁺:LaF₃, conforme a seguinte expressão:





$${}^{\beta}2_{P_{1/2}} = \frac{E_{banda de maior energia dos complexos}}{E_{banda de maior energia do Nd^{3+}:LaF_{3}}$$

A energia desse nível, no referido padrão, tem o valor de 23468 cm⁻¹, enquanto que a encontrada em nosso composto é de 23.282 cm⁻¹. Portanto,

$$\beta_{4_{1_{9/2}} \rightarrow 2_{P_{1/2}}} = \frac{23.282 \text{ cm}^{-1}}{23.468 \text{ cm}^{-1}} = 0,992$$

4.5.2.2. Espectro no Estado Sólido, à Temperatura do Nitrogênio Líquido

Observa-se na Figura 4,7 que o espectro registrado à temperatura do nitrogênio líquido apresenta bandas mais nítidas, em vista do maior populamento dos subníveis inferiores do ní-vel ${}^{4}I_{9/2}$.

O espectro do composto de Nd(TFA)₃.2(2-picNO) à temp<u>e</u> ratura ambiente, na região de ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}P_{1/2}$, apresenta apenas dois picos, enquanto que no espectro resgistrado à 77K foram observados cinco picos, que possivelmente correspondem aos cin co componentes Stark de base para ${}^{4}I_{9/2}$.

É possível determinar a partir do nível ${}^{2}P_{1/2}$ (o qual não se desdobra) as energias dos cinco componentes Stark de ba

se ${}^{4}I_{9/2}$ e assim obter o baricentro deste conjunto. Para o com plexo a 77K temos o seguinte baricentro, obtido a partir da expressão (V) de Caro e Derouet /9/:

$$E_{\text{bar.}} \begin{pmatrix} 4 \\ 1 \\ 9/2 \end{pmatrix} = \frac{0 + 89 + 97 + 32 + 45}{5} = \frac{262}{5} = 53 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{\text{bar.}}(^{2}P_{1/2}) = 23291 - 53 = 23238 \text{ cm}^{-1}$$

O valor do coeficiente nefelauxético (β) em relação ao nível ${}^{2}P_{1/2}$ será (expressão VI):

$$\beta_{2_{p_{1/2}}} = -\frac{23238 \text{ cm}^{-1}}{23270 \text{ cm}^{-1}} = 0,999$$

Os cálculos mais detalhados encontram-se no Apêndice II.l .

Pode-se notar a semelhança entre o espectro à temp<u>e</u> ratura ambiente e do nitrogênio líquido, apesar de que o de baixa temperatura está melhor resolvido, sugerindo que a ene<u>r</u> gia de estabilização do campo cristalino envolvido seja baixa. O mesmo comportamento foi observado por Nascimento /48/.

Estudando-se a Figura 4.7, que apresenta as bandas hipersensitivas ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}G_{5/2}$, ${}^{2}G_{7/2}$, concluímos que ao efetuarmos o abaixamento de temperatura surgiram quatro novos pi cos. Segundo Caro e Derouet, para os níveis com J = 7/2, um dos componentes Stark sempre apresenta maior intensidade que os demais. Isto é observado na Figura 4.7. Na Tabela 4.14 estão os valores numéricos correspo<u>n</u> dentes a essas transições para o composto em questão. Na Tabela 4.15 e Figura 4.8 encontram-se as tentativas de atribuições das transições para este complexo.

Fizemos os cálculos (Apêndice II.2) das energias dos baricentros ${}^{4}_{G_{5/2}}$ e ${}^{2}_{-G_{7/2}}$, que são de 17337 e 17081 cm⁻¹, respectivamente. O valor de β para estes dois níveis foi calcul<u>a</u> do com relação àqueles de Nd³⁺:LaF₃ /11 / medidos em relação ao centro de gravidade de ${}^{4}_{I_{9/2}}$. Teremos, portanto:

$$^{\beta} 2_{G_{7/2}} = \frac{17081 \text{ cm}^{-1}}{17089 \text{ cm}^{-1}} = 1,000$$

$${}^{\beta}4_{G_{5/2}} = \frac{17337 \text{ cm}^{-1}}{17179 \text{ cm}^{-1}} = 1,009$$

O coeficiente nefelauxético real das transições ${}^{\beta_4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}P_{1/2}; {}^{\beta_4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}G_{5/2}, {}^{2}G_{7/2}; {}^{\beta_2}P_{1/2}; {}^{\beta_2}G_{7/2} e {}^{\beta_4}G_{5/2}$ é calculado através da expressão (VII) da seguinte forma:

$$\overline{\beta} = \frac{0,992 + 0,990 + 0,999 + 0,999 + 1,009}{5}$$

 $\overline{\beta} = 0,998$

Este valor está muito próximo da unidade, indica<u>n</u> do pequena participação dos orbitais 4f na ligação e que a interação entre o íon Nd³⁺ e a 2-picolina-N-óxido é essencialme<u>n</u> te eletrostática.

Tabela 4.15. Tentativa de atribuição das transições (cm^{-1}) para o complexo Nd(TFA)₃.2(2-picNO) à temperatura do N₂ líquido (Figuras 4.7 e 4.8)

$$X_{1} = a - b = 17489 - 17370 \qquad X = 119$$

$$X_{2} = b - c = 17370 - 17311 \qquad X_{2} = 59$$

$$X = X_{1} + X_{2} = a - b = 17489 - 17311 \qquad X = 178$$

$$Y_{1} = d - e = 17221 - 17158 \qquad Y_{1} = 63 \qquad ou$$

$$Y_{1} = (h + 2 - Z_{1}) - e = (17003 + 263 - 45) - 17158 \qquad Y_{1} = 63$$

$$Y_{2} = c - 7 = 17158 - 17106 \qquad Y_{2} = 52 \qquad ou$$

$$Y_{2} = (d - Y_{1}) - f = (17221 - 63) - 17106 \qquad Y_{2} = 52 \qquad ou$$

$$Y_{2} = c - (i + X_{3} + X_{4}) = 17158 - (16920 + 97 + 89) \qquad Y_{2} = 52$$

$$Y_{3} = f - g = 17106 - 17053 \qquad Y_{3} = 53 \qquad ou$$

$$Y_{3} = (i + Z_{1} + Z_{2}) - g = 16920 + 97 + 89 - 17053 \qquad Y_{3} = 53$$

$$Y = Y_{1} + Y_{2} + Y_{3} = 63 + 52 + 53 \qquad Y = 168 \qquad ou$$

$$Y = d - g = 17221 - 17053 \qquad Y = 168$$

(continua)

(continuação da Tabela 4.15)

$$z_{1} = n - o = 23073 - 23028 \qquad z_{1} = 45 \quad ou$$

$$z_{1} = h - (d - 2) = 17003 - (17221 - 263) \qquad z_{1} = 45$$

$$z_{2} = m - n = 23105 - 23073 \qquad z_{2} = 32$$

$$z_{2} = (i + Y_{1} + Y_{2}) - h = (16920 + 63 + 52) - 17003 \qquad z_{2} = 32$$

$$z_{3} = k - m = 23202 - 23105 \qquad z_{3} = 97$$

$$z_{3} = (f - 2_{4}) - i = 17106 - 89 - 16920 \qquad z_{3} = 97$$

$$z_{4} = j - k = 23291 - 23202 \qquad z_{4} = 89$$

$$z_{4} = f - (i + 2_{3}) = 17106 - (16920 + 92) \qquad z_{4} = 89$$

$$z = z_{1} + z_{2} + z_{3} + z_{4} = 45 + 32 + 97 + 89 = 263 \quad ou$$

$$z = j - k = 23291 - 23028 = 263$$



Com o valor calculado de $\bar{\boldsymbol{\beta}}$, foi possível determinar o parâmetro de covalência (b^{1/2}) da expressão (VIII) e o parâmetro de Sinha (δ) da expressão (IX), os quais refletem diret<u>a</u> mente o caráter da ligação metal-ligante,cujos valores são,re<u>s</u> pectivamente:

$$b^{1/2} = \left| \frac{1}{2} (1 - 0, 998) \right|^{1/2}$$

$$b^{1/2} = 0,032$$

$$\delta = \frac{1 - 0,998}{0,998} \times 100$$

$$\delta = 0,20$$

O grau de covalência em ambos os cálculos é baixo, confirmando, numericamente, o caráter muito pouco covalente da interação ion central-ligante. 4.5.3. Espectro em Solução à Temperatura Ambiente

Foi obtido o espectro em solução de acetonitrila do composto de neodímio na região correspondente à transição hipersensitiva ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}G_{5/2}$, ${}^{2}G_{7/2}$, que geralmente é alterada por mudanças no ambiente químico (Figura 4.8).

A força do oscilador (P) para o espectro (Figura 4.9) foi calculada utilizando-se a fórmula (I) e considerando os seguintes valores para as variáveis envolvidas /42/:

> n = 1,3430 C = 10,5 $\times 10^{-3}$ moles/L b = 2,00 cm A = 165,69

Portanto, o valor de P fica:

$$P = 28,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$
. L
 $10^6 P = 28,4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. L

Observando os espectros das Figuras 4.7 e 4.9, notamos que as diferenças maiores, de um para o outro, estão nos contornos das bandas, que são explicadas pela ocorrência de perturbação ou mesmo modificações na esfera de coordenação do lantanídeo, sugerindo que provavelmente a presença do solvente altere o espectro do composto de neodímio.





4.6 ESPECTROS DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL

4.6.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS PROPRIEDADES FLUORESCENTES DOS ÍONS LANTANÍDEOS

Um dos fenômenos mais conhecidos e estudados a respeito de compostos de lantanídeos é a fluorescência. O estudo dos espectros de fluorescência dá valiosas informações em rel<u>a</u> ção ao número de coordenação, natureza da ligação e simetria dos complexos de terras raras, possibilitando também sugerir a estrutura provável do composto em estudo.

A fluorescência depende da vizinhança, ou melhor,do ambiente químico criado em torno do cátion trivalente envolvido na estrutura, pois nem todas as transições possíveis resultam em fluorescência. As transições eletrônicas 4f do ión metá lico, que resultam em surgimento de fluorescência, ocorre quan do o complexo sofre irradiação ultravioleta. Vários mecanismos de fluorescência foram propostos para os ions lantanideos, sen do o mais aceito o de Whan & Crosby /82/.

I) o elétron situado no estado fundamental singlete (S_0) do ligante é inicialmente excitado com consequente sa<u>l</u> to para um estado singlete superior (S_1^*) . $S_0 - S_1^*$.

II) a dissipação de energia deste elétron no estado excitado pode ocorrer através de várias possibilidades.

II.A) transição direta do estado excitado (S_1^*) ao fundamental (S_0) , havendo assim uma fluorescência do ligante.

II.B. O estado excitado (S_1^*) pode transferir sua energia a um outro estado excitado triplete (T_1^*) , e este, por sua vez, sofrer uma transição direta ao estado fundamental (S_0) $T_1^* - S_0$, resultando numa fosforescência molecular, ou então, através de processo não radiante transferir energia do estado triplete (T_1^*) para um estado excitado do cátion.

II.C. O ion metálico pode perder energia por processos não radiantes sucessivos até atingir o estado fundamental ou então, por processo radiante atingir o estado fundamental dando origem à linha de emissão característica (fluorescência).

A Figura 4.10 apresenta um diagrama esquemático do me canismo acima e apresenta uma maneira simplificada deste processo.



Figura 4.10 - Diagramas de possíveis caminhos de dissipação de energia em complexos de ions lantanideos -----transição não radiante -----transição radiante

Whan & Crosby/82/classificaram os complexos dos ions lantanideos de acordo com suas propriedades de fluorescên cia em três classes:

a) fons que não apresentam fluorescência: La³⁺(4f⁰), Gd(4f⁷) e Lu³⁺(4f¹⁴). Para La³⁺ e Lu³⁺, devido às suas configurações eletrônicas, é impossível ocorrer as transições f-f. Entretanto, para o Gd³⁺ o estado excitado de energia mais ba<u>i</u> xa está acima do estado triplete do ligante e,portanto, como foi visto, a transferência de energia não pode ocorrer;

b) ions que apresentam fraca fluorescência: Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Tm³⁺ e Yb³⁺. Devido à pequena difere<u>n</u> ça de energia entre os níveis, a probabilidade de dissipação de energia por processo não radiante é aumentado;

c) íons que apresentam forte fluorescência: Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺. Estes íons apresentam um estado excitado que está abaixo do estado triplete do ligante.

O ion európio é muito usado nos estudos de fluores cência. A preferência desse ion em relação aos outros deve-se ao fato de que, além de exibir forte fluorescência, suas tran sições ${}^{5}D_{J} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ ocorrem entre níveis que têm pequenos valores de J, onde J = 0,1 e J' = 0, 1, 2, 3, 4. São importantes sobretudo as transições provenientes do nível excitado ${}^{5}D_{0}$, pois esse nível não é desdobrado pelo efeito do campo cristalino.O estado fundamental deste ion (Eu ${}^{3+}$) é o ${}^{7}F_{0}$, que também não sofre desdobramento no campo cristalino /63/. Os ions lantanideos são caracterizados por um forte acoplamento spin-órbita, tal que somente o número quântico J é suficiente para descrever as propriedades de um estado particu lar. O desdobramento entre os níveis J de um termo particular pode ser muito grande.

As transições eletrônicas f⇔f são, normalmente,pro<u>i</u> bidas mas podem ocorrem devido a alguns fatores como assimetria, acoplamento vibrônico, dipolo magnético, dipolo elétrico e qu<u>a</u> drupolo elétrico. As regras de seleção para as transições f-f estão no Apêndice III .

As transições normalmente observadas nos espectros de emissão do európio são: ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$, ${}^{6}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$, ${}^{6}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$. A transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, que pode conter no m<u>á</u> ximo de um pico simétrico, sendo que o aparecimento de mais p<u>i</u> cos nesta região espectral sugere a presença de ions Eu³⁺ em sítio espectroscopicamente diferentes.

4.6,2 ESPECTRO DE EMISSÃO DO COMPOSTO DE FÓRMULA Eu(TFA)₃.2(2-picNO)

A Figura 4.11 apresenta os espectros de emissão do composto de adição de európio no estado sólido, à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido (77K). O espectro a baixa tem peratura é essencialmente o mesmo que o obtido à temperatura ambiente exceto que a 77K as bandas se apresentam melhor resolvidas.

A comparação entre estes espectros obtidos (Figura 4.11) permite identificar as transições eletrônicas e as bandas por causa do acoplamento vibrônico,pois a queda de temperatura aumenta a população do nível vibracional fundamental. Assim, os níveis mais altos são despopulados e diminui a probabilidade de acoplamento vibrônico e, como consequência,causa uma diminuição de intensidade de bandas originárias de tais acoplamentos.

A Tabela 4.16 contêm as bandas das transições observadas no composto em estudo e a correlação feitapor Forsberg/20/ para as transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$.

As transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$, ${}^{7}F_{4}$ não foram consideradas, pois, além de apresentarem baixa intensidade, as bandas estão mal resolvidas, não contribuindo, portanto, na escolha da sim<u>e</u> tria.

96



(a) temperatura ambiente ; (b) temperatura do N_2 líquido

97

TRANSIÇÃO	POSICÃO cm ⁻¹	DO PICO cm ⁻¹	REGIÃO cm ⁻¹	PREVISTA
⁵ _{D0} → ⁷ _{F0}	17316	577,5	17241	580,0
⁵ D ₀ -> ⁷ F ₁	17001 16920 16877	588,2 591,0 592,5	16949 16778	590,0 596,0
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	16383 16340 16260 16181	610,0 612,0 615,0 618,0	16393 16129	610,0 620,0

Tabela 4.16 - Correlação entre as transições obtidas $({}^{5}D_{0} - {}^{7}F_{J}$ ou J = 0, 1, 2) e as previstas por Forsberg para as bandas do composto de Eu³⁺

Segundo Porcher & Caro /57/, a presença da banda ${}^{5}D_{0} - {}^{7}F_{0}$ no espectro (que é o caso do nosso composto) pode ser tomada como uma evidência de que o composto apresenta um tipo de simetria C_{n} , C_{s} ou $C_{n'v}$, onde n = 2, 3, 4, 6 e n'= 1, 2, 3, 4 e 6. Também o fato das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ se mostrarem mais intensas que as ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ evidenciam uma ausência de cen tro de simetria do composto.

As tabelas de desdobramentos dos níveis ${}^{7}F_{J}$ e atividades das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ para o íon Eu $^{3+}$ nas simetrias C_{nv} são dadas na Tabela 4.17 /20/.

O espectro de emissão do composto de Eu(TFA) $_3.2(2-picNO)$ é com patível com a simetria C $_{2v}$ (Tabela 4.17)onde apresenta a banda para a

SIMETRIAS	J = 0	J = 1	J = 2	J = 3	J = 4	
	Γ DE DM	l' de dm	r de dm	Γ DE DM	l' de dm	
C _{4v}	A ₁ + -	A ₂ - + E + +	$A_1 + - B_1 B_2 B_2 E + + E$	$A_2 - + B_1 B_2 2E + +$	$2A_1 + - A_2 - + B_1 B_2 2E + -$	
° _{3v}	A ₁ + -	A ₂ - + E + +	A ₁ + - 2E + +	$A_1 + -$ $2A_2 - +$ 2E + +	$2A_1 + - A_2 - + 3E + +$	
c _{3h}	A' <u>1</u> - +	A' - + E" - +	A' - + E" + - E" - +	A' - + E'' + - $2A''_2 + -$ E'' - +	A' - + 2E" + - 2A" + - E" - +	
C _{2v}	A ₁ + -	$A_2 - + B_1 + + B_2 + +$	$2A_1 + - A_2 - + B_1 + + B_2 + +$	$A_1 + -$ $2A_2 - +$ $2B_1 + +$ $2B_2 + +$	$3A_1 + -$ $2A_2 - +$ $2B_1 + +$ $2B_2 + +$	

Tabela 4.17- Desdobramentos dos níveis ${}^{7}F_{J}$ e atividades das transições ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ para o ion Eu $^{3+}$ nas simetrias C_{nv} (n = 2, 3, 4) e C_{3h} .

transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, três bandas para a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ e quatro bandas para ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$.

Com base nas informações obtidas no estudo do espectro de emissão do európio, a existência da simetria C_{2v} é proposta como a mais provável para o composto em questão. Baseados no grupo pontual (C_{2v}), nos modos de coordenação (Tab<u>e</u> la 4.11) e nas estruturas /12,7/, sugerimos que provavelmente os ligantes em estudo sejam coordenados às terras raras sob forma de antiprisma quadrado pelos oxigênios do grupo TFA e 2-picNO, agrupando-se em forma dimérica no estado cristalino conforme a Figura abaixo:



Em cada dímero,teremos 4TFA que atuam como ligantes monodentados e que fazem ponte entre dois lantanídeos vi zinhos, os outros 2TFA atuam como ligantes bidentados. Os com plexos se completam com os grupos 2-picNO atuando como ligante monodentado. Como se vê, esta é uma estrutura suposta, por que, rigorosamente, esta só pode ser determinada através da análise cristalográfica por meio de raios-X de monoscristais.
5. RESUMO E SUMMARY

5.1. RESUMO

Os compostos obtidos pela reação entre trifluoroacet<u>a</u> tos de lantanídeos e a 2-picolina-N-óxido em 2,2-dimetoxipropano têm fórmula geral Ln(TFA)₃.2(2-picNO) (Ln = La-Lu,Y, exceto Ce) e apresentam-se com razoável higroscopicidade, cristalinos, inodoros e com cores um pouco menos pronunciadas do que as dos sais hidratados de lantanídeos trivalentes. São solúveis em água, ac<u>e</u> tonitrila (exceto La), acetona, etanol e metanol, porém insolúveis em nitrobenzeno. Em nitrometano os compostos das terras raras pesadas apresentam considerável solubilidade, enquanto os das leves são praticamente insolúveis. Os intervalos de fusão variam de 2249 a 1229C.

Os compostos foram caracterizados por análises elemen tares, medidas de condutância eletrolítica, diagramas de raios-X, espectros na região do infravermelho, espectros eletrônicos de absorção e de emissão.

As medidas de condutância eletrolítica em solução de acetonitrila mostram que os compostos se comportam como não eletrólitos. Os difratogramas de raios-X permitiram a identificação de três séries isomorfas, correspondendo a: a) La-Pr; b) Nd-Sm; c) Eu-Lu, Y.

Os espectros na região do infravermelho mostram deslo camentos da banda relativa ao estiramento vN-O, em relação à 2-picNO livre, para regiões de menor frequência. Tal deslocamento sugere a coordenação do ligante ao fon central por meio do oxi gênio do grupo aminóxido. As bandas ^vasCOO do TFA apresentam-se desdobradas para todos os compostos, exceto para La e Pr. O aparecimento destes dubletes sugere dois tipos de coordenação aos lantanídeos.

O espectro de absorção na região do visível do composto Nd(TFA)₃.2(2-picNO) obtido no estado sólido à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido e em solução (P = 28,6 cm⁻²mol⁻¹.L de acetonitrila apresentam diferenças de um para o outro, indicando a ocorrência de interação como solvente. Os parâmetros es pectroscópicos $\vec{\beta}$, δ e b^{1/2} foram calculados, indicando que a ligação ion lantanídeo-ligante possui muito pouco caráter covalente e que a interação Ln-L é essencialmente eletrostática.

O composto de Eu(TFA)₃.2(2-picNO) apresenta fluorescência intensa e seu espectro de emissão sugere a simetria C_{2v} ao redor do fon Eu³⁺.

Baseados no grupo pontual, nos modos de coordenação e estruturas conhecidas, sugerimos a geometria de antiprisma qu<u>a</u> drado para a espécie complexa na qual os oxigênios do grupo TFA e 2-picNO se agrupam ao redor do íon central, de maneira a formar um dímero.

102

5.2. SUMMARY

The compounds obtained by reaction between hydrated lanthanide trifluoroacetates and 2-picoline-N-oxide in 2,2dimethoxypropane present the general formula Ln(TFA)₃.2(2-picNO) (Ln 2 La-Lu, Y, except Ce). They are hygroscopic, crystalline, with the trivalent hydrated lanthanides, soluble in water, acetonitrile (except La, acetone, ethanol and methanol) and insoluble in nitrobenzene. The lighter lanthanides adducts are considerably soluble and the heavier practically insoluble in nitromethane. The melting ranges vary between 122 and 224°C.

The compounds were characterized by elemental analysis, electrolytic conductance measurements, X-ray powder patterns, infrared emission and absorption spectra.

Conductance measurements in acetonitrile indicate a behavior of non-electrolytes.

According to X-ray patterns, three isomorphous series were detected: a) La-Pr; b) Nd-Sm and c) Eu-Lu,Y.

Infrared data show shift of v NO to lower frequencies, in relation to the free 2-picNO, indicating the bonding is through the oxygen. The vasCOO bands are splitted in all the compounds (except La and Pr) and suggest two types of anion coordination.

Absorption spectra of the neodyimium compound were determined in solid state at room and 77 K temperatures, and also in acetonitrile solution. The shapes of the hypersensitive bands are different, showing solvent interaction. Spectroscopic parameters ($\bar{\beta}$, b^{1/2} and δ) calculated from solid state spectrum indicate a essentially electrostatic interaction between Ln-L.

Fluorescence spectrum of the Eu compound was interpreted in terms of C_{2v} symmetry around the central ion. The geometry of a square antyprism was proposed, based on four TFA groups acting as bridges between two Ln ions, one as bidentate, and the coordination sphere is completed by the 2-picNO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. ALY, M.M. "The coordinative unsaturation and the reactivity to thorium (IV) and uranium (VI) oxinates towards some haloacetic acids and nitrophenols", <u>J.Inorg.Nucl.Chem.</u>, <u>41</u> (12), 1737-41 (1979).
- 2. ALY, M.M. & EL-AWARD, A.M. "The reactivity of the coordinated ligand in thorium (IV) acetylacetonate towards protons: the characterization of some complexes for the metal ion", <u>J.Inorg.</u> Nucl.Chem., 42 (4), 567-71 (1980).
- 3. ASLANOV, L.A.; IONOV, V.M. & KIEKBAEV, I.D. "Effect of R radicals in monocarboxylic acids RCOOH on stereochemical functions of the carbonyl groups in rare earth carboxylates, <u>Koord</u>, <u>Khim.</u>, 2 (12), 1674-80 (1976), apud <u>Chem. Abstr.</u>, <u>86</u>, 149055e (1977)
- 4. BAGNALL, K.W. & LOPES, O.V. "Amide complexes of thorium(IV) and uranium (IV) carboxylates", J.Chem.Soc.Dalton trans., <u>12</u>, 1109-13 (1976).
- 5. BAGNALL, K.W.; VELASQUEZ, L.O. & XING-FU, L. "Phosphine oxide and sulfoxide complexes of thorium (IV) and uranium (IV) haloacetates", J.Chem.Soc.Dalton trans., 6, 1153-8 (1983).
- 6. BALUEV, A.V. & SUGLOBOVA, I.G. "Study of some uranyl haloacetate and their crystalline hidrates by thermogravimetry", <u>Radiokhimiya</u>, <u>5</u>, 704-8, 1980, apud <u>Chem. Abstr.</u>, 94, 76003 q, (1981).

- 7. BONE, S.P.; SOWERBY, D.B. & VERMA, R.D. "Crystal structure of tetrakis-u-trifluoroacetate bis | triagua(trifluoro_ acetate)praseodymium(III) |, <u>J.Chem.Soc.Dalton.Trans., 11</u>, 1544-8 (1978).
- 8. BRAGA, L.S.P. "Compostos de adição entre hexafluorofosfatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) e a n,n-dimetilformamida (FMF), Tese de doutoramento, IQ-USP, São Paulo, (1983).
- 9. CARO, P. & DEROUET, J. "Le configuration 4f³ du néodyme en phase solide: influence de la structure et de la liason chimique", <u>Bull.Soc.Chim.Fr.</u>, <u>1</u>, 46-54 (1972).
- 10. CARVALHO, L.R.F. & KIM, D.J. "Diphenyl-phosphinyl-mor pholide(DPPM) lanthanide trifluoroacetate adducts. Considerations about preparation and characterization", <u>Anais do VIII</u> <u>Simpósio Anual da Acad. Ciênc. Est. S. Paulo (ACIESP)</u>, <u>1</u>, Química das terras raras, 95-103 (1984).
- 11. CASPERS, H.H.; RAST, H.E. & BUCHANAN, R.A. "Intermediate coupling energy levels for Nd³⁺ (4f³) in LaF₃", <u>J. Chem.</u> Phys., 42, 3214 (1965).
- 12. CASTELLANO, E.E.; OLIVA, G.; ZUCKERMAN-SPECTOR, J.; VICEN TINI, G. & ZINNER, L.B.* - "Estudos estruturais do compl<u>e</u> xo entre trifluoroacetato (TFA) de neodímio e tetrametilenos sulfóxido (TMSO)", 5º Encontro Regional de Química-SEQ,Araraquara, outubro (1983).
- 13. CHERNYSHOV, B.N. & VASILYUK, N.S. "Study of complexing in water-acetone solutions of erbium trifluoroacetates by the proton and fluorine-19 NMR methods", <u>Koord.Khim.,4</u>(4), 536-42 (1978), apud Chem. Abst., 89, 35688v (1978).

- 14. CHOPPIN, G.R.; HENRIE, D.E. & BUIJS, K. "Environment effects on f - f transitions. I. Neodymium (III)". <u>Inorg.</u> Chem., 5; 1743-8 (1966).
- 15. DAMBSKA, A. & JANOWSKI, A. "Use of lanthanide shift reagents together with silver trifluoroacetate for quantitative analysis of mixtures of aromatic hidrocarbons", Chem.Anal., 25 (1), 77-83 (1980).
- 16. EL'YASHEVICH, M.A. "Spectra of the rare-earths", U.S. Atomic Energy Comission Translation, - AEC - Tr 4403,0ffice of Comerce, Washington, D.C., (1975).
- 17. FANTRAN, J.A. & PATEL, K.S. "Physicochemical studies of metal haloacetates - IV infrared spectra of alkaline-earth metals and lead trifluoroacetates", Spectrochim. Acta, 32, 1351-54 (1976).
- 18. FELICÍSSIMO, A.M.P. e ZINNER, L.B. "Complexes between some lanthanide chlorides and 2-picoline-N-oxide (2-picNO)", An.Acad.brasil.Ciênc., 49, 537 (1977).
- 19. FELICISSIMO, A.M.P.; ZINNER, L.B.; VICENTINI, G. & ZINNER, K. - "Coordination compounds of 2-picoline-N-oxide(2-picNO) and lanthanide isothiocyanates", <u>J.Inorg.Nucl.Chem.</u>, <u>40</u>, 2067 (1978).
- 20. FORSBERG, J.H. "Complexes of lanthanide (III) ions with nitrogen donor ligands", <u>Coord.Chem.Rev.</u>, <u>10</u>:195-266(1973).
- 21. GARNER, C.D. & HUGHES, B. "Inorganic compound containing the trifluoroacetate group", <u>Adv.Inorg.Chem.Radiochem.,17</u>, 1-47 (1975).

- 22. GEARY, W.J. "The use of condutivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds", Coord.Chem.Rev., 7,81-122 (1971).
- 23. GRUEN, D.M.; DEKOCK, C.W. & McBeth, R.L. "Lanthanide actinide chemistry", <u>Advance in chemistry series</u>, <u>71</u>, Amer.Chem.Soc, Washington, D.C. (1967).
- 24. HARA, R. & CADY, G.H. "Solutions in trifluoracetic acid", J.Amer.Chem.Soc:,76, 4285,(1954).
- 25. HENRIE, D.E. & CHOPPIN, G.R. "Environmental effects on f - f transitions II. 'Hipersensitivity' in some complexes of trivalent neodymium, J.Chem.Phys., 49, 477-81 (1968).
- 26. JABLONSKA, G.M.; RADOMSKA, B.; BUK1ETYNSKA, K.; JEZOWSKA, T.B. - "Spectroscopic studies of liquid laser systems", Intr.Symp.Specific Interact.Mol.Ions, 1, 233-8 (1976).
- 27. JIN, Y.T.; SUN, Y.F. & OUYANG, J. "Synthesis of neodymium bis(trifluoroacetate)chloride and its catalytic activity for polymerization of dienes", <u>Kao Fen Tzu Tung Hsun</u>, <u>6</u>, 367-9 (1979), apud Chem.Abstr., 93, 150747h (1980).
- 28. JIN, Y.T.; LI, X.W.; SUN,Y.F.& OUYANG, J. "Two metal rareearth complexes for polymerization of dienes", <u>Kexue Tongbao</u>, 1, 32-3 (1982), apud <u>Chem. Abst.</u>, <u>96</u>, 12451j (1982).
- 29. JØRGENSEN, K.C. "The nephelauxetic series", Prog.Inorg. Chem., 4, 73-124 (1962).

- 30. JØRGENSEN, K.C. & JUDD, B.R. "Hypersensitive pseudoquadrupole transition in lanthanides", Mol. Phys., 8, 281-90 (1964).
- 31. JUDD, B.R. "Optical absorption intensities of rare-earth ions", <u>Phys.Rev.</u>, <u>127</u>, 750-61 (1962).
- 32. KAKIUTI, Y.; KIDA, S. & QUAGUIANO, J.V. "Metal ligand stretching, N-O stretching and C-H out-of-plane bending vibrations of pyridine-N-oxide and hexakis(pyridine-N-oxide) metal perchlorates", <u>Spectrochim. Acta</u>, <u>19</u>, 201 (1963).
- 33. KARAYANNIS, N.M.; PYTLEWSKI, L.L. & MIKULSKI, M.C.- "Metal complexes of aromatic amine-N-oxides", <u>Coord.Chem.Rev.</u>, <u>11</u>, 93 (1973).
- 34. KARRAKER, D.G. "Coordination of trivalente lanthanide ions", J.Chem.Educ., <u>47</u>, 424-30 (1970).
- 35. KOPPIKAR, D.K. & SOUDARARAJAN, S. "2-methylpyridine loxide complexes of lanthanide perchlorates", <u>Inorg.Nucl.</u> <u>Chem.Lett.</u>, <u>12</u>, 459 (1976).
- 36. LE MIRE, A.E.; UL-HASAN, M.; WIGGINS, D.; WALKER, I.M. & HOLLOWAY, C.E. - "Non-axial magnetic behavior of lanthanide in ions pairs: characterization of anionic Ln(O₂CCF₃)₄ and Ln(NCS)₆ complexes in solution", J.Coord.Chem., <u>8</u>(2), 81-6 (1978).
- 37. LEVER, A.B.P. Inorganic electronic spectroscopy, Elsevier Publishing Company, Amsterdan (1968).
- 38. LYLE, S.J. & RAHMAN, M.M. "Complexometric titration of yttrium and lanthanon-I", <u>Talanta</u>, <u>10</u>, 1177-82 (1963).

- 39. MANHAS, B.S. & TRIKHA, A.K. "Relationships between the direction of shits in the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxilato. Complexes and the type of carboxylate coordination", J.Indian Chem. Soc., 59, 315-19 (1982).
- 40. MARROCO, M. & BRILMYER, G. "Oxidation of m-phenoxytolyene with ceric trifluoroacetate", <u>J.Org.Chem.</u>, <u>48</u>(9), 1987-91 (1983).
- 41. MASON, S.F.; PEACOCK, R.D. & STEWART, B. "Dynamic Coupling contribuitions to the intensity of hypersensitive lanthanide transitions", Chem.Phys.Lett., 29, 149-53 (1975).
- 42. MASSABNI, A.M.G. <u>Síntese e propriedades espectrais de</u> <u>complexos de fosfinóxidos com lantanídeos</u>", Tese de Doutoramento, IQ-USP, São Paulo (1976).
- 43. MELBY, L.R.; ROSE, N.J.; ABRANSON, E. & CARIS, J.C. "Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes", J.Am.Chem.Soc., 86, 5117 (1964).
- 44. MELO, D.M.A. <u>Compostos de adição entre trifluorometanos-</u> sulfonatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) e a 2-picoli-<u>na-N-óxido</u>, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo (1982).
- 45. MISRA, S.N. 'SINGH, M. "2,2'-bipyridine and phenanthroline complexes of lanthanide (III) trifluoroacetates", <u>J.Indian</u> Chem.Soc., <u>60</u>(2), 115-18 (1983).
- 46. MISRA, S.N. & SINGH, M. "Double trifluoroacetates of lanthantdes with aluminium", Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem., 11(2), 157-65 (198), apud Chem.Abst., <u>94</u>, 166811q (1981).

- 47. MOELLER, T. <u>The chemistry of the lanthanide</u>, Pergamon Press - Oxford (1975).
- 48. NASCIMENTO, A.B. <u>Compostos de adição entre os percloratos</u> <u>de lantanídeos e a izoniazida (INH)</u>, Tese de Doutoramento, IQ-USP, São Paulo (1977).
- 49. NASCIMENTO, A.B. <u>Elementos de teoria de grupo</u> (Mimeografado), UFPb, João Pessoa, PB (1981).
- 50. NASCIMENTO, A.B. <u>Fundamentos de Química Inorgânica</u> (Mimeografado), UFPb, João Pessoa, PB (1981).
- 51. NORMAN, R.O.C.; THOMAS, C.B. & WARD, P.J. "Oxidation of aromatic hidrocarbons by cerium (IV) trifluoroacetate", J.Chem.Soc.Perkin trans., 1(23), 2914-17 (1973).
- 52. OFELT, G.S. "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions", J.Chem.Phys., 37, 511-20 (1962).
- 53. OLIVEIRA, W. <u>Compostos de adição entre nitratos cloretos</u> <u>e percloratos de ítrio e alguns lantanídeos (III) e a 2,6-</u> <u>lutidina-N-óxido (2,6-LNO)</u>", Tese de Doutoramento, IQ-USP, São Paulo (1975).
- 54. PARRISH, W. & MACK, M. Data for X-ray analysis: charts for solution of Bragg's equation, Irvington-on-Hudson, New York, Philips Laboratories (1963).
- 55. PEACOCK, R.D. "The intensities of Laporte forbidden tran sitions of the d and f block transition metal ion", <u>J.Mol</u>. Struct., 46, 203-27 (1978).

- 56. PEACOCK, R.D. "The intensities of lanthanide f-f transitions", Struct.Bonding, 22, 83-122 (1975).
- 57. PORCHER, R. & CARO, P. "Étude en phase solide du chelate de dipivaloylmethane d'europium", <u>Seminaires de Chimie de</u> l'état solide, <u>5</u>, 141-63 (1972).
- 58. RAMAKRISHNAN, L. & SOUNDARARAJAN, S. "Complexes of lanthanide nitrate with 2-methylpyridine-l-oxide", <u>Monatsh.</u> Chem., 107, 1095 (1976).
- 59. RAMAKRISHNAN, L. & SOUNDARARAJAN, S. "Complexes of lanthanide iodides with 4-methylpyridine-l-oxide and 2-methylpyridine-l-oxide", Proc. Indian Acad, Sci., 86A, 59 (1977), apud Chem.Abst., 87, 145072f (1977).
- 60. RENDINGTON, R.L. & LIN, K.C. "Infrared spectra of trifluoroacetic acid and trifluoroacetic anhydride", <u>Spectrochim</u>. Acta, <u>27A</u>, 2445-60 (1971).
- 61. RILLINGS, K.W. & ROBERTS, J.E. "Thermal study of the trifluoroacetates and pentafluoropropionates of praseodymium samarium and orbium", <u>Thermochim. Acta</u>, 10(3), 285-98(1974).
- 62. SEMINARA, A.; MUSUMECI, A. & CHISARI, A. "Uranyl and lanthanide complexes with ureas", <u>J.Inorg.Nucl.Chem.</u>, <u>40</u>, 269-74 (1978).
- 63. SERRA, O.A. Algumas informações estruturais de compostos de Eu³⁺ através do estudo do espectro de fluorescência, Tese de Livre-Docências, IQ-USP, São Paulo (1976).

- 64. SHINDO, H. "Studies on the infrared spectra of heterocyclic compounds (III). Infrared spectra of alkylpiridinel-oxides", Spectrochim.Acta, 32A, 1351 (1976).
- 65. SINGH, M. & MISRA, S.N. "Hidrolysis of halogenated ethyl acetates by lanthanon oxides", <u>Acta.Ciên. Indica</u> <u>Chem.</u>, <u>5(3)</u>, 150-1 (1979), apud <u>Chem.Abst.</u>, <u>92</u>, 214487n (1980).
- 66. SINGH, M.; MISRA, S.N. & VERMA, R.D. "Spectral and magnetic properties of lanthanon fluoroacetates", <u>J.Inorg.</u> <u>Nucl.Chem.,40(11)</u>, 1939-41(1978).
- 67. SINGH, M.; JOSHI, G.K.; MISRA, S.N. & VARSHNAVA, P. P. "Spectral study of ortho-phenantholine and α, α'dipyridinyl complexes of some lanthanide trifluoroacetates", <u>Indian J.</u> Pure Appl.Phys., <u>17(8)</u>, 554-6 (1979).
- 68. SINGH, M.; MISRA, S.N.; JOSHI, G.K. & VAISHNAVA, P.P. -"Spectra investigations of some lanthanide complexes bonding", J. Indian Chem. Soc., 58(7), 713-14 (1981).
- 69. SINHA, S.P. <u>Complexes of the rare-earths</u>, New York, Pergamon Press, 1966
- 70. SINHA, S.P. "Spectroscopic investigations of some neodymium complexes, Spectrochim. Acta, 22, 57-62 (1966).
- 71. SILVA, E.C. <u>Síntese e caracterização de complexos entre</u> <u>óxido de tioxano e metanossulfonatos de lantanídeos</u>, Tese de Doutoramento, IQ-USP, São Paulo (1983).

- 72. SILVA, M.G. <u>Compostos de adição entre trifluroacetatos de</u> <u>lantanídeos (III) e ítrio e a N,N-dimethylformamida</u>, Disser tação de mestrado (mimeografado), IQ-USP, São Paulo (1983).
- 73. SIVAPULLAIAH, P.V. & SOUNDARARAJAN, S. "2-picNO complexes of rare earth chlorides", <u>Curr. Sci.</u>, <u>45</u>, 711 (1976), apud Chem. Abstr., 86 25371k (1977).
- 74. SIVAPULLAIAH, P.V. & SOUNDARARAJAN, S. "2-picoline-N-oxide complexes of rare earth bromides", <u>J.Inorg.Nucl,Chem.</u>, <u>38</u>, 1402 (1976).
- 75. SU, Q. & LU, Y "Spectral parameters of phosphoryl-chloridezirconium chloride-neodymium trifluoroacetate and phosphoryl chloride-tin tetrachloride-neodymium (3+) laser liquids", <u>Jiguang.</u>, <u>9</u>(6), 1397-400 (1982), apud <u>Chem. Abstr.</u>, <u>98</u>, 170084w (1983).
- 76. SURANA, S.S.L.; SINGH, M. & SUDHINDRA, N." "Intensity analysis f - f transitions and energy interaction parameters in studies of the structure of lanthanide haloacetates in solution", J.Inorg.Nucl.Chem., 42(1), 61-5 (1980).
- 77. SUGAR, J. "Analysis of the spectrum of triply ionized praseodymium (Pr IV), J.Opt.Soc.Am., 55, 1058-61 (1965).
- 78. SUGAR, J. "Energy level of Pr^{3+} in the vapor state", <u>Phys.</u> Rev.Lett., <u>14</u>, 731-2 (1965).
- 79. US NATIONAL BUREAU OF STANDARDS "Tables for conversion of X-ray diffraction angles in interplanar spacing", <u>Applied</u> Mathematics, serie 10 (1950).

- 80. VODVENKO, V.M.; BALUEV, A.V. & SUGLOBOVA, I.G. "Uranyl haloacetates", Komplesksoobrazavanie Ekstr. Aktinoidov lantanoidov. 35-40 (1974), apud <u>Chem. Abstr. 82</u>, 132477p (1975).
- 81. VICENTINI, G.; FELICÍSSIMO, A.M.P. & ZINNER, L.B. "2picoline-N-oxide (2-picNO) adducts of lanthanide metanesulfonates", An.Acad.brasil.Ciênc., 53, 323-7 (1981).
- 82. WHAN, R.E. & CROSBY, G.A. "Luminescence studies of rareearth complexes; benzoylacetonate and dibenzoylmethide chelates. J.Mol.Spectrosc., 8, 315-27 (1962).
- 83. ZINNER, L.B. "Complexos de trifluoroacetatos de lantaní deos com tetrametileno-sulfóxido (TMSO)", XV Congresso Lati noamericano de Química, Porto Rico (1982).
- 84. ZINNER, L.B. "Complexos de trifluoroacetatos de lantanídeos e de ítrio com óxido de tioxano (TSO)", <u>An, VI. Simp.</u> <u>Acad. Ciênc. Est. S. Paulo,Química das terras raras, 1,185-</u> 89 (1982).
- 85. ZINNER, L.B. & FELICÍSSIMO, A.M.P. "Coordination compounds of 2-picoline-N-oxide (2-picNO) with lanthanide perchlorates", An. Acad.brasil. Ciênc., 49, 139 (1977).
- 86. ZINNER, L.B. & FELICÍSSIMO, A.M.P. "Coordination compounds between 2-picoline-N-oxide (2-picNO) and lanthanide nitrates", An.Acad.brasil.Ciênc., 49, 221 (1977).
- 87. ZINNER, L.B. & VICENTINI, G. "2-picoline-N-oxide (2-picNO) lanthanide salt adducts. Considerations about Nd³⁺ and Eu³⁺ spectra", An,Acad.brasil.Ciênc., 51, 443 (1979).

- 88. ZINNER, L.B.; VICENTINI, G. & FELICÍSSIMO, A.M.P. "Lanthanide hexafluorophosphate adducts of 2-picoline--N-oxide (2-picNO), <u>Rev. Latinoamer. Quim</u>, <u>10</u>, 109 (1979).
- 89. ZINNER, L.B.; VICENTINI, G. & FELICÍSSIMO, A.M.P. -"2-picoline-N-oxide (2-picNO) adducts of some lanthanide perrhenates", <u>Rev.Latinoamer. Quim.</u>, 11, 65-8 (1980).

APÊNDICES

APÊNDICE L

Neste trabalho, será utilizada a terminação "eos" ou "ídicos" indistintamente para os lantanídeos, por ser a forma tradicionalmente usada por Vicentini e colaboradores.

APÊNDICE II

Apêndice II.l

Cálculo da energia do baricentro da ${}^{2}P_{1/2}$ j) 23291 cm⁻¹ $Z_{4} = j - \ell = 23291 - 23202 = 89 \text{ cm}^{-1}$ 2) 23202 cm⁻¹ $Z_3 = \ell - m = 23202 - 23105 = 97 \text{ cm}^{-1}$ m) 23105 cm^{-1} $Z_2 = m - n = 23105 - 23073 = 32 \text{ cm}^{-1}$ n) 23073 cm^{-1} o) 23028 cm^{-1} $Z_1 = n - o = 23073 - 23028 = 45 \text{ cm}^{-1}$ p) 23238 cm⁻¹ ²P_{1/} 23238 0 m 45 'I, 32 97 n : 2 89 --- cc = 0

Transições para o nível ${}^{4}I_{9/2} - {}^{2}P_{1/2}$ e a energia de baricentro para Nd(TFA) 3.2(2-picNO) no estado sólido à temperatura do nitrogênio líquido

$${}^{9/2+1/2}({}^{E_{4}}_{19/2}(n) - 0) = 0 + \frac{{}^{1}_{9/2}(n)}{9/2 + 1/2} = \frac{n=1}{5} = \frac{n=1}{5} = \frac{0 + 89 + 97 + 32 + 45}{5} = 53 \text{ cm}^{-1}$$

 $E_{\text{bar}}^{2} P_{1/2}(\text{cm}^{-1}) = 2391 + (23291-23291)+(23202-23291)+(23105-23202)+$

$$E_{\text{bar.}}^{2}P_{1/2}(\text{cm}^{-1}) = 23291 +$$

$$+ \frac{(23291 - 23291) + (23202 - 23291) + (23105 - 23202) + (23073 - 23105) + 23028 - 23073)}{5} = \frac{1}{5}$$

$$= 23291 - 53 = 23238 \text{ cm}^{-1}$$

Pela expressão (VI):

$$\beta_{2_{P_{1/2}}} = \frac{23238 \text{ cm}^{-1}}{23270 \text{ cm}^{-1}} = 0,999$$

Cálculo das energias de baricentros $E_{2}_{G7/2}$ e $E_{4}_{G_{5/2}}$ <u>com seus respectivos efeitos nefelauxéticos(β) e transições</u> <u>(cm⁻¹)</u> <u>a) E_{bar}. ${}^{4}_{G_{5/2}}$:</u>

 ${}^{E}bar \cdot {}^{4}G_{5/2} = \frac{(17489 - 53) + (17370 - 53) + 17311 - 53)}{3} = 17337$ I. (17489 - 53) - 17337 = 99 cm⁻¹ II. 178 - 99 = 79 cm⁻¹ III. 178 - 99 = 20 cm⁻¹

$$\beta_{4_{G_{5/2}}} = \frac{17337 \text{ cm}^{-1}}{17179 \text{ cm}^{-1}} = 1,009$$

b) E_{bar} , ${}^{2}G_{7/2}$ E_{bar} , ${}^{2}G_{7/2} = \frac{(17221-53) + (17158-53) + (17106-53) + (17053-53)}{4} = \frac{4}{4}$ $= 17081 \text{ cm}^{-1}$ I. (17221-53) - 17081 = 87 cm^{-1} II. 168 - 87 = 81 cm^{-1} II. 168 - 87 = 81 cm^{-1} II. 87 - 63 = 24 cm^{-1} IV. 81 - 53 = 28 cm^{-1}

$${}^{\beta}2_{G_{7/2}} = \frac{17081_{cm}-1}{17089_{cm}-1} = 0,999$$



Apêndice III

Regras de seleção para as transições eletrônicas

MECANISMOS	REGRAS	
	S = 0	
Dipolo elétrico (DE)	L < 6	
	J ≤ 6	
	J = 2, 4, 6, quando J ou J' = 0	
Dipolo magnético (DM)	S = 0	
	L = 0	
	J = 0, -1, exceto J = J' = 0	
	S = 0	
Quadrupolo elétrico (QE)	L ≤ 2	
	J ≤ 2	

Siglas e abreviações utilizadas

acac	=	acetilacetonato
bipy	=	2,2-bipiridina
c.c.	=	campo cristalino
C.G.	=	centro de gravidade
conf,		configuração
dipy	=	α,α-dipiridina
dma	=	dimetilacetamida
DMF	=	N,N-dimetilformamida
dmpa	=	Me ₃ CCONMe ₂
dmso	=	dimetilsulfóxido
DPPM	=	difenilfosfinilmorfolida
dpso	=	difenilsulfóxido
DTA	=	análise térmica diferencial
hfac	=	hexafluoroacetilacetonato
HOx	=	oxina
HTFA	=	ácido trifluoroacético
IV	=	infravermelho
N.C.	=	número de coordenação
NCS	=	isotiocianato
o-phen	=	o-fenantrolina
pdc	=	2,6-piridina dicarboxilato
phen	=	l,10-fenantrolina
2-picNO	=	2-picolina-N-óxido
re	=	repulsão
RMN	×	ressonância magnética nuclear
SO	=	spin-órbita
TFA	=	trifluoroacetato
tmpo	=	trimetilfosfinóxido
tppo	=	trifenilfosfinóxido
TSO	=	óxido de tioxano