BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
19.120

*Recebido em 10/11/97
Sônia*

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Picratos de Lantanídeos Hidratados, dos Ligantes 1,3-ditiano-1-óxido (DTSO), cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido (cis-DTSO₂) e trans-1,3-ditiano-1,3-dióxido (trans-DTSO₂) e de seus Compostos de Adição

PEDRO MIRANDA JUNIOR

TESE DE DOUTORADO

**SÃO PAULO
04/09/2000**

PEDRO MIRANDA JUNIOR

Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Picratos de Lantanídeos Hidratados, dos Ligantes 1,3-ditiano-1-óxido (DTSO), cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido (cis-DTSO₂) e trans-1,3-ditiano-1,3-dióxido (trans-DTSO₂) e de seus Compostos de Adição

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

LÉA BARBIERI ZINNER

ORIENTADORA

**SÃO PAULO
04/09/2000**

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Miranda Junior, Pedro
M672s Síntese, caracterização e estudo termoanalítico de picratos de
lantanídeos hidratados, dos ligantes 1,3-ditiano-1-óxido (DTSO),
cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido (cis-DTSO₂) e trans-1,3-ditiano-1,3-
dióxido (trans-DTSO₂) e de seus compostos de adição / Pedro Miranda
Junior. -- São Paulo, 2000.
219p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Zinner, Léa Barbieri

1. Lantanídeos: Química inorgânica 2. Análise térmica: Química
analítica 3. Luminescência: Química inorgânica I. T. II. Zinner,
Léa Barbieri, orientador.

546.41 CDD

**“Síntese, Caracterização e Estudo Termoanalítico de
Picratos de Lantanídeos Hidratados, dos Ligantes 1,3-
Ditiano-1-Óxido (DTSO), CIS-1,3-Ditiano-1,3-Dióxido (CIS-
DTSO₂) e Trans-1,3-Ditiano-1,3-Dióxido (Trans-DTSO₂) e
de seus Compostos de Adição”.**

PEDRO MIRANDA JUNIOR

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO
DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS - ÁREA: QUÍMICA INORGÂNICA.

Aprovado por:

Profa. Dra. LÉA BARBIERI ZINNER
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Profa. Dra. LILIANA MARZORATI
IQ - USP

Profa. Dra. VERA REGINA LEOPOLDO CONSTANTINO
IQ - USP

Prof. Dr. MASSAO IONASHIRO
IQ – UNESP – Araraquara

Profa. Dra. MARIA CLAUDIA FRANÇA DA CUNHA FELINTO
IPEN – CENEN – SP

SÃO PAULO
04 DE SETEMBRO DE 2000.

Dedico esta tese aos meus pais e irmãos, como também aos meus amigos, de quem fiquei por vezes distante durante o período de realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

- À Prof.^a Dr.^a Léa Barbieri Zinner pela valiosa orientação, apoio, incentivo e amizade.
- Ao Prof. Dr. Geraldo Vicentini pelo apoio, amizade, incentivo e importantes sugestões.
- Ao Prof. Dr. Paulo Celso Isolani pela amizade e obtenção dos espectros de absorção na região do visível para os compostos de Nd.
- Ao Professor Dr. Júlio Zukerman-Schpector pela amizade e pelas resoluções das estruturas por difração de raios-X.
- Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos pela minha iniciação na análise térmica, pelo apoio, incentivo, amizade e importante sugestões.
- Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito pela amizade e obtenção dos espectros de luminescência.
- À Prof.^a Dr.^a Maria Cláudia França da Cunha Felinto pela amizade e importantes sugestões.
- À Prof.^a Dr.^a Liliana Marzorati pela amizade e importante contribuição na interpretação dos resultados de RMN.
- À M.Sc. Cristina Cunha Carvalho pela resolução da estrutura do composto de Gd da série DTSO.
- À química Maria Perpétua B.M. Araújo pelas medidas de difração de raios-X (método do pó).
- Aos químicos da Central Analítica pelas análises realizadas.
- Ao M.Sc. Marcelo Francis Máduar pela amizade e grande ajuda no uso de programas computacionais que auxiliaram na redação desta tese.

- Às Prof.^{as} Dr.^{as} Wanda de Oliveira, Silvia Agostinho e Vera Regina Leopoldo Constantino pela amizade, humildade e pelo grande exemplo de dedicação ao ensino da química.
- À Prof.^a Dr.^a Eliana Maria Aricó pela amizade e grande incentivo.
- Ao Prof. Dr. Walclée de Carvalho Melo pela amizade e grande incentivo.
- Ao Prof. Dr. Claudio Luis Donnici pela amizade e sugestões.
- Ao Prof. Dr. José Danilo Ayala pela amizade e sugestões.
- Aos amigos do LATIG: Lucildes, Adriano, Duclerc e Malu, pelo incentivo e amizade.
- Ao amigos do laboratório: Carlinhos, Perpétua, Kiyoe, Cristina, Antonio, Omara Tereza, Creusa, Dona Fátima, Cida, Patrícia e Marcelo, pela convivência diária por todos esses anos, meu grande abraço.
- Ao CNPq pelas bolsas concedidas.
- Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela oportunidade de realização desse trabalho.
- A Deus, por ter-me permitido dedicar esses anos na realização desta tese.

A todos que diretamente ou indiretamente colaboraram para realização deste trabalho, meu muito obrigado!

SUMÁRIO

	página
LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	x
ABSTRACT	xii

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
I.1. Introdução	02
I.2. Objetivos	02
I.3. Referências bibliográficas	03

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS	04
II.1. Lantanídeos	05
II.1.1. Propriedades físicas e químicas	05
II.1.2. Luminescência	09
II.1.2.1. Mecanismos de luminescência	11
II.1.3. Usos e aplicações	17
II.1.4. Compostos de coordenação	19
II.2. Picratos de lantanídeos hidratados	22
II.3. Ligantes sulfóxidos	24
II.4. Referências bibliográficas	27

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL	30
III.1. Síntese	31
III.1.1. Hidroxicarbonatos de lantanídeos hidratados	31

III.1.2. Picratos de lantanídeos hidratados	33
III.1.3. 1,3-ditiano-1-óxido	35
III.1.4. cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido e trans-1,3-ditiano-1,3-dióxido	37
III.1.5. Compostos de adição de picratos de lantanídeos hidratados e os ligantes DTSO, cis-DTSO ₂ e trans-DTSO ₂	39
III.2. Caracterização	42
III.2.1. Análise elementar de C, H e N	43
III.2.2. Titulação complexométrica de Ln	43
III.2.3. Análise elementar – S	43
III.2.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	43
III.2.5. Medidas de intervalo de fusão	44
III.2.6. Testes de solubilidade	44
III.2.7. Ressonância magnética nuclear	44
III.2.8. Difração de raios-X (método do pó)	44
III.2.9. Condutância Condutância eletrolítica molar	45
III.2.10. Espectroscopia de absorção na região do visível para os compostos de neodímio	45
III.2.11. Espectroscopia de luminescência	45
III.2.12. Difração de raios-X (método do monocristal)	46
III.2.13. Análise térmica	46
III.3. Referências bibliográficas	47

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

PICRATOS DE LANTANÍDEOS HIDRATADOS	48
IV.1. Análise elementar	49
IV.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	51
IV.3. Difração de raios-X (método do pó)	57
IV.4. Análise térmica	65
IV.5. Referências bibliográficas	77

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

LIGANTES	78
V.1. Análise elementar	79

V.2.	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	79
V.3.	Medidas de intervalo de fusão	81
V.4.	Testes de solubilidade	81
V.5.	Ressonância magnética nuclear	81
V.6.	Difração de raios-X (método do monocristal)	89
V.7.	Análise térmica	93
V.8.	Referências bibliográficas	97

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E DISCUSSÕES

COMPOSTOS DE ADIÇÃO	98
VI.1. Análise elementar	99
VI.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	102
VI.3. Medidas de intervalo de fusão	113
VI.4. Testes de solubilidade	113
VI.5. Difração de raios-X (método do pó)	114
VI.6. Condutância molar	129
VI.7. Espectroscopia de absorção na região do visível para o Nd	131
VI.8. Luminescência	136
VI.9. Difração de raios-X (método do monocristal)	152
VI.10. Análise térmica	177
VI.11. Referências bibliográficas	207

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES GERAIS	210
-------------------	-----

CURRICULUM VITAE	214
-------------------------	------------

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura II.1:	Figura II.1: Sistema de dois elétrons submetidos as várias transições: S_i = estado singlete, T_i = estado tripleto, A = absorção, v = relaxação vibracional, ic = conversão interna, isc = cruzamento intersistema, F = fluorescência, P = fosforescência. 12
Figura II.2:	Diagrama de possíveis caminhos de dissipação de energia em complexos de íons lantanídeos. — (processo radiativo) ~~~ (processo não-radiativo). 13
Figura II.3:	Níveis de energia dos íons Ln(III) em matriz de LaF_3 . 16
Figura II.4:	Poliedros de coordenação para NC nove. 21
Figura II.5:	Poliedros de coordenação para NC oito. 21
Figura II.6:	Estrutura do ácido pícrico. 22
Figura II.7:	Estruturas dos ligantes DTSO (I), cis-DT SO_2 (II) e trans-DT SO_2 (III). 25
Figura III.1:	Preparação de hidroxicarbonatos de lantanídeos hidratados. 32
Figura III.2:	Preparação de picratos de lantanídeos hidratados. 34
Figura III.3:	Síntese do ligante 1,3-ditiano-1-óxido (DSTO). 36
Figura III.4:	Síntese dos ligantes cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido (cis-DT SO_2) e trans-1,3-ditiano-1,3-dióxido (trans-DT SO_2). 38
Figura III.5:	Síntese dos compostos de adição. 40
Figura IV.1:	Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico. 54
Figura IV.2:	Espectros de absorção na região do infravermelho dos picratos hidratados de La(III), Ce(III) e Pr(III). 54
Figura IV.3:	Espectros de absorção na região do infravermelho dos picratos hidratados de Nd(III), Sm(III) e Eu(III). 55
Figura IV.4:	Espectros de absorção na região do infravermelho dos picratos hidratados de Gd(III), Tb(III) e Dy(III). 55
Figura IV.5:	Espectros de absorção na região do infravermelho dos picratos hidratados de Ho(III), Er(III) e Tm(III). 56
Figura IV.6:	Espectros de absorção na região do infravermelho dos picratos hidratados de Yb(III), Lu(III) e Y(III). 56
Figura IV.7:	Espalhamento de raios-X em uma dada família de plano. 57
Figura IV.8:	Difratogramas dos picratos hidratados de La(III), Ce(III) e Pr(III). 58

	página
Figura IV.9: Difrátogramas dos picratos hidratados de Nd(III) e Sm(III).	59
Figura IV.10: Difrátogramas da série isomorfa dos picratos hidratados de Eu(III), Gd(III), Tb(III) e Dy(III).	59
Figura IV.11: Difrátogramas da série isomorfa dos picratos hidratados de Er(III), Tm(III) e Yb(III).	60
Figura IV.12: Difrátogramas dos picratos hidratados de Ho(III), Lu(III) e Y(III).	60
Figura IV.13: Curvas TG/DTG e DSC dos picratos hidratados de La(III), Ce(III) e Pr(III).	69
Figura IV.14: Curvas TG, DTG e DSC dos picratos hidratados de Nd(III), Sm(III) e Eu(III).	70
Figura IV.15: Curvas TG, DTG e DSC dos picratos hidratados de Gd(III), Tb(III) e Dy(III).	71
Figura IV.16: Curvas TG, DTG e DSC dos picratos hidratados de Ho(III), Er(III) e Tm(III).	72
Figura IV.17: Curvas TG, DTG e DSC dos picratos hidratados de Yb(III), Lu(III) e Y(III).	73
Figura IV.18: Curvas DSC dos picratos hidratados de La(III), Eu(III) e Tm(III).	75
Figura V.1: Espectros de absorção na região do infravermelho do 1,3-ditiano.	80
Figura V.2: Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes DTSO, cis-DTSO ₂ e trans-DTSO ₂ .	80
Figura V.3: Espectro de RMN de ¹ H do DTSO em CDCl ₃ medido em 300 MHz.	85
Figura V.4: Isômeros conformacionais axial e equatorial do ligante DTSO.	86
Figura V.5: Espectro de RMN de ¹ H do cis-DTSO ₂ em CDCl ₃ medido em 500 MHz.	87
Figura V.6: Espectro de RMN de ¹ H do trans-DTSO ₂ em CDCl ₃ medido em 500 MHz.	88
Figura V.7: Isômeros conformacionais axial e equatorial do ligante cis-DTSO ₂ .	89
Figura V.8: Perspectiva do ligante cis-DTSO ₂ .	91
Figura V.9: Perspectiva do ligante trans-DTSO ₂ .	91
Figura V.10: Perspectiva do ligante DTSO.	92
Figura V.11: Curvas TG/DTG e DSC dos ligantes DTSO, cis-DTSO ₂ e trans-DTSO ₂ .	95

	página
Figura V.12: Curvas TG dos ligantes DTSO, cis-DTSO ₂ e trans-DTSO ₂ .	96
Figura V.13: Curvas DSC dos ligantes DTSO, cis-DTSO ₂ e trans-DTSO ₂ .	96
Figura VI.1: Espectros de absorção na região do infravermelho dos Ln(pic) ₃ · 3DTSO de La(III), Ce(III), Pr(III) e Nd(III).	104
Figura VI.2: Espectros de absorção na região do infravermelho dos Ln(pic) ₃ · 3DTSO de Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III).	104
Figura VI.3: Espectros de absorção na região do infravermelho dos Ln(pic) ₃ · 3DTSO de Dy(III), Ho(III), Er(III) e Tm(III).	105
Figura VI.4: Espectros de absorção na região do infravermelho dos Ln(pic) ₃ · 3DTSO de Yb(III), Lu(III) e Y(III).	105
Figura VI.5: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série cis-DTSO ₂ de La(III), Ce(III), Pr(III) e Nd(III).	107
Figura VI.6: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série cis-DTSO ₂ de Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III).	107
Figura VI.7: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série cis-DTSO ₂ de Dy(III), Ho(III), Er(III) e Tm(III).	108
Figura VI.8: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série cis-DTSO ₂ de Yb(III), Lu(III) e Y(III).	108
Figura VI.9: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série trans-DTSO ₂ de La(III), Ce(III), Pr(III) e Nd(III).	110
Figura VI.10: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série trans-DTSO ₂ de Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III).	110
Figura VI.11: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série trans-DTSO ₂ de Dy(III), Ho(III), Er(III) e Tm(III).	111
Figura VI.12: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série trans-DTSO ₂ de Yb(III), Lu(III) e Y(III).	111
Figura VI.13: Difrátogramas dos Ln(pic) ₃ · 3DTSO de La(III), Ce(III), Pr(III) e Nd(III).	117
Figura VI.14: Difrátogramas dos Ln(pic) ₃ · 3DTSO de Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III).	117
Figura VI.15: Difrátogramas dos Ln(pic) ₃ · 3DTSO de Dy(III), Ho(III), Er(III) e Tm(III).	118

	página
Figura VI.16: Difractogramas dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ de Yb(III), Lu(III) e Y(III).	118
Figura VI.17: Difractogramas dos compostos da série cis-DTSO ₂ de La(III), Ce(III) e Nd(III):	122
Figura VI.18: Difractogramas dos compostos da série cis-DTSO ₂ de Pr(III), Sm(III), Eu(III) e Gd(III):	122
Figura VI.19: Difractogramas dos compostos da série cis-DTSO ₂ de Tb(III), Dy(III), Ho(III) e Er(III):	123
Figura VI.20: Difractogramas dos compostos da série cis-DTSO ₂ de Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III):	123
Figura VI.21: Difractogramas dos compostos da série trans-DTSO ₂ de La(III), Ce(III), Pr(III) e Nd(III):	127
Figura VI.22: Difractogramas dos compostos da série trans-DTSO ₂ de Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III):	127
Figura VI.23: Difractogramas dos compostos da série trans-DTSO ₂ de Dy(III), Ho(III), Er(III) e Tm(III):	128
Figura VI.24: Difractogramas dos compostos da série trans-DTSO ₂ de Yb(III), Lu(III) e Y(III):	129
Figura VI.25: Espectros de absorção na região do visível para os compostos de Nd(III) sólidos à temperatura ambiente:	133
Figura VI.26: Espectros de absorção na região do visível para os compostos de Nd(III) em solução de acetonitrila:	135
Figura VI.27: Espectros de excitação do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ a 298 K e 77 K, $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$.	137
Figura VI.28: Espectros de excitação do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a 298 K e 77 K, $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$.	138
Figura VI.29: Espectros de excitação do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ a 298 K e 77 K, $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$.	138
Figura VI.30: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ a 298 K, $\lambda_{\text{ex}} = 397 \text{ nm}$.	140
Figura VI.31: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ a 77 K, $\lambda_{\text{ex}} = 397 \text{ nm}$.	140
Figura IV.32: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 298 K, $\lambda_{\text{ex}} = 397 \text{ nm}$.	141
Figura IV.33: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a 77 K, $\lambda_{\text{ex}} = 397 \text{ nm}$.	141
Figura VI.34: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ a 298 K, $\lambda_{\text{ex}} = 429 \text{ nm}$.	142

	página
Figura VI.35: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ a 77 K, $\lambda_{\text{ex}} = 429 \text{ nm}$.	142
Figura VI.36: Espectros de emissão do $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ a 77 K, $\lambda_{\text{ex}} = 397 \text{ nm}$.	147
Figura VI.37: Espectros de emissão do $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 77 K, $\lambda_{\text{ex}} = 397 \text{ nm}$.	148
Figura VI.38: Espectros de emissão do $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}$ a 77 K, $\lambda_{\text{ex}} = 429 \text{ nm}$.	148
Figura VI.39: Curvas de decaimento para os compostos de Eu(III) 298 K.	151
Figura VI.40: Perspectiva dos átomos do composto $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$.	153
Figura VI.41: Microsimetria ao redor do íon Gd(III) .	154
Figura VI.42: Perspectiva dos átomos do composto $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 4 \text{ cis-DTSO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$.	160
Figura VI.43: Perspectiva dos átomos do dímero $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 4 \text{ cis-DTSO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$.	161
Figura VI.44: Microsimetria ao redor do íon Ho(III) .	162
Figura VI.45: Perspectiva dos átomos do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$.	170
Figura VI.46: Perspectiva dos átomos do polímero $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$.	171
Figura VI.47: Microsimetria ao redor do íon Eu(III) .	172
Figura VI.48: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ e Pr).	180
Figura VI.49: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ e Eu).	181
Figura VI.50: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy).	182
Figura VI.51: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$ e Tm).	183
Figura VI.52: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y).	184
Figura VI.53: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{cis-DTSO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}$ e Ce) e $\text{Pr}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	188
Figura VI.54: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ e Eu).	189
Figura VI.55: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy).	190
Figura VI.56: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$ e Tm).	191

	página
Figura VI.57: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y).	192
Figura VI.58: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ e Pr).	196
Figura VI.59: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ e Eu).	197
Figura VI.60: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy).	198
Figura VI.61: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$ e Tm).	199
Figura VI.62: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y).	201
Figura VI.63: Curvas TG dos compostos Y(III) das séries DTSO , cis-DTSO_2 e trans-DTSO_2 .	202
Figura VI.64: Curvas DSC dos compostos Y(III) das séries DTSO , cis-DTSO_2 e trans-DTSO_2 .	202
Figura VI.65: Espectro de absorção na região do infravermelho dos produtos da decomposição térmica a 900°C dos compostos de Ho .	204

LISTA DE TABELAS

	página
Tabela II.1:	Configurações eletrônicas e raios iônicos dos lantanídeos. 7
Tabela II.2:	Cores dos íons lantanídeos. 7
Tabela II.3:	Diversos tipos de luminescência. 10
Tabela II.4:	Principais usos estabelecidos e em desenvolvimento dos elementos terras raras. 18
Tabela II.5:	Possíveis geometrias dos poliedros de coordenação. 20
Tabela II.6:	Frequências em cm^{-1} dos estiramentos $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ e $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ do ácido pícrico. 23
Tabela III.1:	Principais substâncias utilizadas no experimento. 41
Tabela IV.1:	Composição percentual calculada e experimental dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. 50
Tabela IV.2:	Frequências observadas dos principais estiramentos nos espectros de IV do ácido pícrico e dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. 53
Tabela IV.3:	Principais picos dos difratogramas de raios-X dos picratos hidratados de La(III), Ce(III) e Pr(III), Nd(III) e Sm(III). 61
Tabela IV.4:	Principais picos dos difratogramas de raios-X da série isomorfa dos picratos hidratados de Eu(III), Gd(III), Tb(III) e Dy(III). 62
Tabela IV.5:	Principais picos dos difratogramas de raios-X da série isomorfa dos picratos hidratados de Er(III), Tm(III) e Yb(III). 63
Tabela IV.6:	Principais picos dos difratogramas de raios-X dos picratos hidratados de Ho(III), Lu(III) e Y(III). 64
Tabela IV.7:	Porcentagem de perda de massa nas curvas TG e os picos das temperaturas nas curvas DTG dos picratos de lantanídeos hidratados. 68
Tabela IV.8:	Temperatura dos picos e energias envolvidas nas curvas DSC. 74
Tabela V.1:	Composição percentual calculada e experimental de C, H e S nos ligantes. 79
Tabela V.2:	Intervalos de fusão ($^{\circ}\text{C}$) dos Ligantes. 81
Tabela V.3:	Valores de δ_{H} e J medidos e os obtidos na literatura para os ligantes. 84
Tabela V.4:	Parâmetros cristalinos dos ligantes. 92
Tabela V.5:	Temperaturas e energias medidas nas curvas TG/DTG e DSC dos ligantes. 94
Tabela VI.1:	Composição percentual calculada e experimental de Ln, C, H e N nos compostos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$. 99

	página
Tabela VI.2: Composição percentual calculada e experimental de Ln, C, H e N nos compostos de picratos de lantanídeos e o ligante cis-DTSO ₂ .	100
Tabela VI.3: Composição percentual calculada e experimental de Ln, C, H e N nos compostos Ln(pic) ₃ · 2trans-DTSO ₂ .	101
Tabela VI.4: Frequências observadas dos principais estiramentos nos espectros de infravermelho dos compostos da série DTSO.	103
Tabela VI.5: Frequências observadas dos principais estiramentos nos espectros de infravermelho dos compostos de adição da série cis-DTSO ₂ .	106
Tabela VI.6: Frequências observadas dos principais estiramentos nos espectros de infravermelho dos compostos de adição da série trans-DTSO ₂ .	109
Tabela VI.7: Principais picos dos difratogramas de raios-X da série isomorfa dos compostos Ln(pic) ₃ · 3DTSO.	114
Tabela VI.8: Principais picos dos difratogramas de raios-X dos compostos da série cis-DTSO ₂ .	119
Tabela VI.9: Principais picos dos difratogramas de raios-X da série isomorfa dos compostos Ln(pic) ₃ · 2trans-DTSO ₂ .	124
Tabela VI.10: Medidas de condutância eletrolítica molar Λ_M (cm ² Ω ⁻¹ mol ⁻¹) para os compostos das séries DTSO, cis-DTSO ₂ e trans-DTSO ₂ .	130
Tabela VI.11: Parâmetros e força de oscilador calculados para os compostos de Nd(III) no estado sólido e em solução de acetonitrila, à temperatura ambiente.	135
Tabela VI.12: Correlação entre as transições obtidas para os compostos de európio nas séries DTSO, cis-DTSO ₂ e trans-DTSO ₂ e as previstas por Fosberg.	143
Tabela VI.13: Desdobramentos dos níveis ⁷ F _i e atividades das transições ⁵ D ₀ → ⁷ F _J com ligantes não centrossimétricos.	144
Tabela VI.14: Tempo de vida (τ) dos estados excitados dos compostos de Eu(III) e Gd(III).	150
Tabela VI.15: Parâmetros cristalinos do composto de Gd(III).	155
Tabela VI.16: Coordenadas atômicas fracionárias (x 10 ⁴) e fator de temperatura isotrópico equivalente (Å ² x 10 ³) com os desvios padrões em parênteses.	153
Tabela VI.17: Distâncias (Å) e ângulos (°) em torno do íon Gd(III).	158
Tabela VI.18: Parâmetros cristalinos do composto de Ho(III).	163

	página
Tabela VI.19: Coordenadas atômicas fracionárias ($\times 10^4$) e fator de temperatura isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) com os desvios padrões em parênteses.	164
Tabela VI.20: Distâncias ($\text{\AA}$) e ângulos ($^\circ$) em torno do íon Ho(III).	166
Tabela VI.21: Coordenadas dos átomos de H ($\times 10^4$).	167
Tabela VI.22: Parâmetros cristalinos do composto de Eu(III).	173
Tabela VI.23: Coordenadas atômicas fracionárias ($\times 10^4$) e fator de temperatura isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) com os desvios padrões em parênteses.	174
Tabela VI.24: Distâncias ($\text{\AA}$) e ângulos ($^\circ$) em torno do íon Eu(III).	176
Tabela VI.25: Porcentagem de perda de massa nas curvas TG e os picos das temperaturas nas curvas DTG dos compostos da série DTSO.	178
Tabela VI.26: Temperatura dos picos e energias envolvidas nas curvas DSC dos compostos da série DTSO.	178
Tabela VI.27: Porcentagem de perda de massa nas curvas TG e os picos das temperaturas nas curvas DTG dos compostos da série cis-DTSO ₂ .	186
Tabela VI.28: Temperatura dos picos e energias envolvidas nas curvas DSC dos compostos da série cis-DTSO ₂ .	187
Tabela VI.29: Porcentagem de perda de massa nas curvas TG e os picos das temperaturas nas curvas DTG para os compostos da série trans-DTSO ₂ .	194
Tabela VI.30: Temperatura dos picos e energias envolvidas nas curvas DSC dos compostos da série trans-DTSO ₂ .	195
Tabela VI.31: ΔH (kJ mol^{-1}) de decomposição para os compostos das séries estudadas.	201
Tabela VI.32: Frequências (cm^{-1}) observadas do estiramento do íon sulfato.	203

RESUMO

Neste trabalho são descritas as sínteses dos ligantes 1,3-ditiano-1-óxido (DTSO), cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido (cis-DTSO₂) e trans-1,3-ditiano-1,3-dióxido (trans-DTSO₂), bem como dos picratos de lantanídeos hidratados (Ln(pic)₃ · xH₂O) e de seus compostos de adição.

As técnicas analíticas utilizadas para a caracterização dos ligantes, picratos de lantanídeos hidratados e compostos de adição foram: análise elementar de C, H, N e S, determinação de Ln por titulação complexométrica com EDTA, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, medidas de intervalo de fusão, testes de solubilidade, ressonância magnética nuclear, difração de raios-X (método do pó), condutância eletrolítica molar, espectroscopia de absorção na região do visível para os compostos de neodímio, espectroscopia de luminescência do európio, difração de raios-X (método do monocristal) e análise térmica.

Estudos de RMN de ¹H e ¹³C dos ligantes em clorofórmio deuterado, associados a outras técnicas de caracterização, certificaram a obtenção dos ligantes sintetizados e permitiram também diferenciar os isômeros cis e trans-DTSO₂. A conformação equatorial do ligante DTSO no estado cristalino foi determinada por difração de raios-X (método do monocristal); em solução, foi determinada por RMN.

A estabilidade térmica dos ligantes foi examinada por análises TG/DTG e DSC. Os dados termoanalíticos indicaram a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica: DTSO, trans-DTSO₂ e cis-DTSO₂.

Estudou-se a decomposição térmica dos picratos de lantanídeos hidratados por TG/DTG e DSC. O número de moléculas de água de hidratação foi quantificado por TG e análise elementar.

As estequiometrias dos compostos de adição foram sugeridas a partir dos resultados de análise elementar, análise térmica e confirmadas pela resolução das estruturas por difração de raios-X do monocristal: Ln(pic)₃ · 3DTSO (Ln = La - Lu, Y); Ln(pic)₃ · 3cis-DTSO₂ (Ln = La e Ce); Ln(pic)₃ · 4cis-DTSO₂ · 2 H₂O (Ln = Pr - Lu, Y) e Ln(pic)₃ · 2trans-DTSO₂ (Ln = La - Lu, Y).

Os espectros de absorção na região do infravermelho evidenciaram que a coordenação dos ligantes ao íons lantanídeos se dá pelo oxigênio do grupo S=O. A

coordenação dos ânions picratos aos íons lantanídeos nos compostos de adição foi avaliada por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e por difração de raios-X do monocristal.

Os parâmetros de covalência calculados para os compostos de Nd, a partir dos espectros de absorção na região do visível, indicaram que a ligação metal-ligante apresenta caráter iônico predominante.

O estudo da simetria ao redor do íon lantanídeo foi desenvolvida com base nos espectros de emissão na região do visível dos compostos de Eu(III). São sugeridas como simetrias mais prováveis: C_{4v} para o $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 3\text{DTSO}$, C_4 para o $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e C_{2v} para o $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$. Os tempos de vida medidos para os compostos de európio indicaram que a luminescência do íon Eu(III) no composto com o ligante trans-DTSO₂ ($\tau = 0,51\text{ ms}$) é ligeiramente mais efetiva do que no composto com o ligante DTSO ($\tau = 0,40\text{ ms}$) e muito maior do que no composto com o ligante cis-DTSO₂. Este último apresentou um decaimento quase instantâneo, não tendo sido possível quantificá-lo.

O isomorfismo entre os compostos foi examinado por difração de raios-X (método do pó). Nos compostos com o ligante DTSO constatou-se a existência de somente uma única série isomorfa. Nos compostos com o ligante cis-DTSO₂ foram obtidas duas séries, uma formada por La e Ce e outra por Pr-Lu e Y. Nos compostos com o ligante trans-DTSO₂, obteve-se uma única série. Os poliedros de coordenação foram obtidos por difração de raios-X (método do monocristal), tendo sido obtidos: para o $\text{Gd(pic)}_3 \cdot 3\text{DTSO}$, número de coordenação nove, o antiprisma quadrado monoencapuzado; para o $\text{Ho(pic)}_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, número de coordenação oito, o antiprisma quadrado; para o $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$, número de coordenação oito, o prisma trigonal biencapuzado.

A estabilidade térmica dos compostos de adição para um mesmo lantanídeo, de modo geral, mostrou-se bastante semelhante. Os compostos da série cis-DTSO₂ são os menos estáveis, decompondo-se em temperaturas menores em comparação aos outros dois que apresentam estabilidade semelhante. Os compostos da série DTSO são os únicos que apresentaram fusão separada da decomposição, enquanto que os outros fundem-se e decompõem-se simultaneamente. Os resíduos da decomposição térmica a 900°C foram identificados como sendo dioxissulfatos de lantanídeos, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$.

ABSTRACT

In this work the synthesis of the ligands 1,3-dithiane-1-oxide (DTSO), cis-1,3-dithiane-1,3-dioxide (cis-DTSO₂) and trans-1,3-dithiane-1,3-dioxide (trans-DTSO₂), hydrated lanthanide picrates (Ln(pic)₃ · xH₂O), and of their addition compounds is described.

The analytical techniques used for the ligands, picrates and addition compounds characterization were elemental analysis of C, H, N and S, determination of Ln by complexometric titration with EDTA, absorption spectroscopy in the infrared region, X-ray powder diffraction, X-ray single-crystal diffraction, thermal analysis, melting point measurements, solubility tests, nuclear magnetic resonance, conductance measurements, absorption spectroscopy in the visible region for the Nd compounds and emission spectroscopy for the Eu compounds.

Studies of ¹H NMR and ¹³C NMR spectrum of the ligands in CDCl₃, associated to other techniques, certified the obtainment of the synthesized ligands and allowed the differentiation of the cis and trans-DTSO₂ isomers. The equatorial conformation of the DTSO ligand in the crystalline state was determined by X-ray diffraction, as well as in solution by NMR.

The thermal stability of the ligands was examined by TG/DTG and DSC analyses. Data from thermal analysis indicated the ascending order of thermal stability as follows: DTSO, trans-DTSO₂ and cis-DTSO₂.

It was studied the thermal decomposition of the hydrated lanthanide picrates by TG/DTG and DSC analyses. The number of hydration water molecules was quantified by TG and elemental analyses.

The stoichiometry of the addition compounds was proposed by elemental analysis, thermal analysis and mainly by the resolution of the structures using X-ray diffraction (single crystal method): Ln(pic)₃ · 3DTSO (Ln = La - Lu, Y); Ln(pic)₃ · 3cis-DTSO₂ (Ln = La and Ce); Ln(pic)₃ · 4cis-DTSO₂ · 2H₂O (Ln = Pr - Lu, Y) and Ln(pic)₃ · 2trans-DTSO₂ (Ln = La - Lu, Y).

IR spectra suggest that the coordination of the ligand to the lanthanide ion occurs through the oxygen atom of the S=O group. The coordination of the picrate anions to

the lanthanide ion, in the addition compounds, was studied by IR absorption spectra and their structures were resolved by X-ray diffraction.

The parameters obtained from the absorption spectrum of the solid Nd compound for the ${}^2G_{7/2}$, ${}^4G_{5/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ transitions indicated that the metal-ligand bonds show weak covalent character.

The bands ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0,1,2,3,4$) transitions for the emission spectra of the Eu compound were interpreted in terms of C_{4v} symmetry for $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 3\text{DTSO}$, C_4 symmetry for $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and C_{2v} symmetry for $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$. The life time measurements for the Eu(III) compounds indicated that the luminescence of the ion Eu(III) in the trans-DTSO₂ compound (0,51 ms) is slightly more effective than that in the compound with the DTSO ligand (0,40 ms), and much larger than that in the compound with the cis-DTSO₂ ligand. The latter showed an almost instantaneous decay, and therefore it was not possible to quantify it.

X-ray powder patterns showed only one isomorphous series for the DTSO compounds; two isomorphous series, one with La-Ce and another with Pr - Lu, Y, for the cis-DTSO₂ compounds, and only one isomorphous series for the trans-DTSO₂ compounds. The polyhedron coordination obtained from single-crystal X-ray diffraction was interpreted for $\text{Gd(pic)}_3 \cdot 3\text{DTSO}$, nine-coordination, as monocapped square antiprism; for $\text{Ho(pic)}_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, eight-coordination, as square antiprism, and for $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$, eight-coordination, as bicapped trigonal prism.

The thermal stability of the addition compounds for a given lanthanide was found to be quite similar. The compounds of the cis-DTSO₂ series are the less stable, decomposing at lower temperatures compared to the other two ones, that have similar thermal stability.

Only the compounds from the DTSO series showed separate melting and decomposition events, while the other ones undergo melting and decomposition simultaneously. The residues after thermal decomposition at 900°C were found to be lanthanide dioxysulfates, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, result further confirmed by usual analytical SO_4^{2-} tests and IR spectroscopy.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

	<i>página</i>
I.1. Introdução	02
I.2. Objetivos	03
I.3. Referências bibliográficas	03

I.1. Introdução

O estudo da síntese e caracterização de compostos de adição entre sais de lantanídeos e ligantes contendo átomos de oxigênio como sítio de coordenação tem sido objeto de diversos trabalhos no grupo dos professores Vicentini e Zinner desde 1960.^[1,2]

Os trabalhos desse grupo abordam principalmente estudos de propriedades estruturais por espectroscopia e difração de raios-X como também estudos de comportamento térmico por análises TG/DTG e DSC.

O interesse nesse estudo é motivado por diversas aplicações que esses compostos apresentam, como por exemplo sondas luminescentes, lasers, processos catalíticos, reagentes de deslocamento em RMN, dispositivos eletroluminescentes ,entre outros.^[3 - 6]

As propriedades estudadas, por diversas técnicas analíticas, dos compostos de adição sintetizados com picratos de lantanídeos hidratados e os ligantes 1,3-ditiano-1-óxido (DTSO), cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido (cis-DTSO₂) e trans-1,3-ditiano-1,3-dióxido (trans-DTSO₂) são descritas nesse trabalho, visando contribuir para a química de coordenação de lantanídeos.

A síntese e as propriedades físicas e químicas dos compostos de adição utilizando picratos de lantanídeos vêm sendo estudadas para diferentes tipos de ligantes.

Os estudos envolvendo os íons lantanídeos baseiam-se na determinação dos fatores que influenciam a formação dos compostos de coordenação, estequiometria, tipos de coordenação, número de coordenação, estrutura e simetria ao redor do íon central.

I.2. Objetivos

Descrever o estudo da síntese dos ligantes DTSO, cis-DTSO₂ e trans-DTSO₂, dos picratos de lantanídeos hidratados e dos compostos de adição.

Discutir a caracterização dos compostos sintetizados com o auxílio das técnicas de análise elementar, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, condutância eletrolítica molar, espectroscopia de absorção na região do visível, espectroscopia de luminescência e difração de raios-X.

Apresentar e discutir o estudo da decomposição térmica dos ligantes, dos picratos de lantanídeos hidratados e dos compostos de adição por análises TG/DTG e DSC.

I.3. Referências bibliográficas

- [1] GIESBRECHT, E.; VICENTINI, G. and ZINNER, L. B., **Química Nova**, 7 (1984) 273.
- [2] VICENTINI, G.; ZINNER, L. B.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., and ZINNER, K., **Coord. Chem. Rev.**, 196 (2000) 353.
- [3] BÜNZLI, J.-C.G. in **Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Sciences Theory and Practice**, Bünzli J.-C.G. and Choppin, G.R. eds., Elsevier, New York (1989).
- [4] LESKELÄ, M. and NIINISTÖ, L., **Mat. Chem. Phys.**, 31 (1992) 7.
- [5] MATHIS, G. in **Rare Earths**, Saez, R. and Caro, P. A. eds., Editorial Complutense, Madrid (1998).
- [6] MAESTRO, P. in **Rare Earths**, Saez, R. and Caro, P. A. eds., Editorial Complutense, Madrid (1998).

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS

	página
II.1. Lantanídeos	05
II.2. Picratos de lantanídeos hidratados	22
II.3. Ligantes sulfóxidos	24
II.4. Referências bibliográficas	27

II.1. Lantanídeos

II.1.1. Propriedades físicas e químicas

Segundo as recomendações da IUPAC em 1990, o grupo de elementos de terras raras (TR) é constituído pelos lantanídeos, ítrio e escândio (Tabela II.1).^[1] Os lantanídeos são os elementos do bloco 4f, conhecidos também como metais de transição interna, constituídos por La-Lu. O termo série lantanídica é um pouco mais restrito, constituído por elementos pós-lantânio (Ce a Lu).

Os elementos de terras raras recebem este nome devido à constatação, na época de seu descobrimento, de que seus óxidos apresentavam uma aparência terrosa (*terras*) e eram muito escassos (*raras*). Com o passar dos anos, foi provado que esses elementos não são terras e sim óxidos e nem tampouco raras; na verdade esses elementos são mais abundantes que muitos outros elementos bastante conhecidos.

O cério, o mais abundante da série, apresenta na crosta terrestre 68 ppm e é mais abundante que o cobre (50 ppm); o lantânio (32 ppm) e o neodímio (38 ppm) são mais abundantes que o chumbo (16 ppm) e o cobalto (20 ppm). Os menos abundantes da série, túlio (0,48 ppm) e lutécio (0,51 ppm), são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o mercúrio (0,05 ppm).^[2]

Os compostos estudados nesta tese são constituídos pelos elementos La - Lu e Y, exceto o Pm. O conjunto dos elementos lantanídeos, representados pelo símbolo Ln, não inclui o Y, mas como é usual na literatura se referir ao composto de Y como fazendo parte do mesmo conjunto dos compostos de La-Lu, todos esses serão denominados como compostos de lantanídeos.

Os termos terras raras, série lantanídica e lantanídeos, muitas vezes se confundem, sendo que o termo terras raras é mais comum em trabalhos de separação química, e o termo lantanídeos em trabalhos de química de coordenação; já o termo série lantanídica é muito usual quando se estuda a variação das propriedades desses elementos no decorrer da série.

Na série lantanídica ocorre o preenchimento sucessivo de elétrons no orbital mais interno 4f, e de um próton no núcleo. A blindagem imperfeita exercida pelos elétrons 4f compensa quase totalmente o aumento da carga nuclear efetiva no decorrer da série; como consequência ocorre uma pequena redução do raio, característica esta conhecida como contração lantanídica.^[3]

Os valores dos raios atômicos e iônicos de um elemento para outro são muito próximos, o que lhes confere propriedades químicas e físicas muito semelhantes. Mas a redução do raio no estado de oxidação (III) do primeiro ao último elemento é bastante nítida, o raio diminui cerca de 20% na série, do La (III) ao Lu (III).

Termodinamicamente o estado de oxidação (III) é o mais estável para todos os elementos, tanto em compostos sólidos como em soluções. No estado tetravalente o Ce é o único elemento suficientemente estável, podendo ser encontrado no estado (IV) em alguns compostos com alto poder oxidante. Os lantanídeos Tb, Pr e Nd também são encontrados no estado tetravalente, mas são todos instáveis. No estado divalente somente o Eu apresenta uma certa estabilidade em soluções aquosas, enquanto para outros elementos este estado é instável, oxidando-se facilmente na presença de oxigênio e umidade do ar. Além do Eu, são conhecidos no estado (II) o Sm, Yb e Tm.^[3,4]

O promécio é o único elemento da série que não apresenta isótopos naturais; é obtido artificialmente como produto de fissão do urânio.

No decorrer da série lantanídica, com a diminuição do raio, observam-se diferenças importantes nas seguintes propriedades: aumento nos potenciais de ionização; aumento na estabilidade de formação de complexos; maior tendência na formação de complexos com menor número de coordenação; aumento no grau de covalência, decréscimo na basicidade e decréscimo na temperatura de decomposição.^[4]

As cores dos íons lantanídeos trivalentes são devidas às transições f-f, e estão relacionadas ao número de elétrons desemparelhados no orbital 4f. Existem duas seqüências de cores que se repetem do La ao Gd e do Lu ao Gd, conforme relacionado na Tabela II.2.

Tabela II.1: Configurações eletrônicas e raios iônicos dos lantanídeos^[3]

Ln	símbolo	Z	Configuração eletrônica		raio iônico (Å)*	
			Ln(0)	Ln(III)	NC = 8	NC = 9
lantânio	La	57	5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰	1,160	1,216
cério	Ce	58	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	1,143	1,196
praseodímio	Pr	59	4f ³ 6s ²	4f ²	1,126	1,179
neodímio	Nd	60	4f ⁴ 6s ²	4f ³	1,109	1,163
promécio	Pm	61	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	1,093	1,144
samário	Sm	62	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	1,079	1,132
európio	Eu	63	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	1,066	1,120
gadolínio	Gd	64	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	1,053	1,107
térbio	Tb	65	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	1,040	1,095
disprósio	Dy	66	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	1,027	1,083
hólmio	Ho	67	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	1,015	1,072
érbio	Er	68	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	1,004	1,062
túlio	Tm	69	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	0,994	1,052
itérbio	Yb	70	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	0,985	1,042
lutécio	Lu	71	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	0,977	1,032
ítrio	Y	39	4d ¹ 5s ²	[Kr]	1,019	1,075

* SHANNON, R.D., *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.Tabela II.2: Cores dos íons lantanídeos^[5]

Ln(III)	nº de elétrons	cor	Ln(III)	nº de elétrons	cor
desemparelhados			desemparelhados		
La	0	incolor	Lu	0	incolor
Ce	1	incolor	Yb	1	incolor
Pr	2	verde	Tm	2	verde
Nd	3	avermelhado	Er	3	avermelhado
Pm	4	rosa/amarelado	Ho	4	rosa/amarelado
Sm	5	amarelo	Dy	5	amarelo
Eu	6	lev. rosa	Tb	6	lev. rosa
Gd	7	incolor	Gd	7	incolor

De acordo com o seu número atômico, os lantanídeos podem ser classificados em três grupos: leves (La, Ce, Pr e Nd), médios (Sm, Eu, Gd, Tb e Dy) e pesados (Ho, Er, Tm, Yb e Lu). O Y(III) apresenta raio iônico entre os elementos Dy(III) e Ho(III), o que lhe confere propriedades semelhantes a esses elementos, sendo incluído no grupo dos lantanídeos pesados, principalmente nos estudos de separação química das terras raras.

Os principais minérios de terras raras são a monazita (fosfato de terras raras e tório), a bastnaesita (fluorcarbonato de terras raras) e a xenotima (fosfato de terras raras ítricas).^[4, 6]

A monazita pode conter até 75% de óxidos de terras raras, com predominância das terras raras leves. Geralmente ocorre em depósitos “placers”, tais como areias de praia, sendo encontrada na Austrália, África do Sul, Brasil, EUA e Índia. A areia monazítica brasileira apresenta teores da ordem de 50% de zirconita, 25% de monazita e 25% de rutilo e ilmenita; sendo que o minério monazita apresenta teores da ordem de 55 a 65% de óxidos de terras raras e 5% de óxido de tório.

A bastnaesita apresenta composição semelhante à da monazita, podendo conter até 70% de óxidos de terras raras. Geralmente é encontrada em rochas ricas em carbonatos, carbonalita, que é associada com certas rochas ígneas alcalinas. Depósitos comerciais são encontrados nos EUA e na China.

A xenotima pode conter até 65% de óxido de ítrio, com predominância das terras raras pesadas, sendo o mineral mais comum do sistema YPO_4 . É extraída como subproduto nos depósitos aluvionares de cassiterita e/ou de columbo-tantalita. Apresenta consideráveis variações na sua composição, sendo China e Malásia os principais detentores desse minério.

Os elementos de terras raras apresentam propriedades químicas e físicas bastante semelhantes, característica esta que torna a separação individual das terras raras uma tarefa extremamente difícil. Dentre as diversas técnicas de separação surgidas no desenvolvimento de estudos de fracionamento, as resinas de troca iônica e a extração por solventes são aquelas que mais se adequaram e portanto tornaram-se largamente utilizadas em processos industriais.^[4]

II.1.2. Luminescência

O termo luminescência foi criado em 1888 pelo físico alemão Eilhardt Wiedemann, definido como sendo fenômenos luminosos que não estão condicionados ao aumento da temperatura; desta forma, distinguindo a incandescência (luz quente) da luminescência (luz fria).^[7]

A luminescência é um dos campos de pesquisa mais procurados, sendo estudada por diversos pesquisadores de diferentes áreas, tais como a Química, Física e Biologia. Esse interesse está associado não só à cor emitida, mas também às inúmeras aplicações desses compostos luminescentes.

Materiais luminescentes são compostos que emitem radiação quando submetidos a excitação. A energia de excitação pode ser proveniente de diferentes fontes: radiações eletromagnéticas (raios-X, ultravioleta, visível ou infravermelho), feixes de elétrons, calor, eletricidade, energia mecânica e energia de reações químicas ou bioquímicas.^[7]

Diferentes tipos de luminescência são apresentados na Tabela II.3. Desta classificação, a fotoluminescência é a mais estudada pelos químicos, a qual pode ainda ser subdividida em fluorescência e fosforescência. Essa subdivisão tem sido relacionada com o tempo de decaimento da luminescência; se a emissão de luz persiste após encerrada a excitação, então tem-se a fosforescência. Uma definição mais moderna de fosforescência é quando se tem a emissão de luz após transferência de energia para um estado de mais alto spin.

Tabela II.3: Diversos tipos de luminescência ^[7]

Bioluminescência	Emissão de luz por animais ou plantas vivos. Uma reação bioquímica exoenergética fornece a energia de excitação.
Candoluminescência	Emissão de luz por uma mistura de óxidos em um gás ou chama de hidrogênio.
Catodoluminescência	cf. eletroluminescência
Quimioluminescência	Luminescência que ocorre durante uma reação química, seguida da absorção de energia pelas moléculas.
Cristaloluminescência	Luz que é às vezes liberada durante a cristalização de soluções. Sua origem não é clara; pode ser do tipo triboluminescência.
Eletroluminescência	Luz que acompanha uma descarga elétrica (tubo de descarga). É também usado quando materiais emitem luz após bombardeamento por elétrons (catodoluminescência).
Fluorescência	Emissão de radiação eletromagnética, quando o material é exposto ao mesmo tipo de radiação, tendo ambas mesma energia (ressonância) ou uma energia maior.
Fosforescência	Fluorescência atrasada no tempo.
Radioluminescência	Luminescência resultante de um bombardeamento por partículas ionizantes, tais como elétrons, partículas alfa, raios-X e raios- γ .
Termoluminescência	Luz emitida por substâncias aquecidas. Esse fenômeno é dependente de um armazenamento prévio de energia, após uma irradiação radioativa. Usado na datação de cerâmicas antigas e detecção de radiação gama. Corretamente chamado de luminescência termoestimulada.
Triboluminescência	Emissão de luz por fricção de vários tipos de cristais orgânicos ou inorgânicos (por ex.: açúcar).

II.1.2.1. Mecanismo de Luminescência

A fotoativação conduz moléculas a estados eletrônicos excitados e estas, ao voltarem para o estado de equilíbrio, são desativadas por processos físicos e químicos. Os processos físicos são divididos em radiativos e não-radiativos.^[8]

A excitação de uma amostra com luz de comprimento de onda apropriado popula estados excitados em detrimento do estado fundamental (Figura II.1)^[7]. Os elétrons excitados retornam rapidamente para estados de mais baixa energia por meio de dois processos: relaxação vibracional (10^{-12} - 10^{-14} s) e conversão interna (10^{-12} s).

Na relaxação vibracional, a molécula excitada perde energia por meio de colisões com moléculas do solvente, quando em solução, ou por vibrações na rede cristalina, quando numa matriz sólida.

Na conversão interna, a molécula excitada passa para o estado fundamental em um nível vibracional altamente excitado. Este processo envolve pouca ou nenhuma variação de energia.

Às vezes, a conversão interna envolve uma mudança de spin do elétron transferido, o qual atinge estados de número quântico de spin maior que o correspondente aos estados fundamental e excitado. Essa conversão interna é chamada de cruzamento intersistema, processo que é mais lento que os anteriores (10^{-8} s).

A relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistema não resultam em emissão de luz e são chamados de processos não-radiativos.

Nos processos radiativos está incluído a luminescência (fosforescência e fluorescência). Fluorescência (tempo característico de 10^{-6} a 10^{-12} s) e fosforescência ($\geq 10^{-6}$ s) correspondem à emissão de luz associada com as transições de estados excitados de mais baixa energia. A fosforescência envolve mudança de spin.

Figura II.1: Sistema de dois elétrons submetidos a várias transições: S_i = estado singleto, T_i = estado tripleto, A = absorção, v = relaxação vibracional, ic = conversão interna, isc = cruzamento intersistema, F = fluorescência, P = fosforescência.

Weissman^[9] observou que a excitação direta de espécies orgânicas em certos compostos de lantanídeos resultava em luminescência, característica das transições $f \rightarrow f$ dos íons Ln(III) , verificando também que a eficiência da excitação variava com a natureza do composto, temperatura e solvente.

O espectro de emissão nos proporciona valiosas informações, tais como número de coordenação, natureza da ligação e simetria dos complexos de lantanídeos, podendo ainda sugerir a estrutura provável do composto estudado.

Embora alguns mecanismos para luminescência em complexos de lantanídeos tenham sido reportados, Whan e Crosby^[10] apresentaram o mais razoável e de maior aceitação (Figura II.2), o qual consiste nas seguintes etapas:

I) Excitação do elétron que está no estado fundamental singlete (S_0) do ligante, para o estado singlete superior (S_1) [$S_0 \rightarrow S_1$].

II) Dissipação da energia adquirida pelo elétron, que pode ser feita por diversas maneiras:

a) Uma transição direta do estado excitado (S_1) para o estado fundamental (S_0) [$S_1 \rightarrow S_0$] resultando numa fluorescência do ligante.

b) A transferência de energia pode ser via cruzamento intersistema, onde o elétron passa primeiramente para um estado excitado tripleto (T); em seguida, há dois processos alternativos para a molécula excitada: ela pode sofrer uma transição radiativo do estado tripleto de mais baixa energia para o estado singlete fundamental (S_0) [$T \rightarrow S_0$], resultando numa fosforescência molecular; ou, por um processo não-radiativo, transferir energia do estado tripleto do ligante para um estado excitado do íon metálico.

c) O íon metálico excitado pode perder sua energia, por um processo radiativo (emissão) ou por uma série de processos não-radiativos; em ambos os casos atingindo o estado fundamental (S_0).

Figura II.2: Diagrama de possíveis caminhos de dissipação de energia em complexos de íons terras raras. — (processo radiativo) ~~~ (processo não-radiativo).

Para os íons lantanídeos, o número de transições possíveis tem uma dependência direta da configuração eletrônica. De acordo com as características de emissão, os complexos lantanídicos podem ser divididos em três classes de íons.^[11]

1^a) La(III) ($4f^0$) e Lu(III) ($4f^{14}$), possuem orbitais f vazios e totalmente preenchidos, respectivamente, impossibilitando a ocorrência de transição $f \rightarrow f$. Gd(III) ($4f^7$), não apresenta transições na região do visível e infravermelho próximo.

2^a) Ce(III), Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) e Yb(III), onde existem apenas pequenas diferenças de energia entre os termos, o que aumenta a probabilidade de transferência de energia não-radiativo levando ao surgimento de luminescência fraca.

3^a) Sm(III), Eu(III), Tb(III) e Dy(III), onde ocorrem várias transições devido a um grande número de estados excitados, sendo possíveis muitas emissões; observa-se forte característica luminescente.

Pode-se observar na Figura II.3 os níveis de energia originados a partir da configuração eletrônica $4f^n$ ^[13]. Para os íons Pr(III), Nd(III), Er(III) e Tm(III) os espaçamentos existentes entre o nível fundamental e o nível excitado de menor energia é muito pequeno, possibilitando a existência de transições não-radiativos; nesse caso, a linha de emissão para os compostos destes íons será muito fraca ou não existirá. Já no caso dos íons Sm(III), Eu(III), Tb(III) e Dy(III) o espaçamento entre estes níveis é grande, exibindo em muitos casos uma forte luminescência.

Os espectros de emissão de íons lantanídeos resultam de transições $f \rightarrow f$ de caráter predominantemente de dipolo elétrico, embora a radiação permitida por dipolo magnético seja, às vezes, responsável pela intensidade das bandas. Para um íon livre, transições de dipolo elétrico entre estados configuracionais de mesma paridade são estritamente proibidas. Assim, o espectro observado pode ser explicado em termos de interações causadas por um campo ligante, que mistura os estados de energias de paridades opostas. Esta mistura pode ser conseguida pela remoção do centro de simetria do íon, ou por um acoplamento vibrônico no caso de complexos centro-simétricos.

O íon Eu(III) difere dos demais íons Ln(III) por apresentar uma forte luminescência oriunda de seus níveis bem definidos. A emissão do Eu(III) consiste geralmente de linhas espectrais na região do vermelho. Essas linhas têm tido uma aplicação importante em iluminação e tubos de televisão em cores. Essas linhas

correspondem às transições a partir de um nível excitado 5D_0 para os níveis 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) da configuração $4f^6$.^[13]

A emissão do Tb(III) consiste nas transições do nível excitado 5D_4 para os níveis 7F_J , as quais ocorrem principalmente na região do verde. Frequentemente, existe uma considerável contribuição à emissão das transições a partir de níveis de emissão mais altos $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$, propriamente no azul.^[13]

A emissão do Sm(III) é situada na região espectral do vermelho-alaranjado e consiste em transições do nível $^4G_{5/2}$ para o estado fundamental $^6H_{5/2}$ e níveis superiores 6H_J ($J > 5/2$).^[13]

As linhas de emissão do Dy(III) originam-se a partir do nível $^4F_{9/2}$, principalmente para os níveis $^6H_{15/2}$ e $^6H_{13/2}$. A emissão tem uma cor esbranquiçada, que se torna amarela em redes cristalinas onde a hipersensibilidade é pronunciada.^[13]

Figura II.3: Níveis de energia dos íons Ln(III) em matriz de LaF₃.^[14]

II.1.3. Usos e aplicações

A industrialização das terras raras teve seu início com a fabricação de camisas de lampiões, na qual utilizava-se óxido de tório com 1% de óxido de cério. A utilização do tório proveniente da monazita originava como subproduto um concentrado de terras raras sem valor comercial na época. Com o passar do tempo as propriedades desses elementos foram tornando-se mais conhecidas e seus compostos passaram a ser mais utilizados, tais como na produção de "mischmetal" (liga das terras raras do grupo cérico e ferro), confecção de esmaltes coloridos, produção de pigmentos para vidros, pedras de isqueiros, etc.^[15]

Com o desenvolvimento tecnológico as terras raras passaram a ganhar novos usos, a diversificação de suas aplicações fez com que aumentasse a sua demanda, bem como o interesse na obtenção das terras raras individuais. Hoje em dia o universo de suas aplicações é muito abrangente, sendo utilizada desde a fabricação de ímãs permanentes de Sm-Co até na medicina com radioisótopos de Gd na diagnose da osteoporose. A Tabela II.4^[16] apresenta uma relação de alguns principais usos dos elementos terras raras.

O interesse no estudo das propriedades de materiais luminescentes de compostos de terras raras se deve à enorme gama de suas aplicações, tais como lâmpadas fluorescentes, telas intensificadoras de imagem para raios-X, circuitos eletrônicos, fibras ópticas, lasers, tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, radares e osciloscópios, entre outras.^[17]

Os materiais luminescentes de lantanídeos podem ainda ser empregados na medicina, como em diagnósticos de raios-X, fluorimunoensaios, tomografia, como sondas no sistema biológico, etc.^[13]

Tabela II.4: Principais usos estabelecidos e em desenvolvimento dos elementos terras raras:^[16]

USOS	ELEMENTO(S)
Catalisadores	in natura, Ce, La, Nd, Ce
"Fósforos"	Y, Gd, Eu
Aditivos de vidros	Ce, Y, La, Nd, Sm
Polimento de vidros	in natura, Ce
Arcos voltaicos de carbono	in natura, Ce, Nd, Pr
Capacitores	Pr, Nd, La
Granadas	Y, Gd
Lasers	Y, Gd, Sm, Er
Cerâmica refratária	Ce, Nd, Pr, Y
Nucleares	Sm-Gd, Y, Ce, Sm, Eu, Gd, Dy
Ferro fundido nodular	Y, Ce, ligas de TR
Pedras de isqueiro	ligas de TR
Aço laminado	in natura, Ce
Aço fundido	Y, Ce
Superligas	Y, La, Ce, Nd-Pr
Ligas de magnésio	Y, Nd-Pr
Superímãs	Y, La, Ce, Pr, Sm, Nd, Dy

II.1.4. Compostos de coordenação

Desde 1960 a química de coordenação dos elementos de lantanídeos e ítrio vem sendo estudada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo pelo grupo dos professores Vicentini e Zinner^[18, 19], visando a síntese e caracterização de compostos de coordenação com diversos tipos de ligantes.

Na síntese de novos compostos têm sido empregados, e em muitos casos caracterizados, sais hidratados e anidros dos lantanídeos contendo como principais ânions:

- perclorato, hexafluorofosfato, perrenato e trifluorometanossulfonato (baixa capacidade coordenante), e
- cloreto, brometo, iodeto, nitrato, isotiocianato, acetato, trifluoroacetato, metanossulfonato e picrato (alta capacidade coordenante).

Os principais ligantes que têm sido utilizados são:

- amidas (dimetilformamida, dimetilacetamida, tetrametilmalonamida, tetrametiladipamida, uréia, dimetilacetoacetamida);
- amidas de fósforo (difenilfosfinamida, N,N-dimetildifenilfosfinamida, difenil-fosfinilmorfolida, hexametilfosforamida, tris(1,2-metil) aziridinil-fosfinóxido);
- fosfinóxidos (trifenilfosfinóxido e tripiperidino-fosfinóxido)
- ésteres cíclicos (dioxano);
- aminóxidos (piridina-N-óxido, pirazina-N-óxido, 2,6-lutidina-N-óxido, 2-3 e 4-picolina-N-óxido, trietilenodiamina-monóxido e trietilenodiamina-dióxido);
- sulfóxidos (dimetilsulfóxido, dibenzilsulfóxido, tetrametilenossulfóxido, óxido tioxano, 1,4-ditiano-1-óxido, trans-1,4-ditiano-1,4-dióxido, benzilterbutilsulfóxido e pentametilenossulfóxido);
- lactamas (δ -valerolactama) e,
- ligantes de função mista.

Diferindo dos metais de transição, é comum os complexos de lantanídeos apresentarem número de coordenação (NC) elevado. Os íons lantanídeos são maiores o que possibilita acomodar um número maior de ligantes. O NC pode variar de seis a doze, sendo os mais comuns oito e nove.^[20, 21]

Os átomos coordenados arranjam-se ao redor do íon central, ocupando os vértices de um poliedro de coordenação. Para cada número de coordenação, muitos poliedros poderão existir. A distribuição dos ligantes são influenciados pela repulsão ligante-ligante, impedimentos estéricos e modos de coordenação (monodentado, bidentado, polidentado). A Tabela II.5 apresenta as possíveis geometrias dos poliedros de coordenação para o NC 8 e 9.

Tabela II.5 Possíveis geometrias dos poliedros de coordenação^[20, 21]

NC	Poliedro	Simetria
8	cubo	O _h
	antiprisma quadrado	D _{4d}
	dodecaedro	D _{2d}
	antiprisma trigonal biencapuzado	D _{3d}
	octaedro biencapuzado	D _{6h}
	prisma trigonal (3,3) - biencapuzado	D _{3h}
	prisma trigonal (4,4) - biencapuzado	C _{2v}
9	prisma trigonal triencapuzado	D _{3h}
	cubo monoencapuzado	C _{4v}
	antiprisma quadrado (4) - monoencapuzado	C _{4v}

Para NC nove, as geometrias mais comuns (Figura II.4) são o prisma trigonal triencapuzado e o antiprisma quadrado monoencapuzado. Estudos de estruturas de complexos de terras raras indicam que o NC nove é o mais freqüente e que o prisma trigonal triencapuzado, geralmente distorcido, é a forma mais favorecida.^[19, 21]

Para NC oito, as geometrias mais comuns (Figura II.5) são o antiprisma quadrado, o prisma trigonal biencapuzado e o dodecaedro. O poliedro mais freqüente encontrado nos complexos de terras raras é o antiprisma quadrado.^[21]

Figura II.4: Poliedros de Coordenação para NC nove.

Figura II.5: Poliedros de Coordenação para NC oito.

II.2. Picratos de lantanídeos hidratados

O ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) apresenta massa molar $229,104 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de fusão $122\text{-}123^\circ\text{C}$ e fórmula $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, sendo representado pela estrutura da Figura II.6. É um ácido forte de $\text{pK}_a = 0,25$ que possui aspecto de agulhas amarelas, higroscópico, explode sob aquecimento e percussão.

Figura II.6: Estrutura do ácido pícrico

O ácido pícrico apresenta diversas aplicações: indústria bélica como explosivos e propelentes de foguetes, componentes eletrônicos, acumuladores de eletricidade, análise química, extração por solventes no fracionamento de terras raras, entre outras.^[21]

O íon picrato (2,4,6-trinitrofenolato), a forma ionizada do ácido pícrico, tem como característica coordenar com ligantes orgânicos e íons metálicos, pelo oxigênio do grupo fenólico, pelo oxigênio de um dos grupos o-nitro e pelo oxigênio do grupo p-nitro.^[23, 24]

A coordenação entre o íon picrato e lantanídeos(III) pode ocorrer de formas distintas: monodentada através do oxigênio fenólico, bidentada através do oxigênio fenólico e do oxigênio do grupo o-nitro e através de uma rede de ligações de hidrogênio.^[25] Diversos trabalhos têm relatado a coordenação bidentada dos picratos.^[26-29]

Para se determinar o modo de coordenação dos ânions picratos, tem sido feitos estudos de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, onde se analisam as frequências dos estiramentos $\nu_{as}\text{NO}_2$ e $\nu_s\text{NO}_2$ do ácido pícrico e dos picratos.

Diversos autores (Tabela II.6) têm atribuído diferentes valores de frequências a esses estiramentos do ácido pícrico, atribuindo de dois a três picos ao estiramento $\nu_{as}NO_2$ e um ou dois picos ao estiramento ν_sNO_2 .

Tabela II.6: Frequências em cm^{-1} dos estiramentos $\nu_{as}NO_2$ e ν_sNO_2 do ácido pícrico.

autores	$\nu_{as}NO_2$	ν_sNO_2
Dyall ^[30]	1561, 1551 e 1541	1345
Varsányi e Sohár ^[31]	1555 - 1526	1348 - 1322
Hindawey et ali ^[32]	1560, 1540 e 1529	1340 e 1331
Issa et ali ^[33]	1550, 1540 e 1530	1350
Yongchi et ali ^[23]	1580 - 1520	1370 - 1320

As moléculas de água nos picratos de lantanídeos(III) hidratados, $Ln(pic)_3 \cdot xH_2O$, foram quantificadas para alguns Ln(III) por Nakagawa et ali.^[22] Os picratos de La(III) a Gd(III) apresentam onze moléculas de água e Dy(III) e Yb(III) apresentaram oito moléculas de água.

O número de moléculas de água de hidratação é bem diversificado na literatura^[23, 24, 34, 35], não sendo encontrado nenhum trabalho que quantificasse o número de moléculas de água para os picratos de toda a série lantanídica, sendo encontrado para um ou outro lantanídeo. O trabalho de Nakagawa et ali^[22] continua sendo nesse sentido o mais completo.

Para quantificar o número de moléculas de água é necessário fazer-se um estudo da decomposição térmica, que é dificultado pelas propriedades explosivas dos picratos; pode-se, ainda, determinar as estruturas cristalinas por difração de raios-X (método do monocristal).

II.3. Ligantes sulfóxidos

O composto 1,3-ditiano, denominado também m-ditiano, apresenta número CA [505-23-7], é o reagente de partida para a síntese dos ligantes utilizados na preparação dos compostos de adição.

É um sólido de coloração palha com odor característico que volatiliza à temperatura ambiente. Apresenta massa molar $120,236 \text{ g mol}^{-1}$, fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$, ponto de fusão $53\text{-}54^\circ\text{C}$. É bastante solúvel em ciclohexano, éter etílico, clorofórmio e THF, e parcialmente solúvel em água.^[36]

A síntese do 1,3-ditiano é descrita nos trabalhos de Corey e Seebach^[37] e de Labiad e Villemin^[38].

Adams e Bartell^[39], no estudo da conformação do 1,3-ditiano por difração de elétrons, não encontraram nenhuma evidência de algum confômero em fase gasosa, além da conformação cadeira. Nesse estudo o autor determinou os ângulos de ligação do C-C-C, C-C-S e S-C-S: $113,6^\circ$, $114,9^\circ$ e $115,0^\circ$, respectivamente, cujos valores são maiores que os ângulos da ligação C-C-C no ciclohexano.

O 1,3-ditiano é muito utilizado em síntese orgânica, pois o enxofre (em vários estados de oxidação) apresenta a propriedade de estabilizar carbânions que são utilizados na obtenção de outros compostos. A sua funcionalidade como um grupo protetor para cetonas ou aldeídos tem sido largamente empregada, devido à boa estabilidade do ditioacetal e sua compatibilidade com uma grande variedades de reagentes.^[40 - 46]

Carlson e Helquist^[40] estudaram a síntese e reatividade do 1,3-ditiano-1-óxido. O monossulfóxido foi obtido pela oxidação do 1,3-ditiano em metanol com metaperiodato de sódio em solução aquosa, obtendo 94 % de rendimento.

Na obtenção dos dissulfóxidos cis e trans, Khan et alli^[47] empregaram o ácido m-cloroperoxibenzóico na oxidação do monossulfóxido. Já Bien et alli^[48] e Aggarwal et alli^[43] utilizando o mesmo agente oxidante obtiveram os dissulfóxidos cis e trans pela oxidação direta do 1,3-ditiano. Bien et alli^[48] obtiveram uma razão de 65:35 dos isômeros trans:cis.

Outros agentes oxidantes também podem ser empregados. Aggarwal et alli ^[43] no estudo da oxidação do 1,3-ditiano obtiveram como produtos o monossulfóxido, os dissulfóxidos cis e trans e sulfonas. Eles avaliaram diferentes agentes oxidantes como: periodato de tetrabutilamônio, periodato de sódio, ácido m-cloroperoxibenzóico, perborato de sódio, ozônio, peróxido de hidrogênio entre outros, em diferentes solventes: diclorometano, água, metanol, etanol, éter e clorofórmio a diferentes temperaturas.

Aggarwal et alli ^[43] verificaram que a oxidação para o monóxido ocorre rapidamente, mas a oxidação do segundo sulfeto ao dióxido é muito mais lenta, sendo que a oxidação para o cis-diastereoisômero se dá mais rapidamente que o trans. Dentre as substâncias empregadas, comprovaram que o periodato de sódio e o ácido m-cloroperoxibenzóico foram os reagentes que apresentaram maiores rendimentos. A oxidação com todos os reagentes resulta numa proporção maior do isômero trans.

O ligante 1,3-ditiano-1-óxido (DTSO), número CA [16452-25-8], massa molar $136,235 \text{ g mol}^{-1}$, fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}$, representado na Figura II.7, foi preparado pela oxidação do 1,3-ditiano com metaperiodato de sódio. Apresenta ponto de fusão $87-88^\circ\text{C}$.^[49]

Os ligantes cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido (cis-DTSO₂), número CA [55337-76-3], e trans-1,3-ditiano-1,3-dióxido (trans-DTSO₂), número CA [132141-02-7], massa molar $152,234 \text{ g mol}^{-1}$, fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_2$, representados na Figura II.7, foram preparados pela oxidação do DTSO com o ácido m-cloroperoxibenzóico e separados por recristalizações em etanol. Para o composto cis-DTSO₂, na literatura^[49], são reportados dois intervalos de fusão $239-240^\circ\text{C}$ e $215-216^\circ\text{C}$ e o para o composto trans-DTSO₂ $182-183^\circ\text{C}$.^[49]

Figura II.7: Estruturas dos ligantes DTSO (I), cis-DTSO₂ (II) e trans-DTSO₂ (III).

Ligantes contendo grupos sulfóxidos têm sido usados na síntese de compostos de adição contendo íons lantanídeos devido à sua alta capacidade de se coordenar aos íons metálicos. Os sulfóxidos são compostos de caráter básico que apresentam alta constante dielétrica e momento dipolar relativamente elevado.

Segundo o princípio de Pearson^[50-52], os íons de terras raras são classificados como ácidos duros e coordenam-se às bases duras. O oxigênio é considerado uma base dura e o enxofre, menos eletronegativo, é considerado uma base mole. A coordenação se dá preferencialmente pelo átomo de oxigênio, ocasionando um abaixamento da ordem de ligação S=O e um decréscimo na frequência do estiramento ν_{SO} observado no espectro de absorção da região do infravermelho.

Quando ocorrem dois grupos sulfóxidos na mesma estrutura, surge a possibilidade de diferentes modos de coordenação: monodentado, bidentado e ponte entre dois centros metálicos, o que pode ser investigado pelo estiramento $\nu_{S=O}$ e pelas estruturas resolvidas por difração de raios-X (método do monocristal).

II.4. Referências bibliográficas

- [1] **IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990**, Leigh, G. J. ed., Blackwell Scientific, Oxford (1990) 43.
- [2] EMSLEY, J. **The Elements**, Clarendon Press, Oxford (1991).
- [3] COTTON, S. **Lanthanides and Actinides**, Oxford University Press, New York (1991).
- [4] ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras Raras**, CETEM, Rio de Janeiro (1994). [Publicação CETEM Tecnologia Mineral - 66]
- [5] MOELLER, T. in **The Rare Earths**, Spedding, F.H. and Daane, A.H., eds., Wiley, New York (1961) 9.
- [6] POWELL, J. E., in **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, Gschneider, K. A. and Eyring, L., eds., Elsevier, Amsterdam (1979) 81.
- [7] BÜNZLI, J.-C. G., in **Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Sciences Theory and Practice**, Bünzli, J.-C. G. and Choppin, G. R., eds., Elsevier, New York (1989) 219.
- [8] DAVOLOS, M. R., **Complexos de Manganês (II) e Fosfinóxidos. Absorção e Luminescência**, São Paulo (1983) [Tese de Doutorado, IQ - USP].
- [9] WEISSMAN, S. I., **J. Chem. Phys.**, 10 (1942) 214.
- [10] WHAN, R. E. and CROSBY, G. A., **J. Mol. Spec.**, 8 (1962) 315.
- [11] THOMPSON, L. C. in **Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths**, Gschneider, K. A. and Eyring, L., eds., Elsevier, Amsterdam (1984).
- [12] SINHA, S. P., **Europium**, Springer-Verlag, Berlin (1967).
- [13] BLASSE, G. and GRABMAIER, B. C., **Luminescent Materials**, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [14] CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K. and RANA R. S. **J. Chem. Phys.**, 90 (1989) 3443.
- [15] ROSS, I. N., **Educ. Chem.**, 14 (1977) 8.
- [16] ZINNER, L. B., **Publ. ACIESP**, n. 36, pt. 1, (1982) 110 [VI Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo].
- [17] MAESTRO, P. in **Rare Earths**, R. Saez and P.A. Caro eds, Editorial Complutense, Madrid (1998).
- [18] GIESBRECHT, E.; VICENTINI, G. and ZINNER, L. B., **Química Nova**, 7 (1984) 273.
- [19] VICENTINI, G.; ZINNER, L. B.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., and ZINNER, K., **Coord. Chem. Rev.**, 196 (2000) 353.
- [20] DREW, M. G. B. **Coord. Chem. Rev.**, 24 (1977) 179.
- [21] MUETTERTIES, E. L. **J. Am. Chem. Soc.**, 91:7 (1969) 1638.

- [22] NAKAGAWA, K.; AMITA, K.; MIZUNO, H.; INOUE, Y. and HAKUSHI, T., **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 60 (1987) 2037.
- [23] YONGCHI, T.; YINGQIU, L. and JIAZAN, N., **J. Mol. Sci.**, 5 (1987) 83
- [24] ANDRIANOV, V. G.; STRUCHKOV, Yu. T.; PYSHNOGRAEVA, N. I.; SETKINA, V. N. and KURSANOV, D. N., **J. Organometal. Chem.**, 206 (1981) 177.
- [25] DELBONI, L. F.; OLIVA, G.; CASTELLANO, E. E.; ZINNER, L. B. and BRAUN, S., **Inorg. Chim. Acta**, 221 (1994) 169.
- [26] AYALA, J. D.; ZINNER, L. B.; VICENTINI, G.; DEL PRA, A. and BOMBIERI, G., **Inorg. Chim. Acta**, 211 (1993) 161.
- [27] ZINNER, L. B.; AYALA, J. D.; SILVA, M. A. A.; BOMBIERI, G. and DEL PRA, A., **J. Chem. Cryst.**, 24 (1994) 445.
- [28] SILVA, A. G.; VICENTINI, G.; AYALA, J. D.; BARBERATO, C. and CASTELLANO, E. E., **An. Assoc. Bras. Quim.**, 44 (1995), 1.
- [29] HARTMAN, J. A. R. and COOPER, S. R., **Inorg. Chim. Acta**, 111 (1986) L43.
- [30] DYALL, L. K., **Australian J. Chem.**, 14 (1961) 493.
- [31] VARSÁNYIL, G. and SOHÁR, P., **Acta Chim. (Budapest)**, 74 (1972) 315
- [32] HINDAWEY, A. M.; EL-ANSARY, A. L.; MARGHALANI, Y. A. and ISSA, Y. M., **Egypt. J. Chem.**, 23 (1980) 251.
- [33] ISSA, R. M.; SHOUKRY, A. F.; HINDAWEY, A. M. and EL-ANSARY, A. L., **Egypt. J. Chem.**, 24 (1981) 39.
- [34] ZHOU, Z.-X.; ZHENG, W.-C. and LI, Y.-Z., **Polyhedron**, 15 (1996) 3525.
- [35] HARROWFIELD, J.M.; LU, W.M.; SKELTON, B.W. and WHITE, A.H., **Aust. J. Chem.**, 47 (1994) 321.
- [36] **Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis**, Paquette, L.A. ed., John Wiley & Sons, Ohio (1995) 2307.
- [37] COREY, E.J. and SEEBACH, D., **Org. Synth.**, 50 (1970) 72.
- [38] LABIAD, B. and VILLEMIN, D., **Synth. Commun.**, 19(1&2) (1989) 31.
- [39] ADAMS, W.J. and BARTELL, L.S., **J. Mol. Struct.**, 37 (1977) 261.
- [40] CARLSON, R. M. and HELQUIST, P. M., **J. Org. Chem.**, 33 (1968) 2596.
- [41] JUARISTI, E. and ORDOÑEZ, M., in **Organosulfur Chemistry Synthetic and Stereochemical Aspects**, PAGE, P., ed., Academic Press, London, (1988) 63.
- [42] AGGARWAL, V. K.; DAVIES, I. W.; FRANKLIN, R. J.; MADDOCK, J.; MAHON, M. F. and MOLLOY, K. C., **J. Chem. Soc. Perkin Trans.**, 1 (1991) 662.
- [43] AGGARWAL, V. K.; DAVIES, I. W.; FRANKLIN, R.; MADDOCK, J.; MAHON, M.F. and MOLLOY, K. C., **J. Chem. Soc. Perkin Trans.**, 1 (1994) 2363.
- [44] AGGARWAL, V. K.; THOMAS, A. and SCHADE, S. **Tetrahedron**, 53-48 (1997) 16213.

- [45] AGGARWAL, V. K.; BOCCARDO, G.; WORRAL, J. M. ADAMS, H. and ALEXANDER, R., **J. Chem. Soc. Perkin Trans.**, 1 (1997) 11.
- [46] AGGARWAL, V. K.; ESQUIVEL-ZAMAORA, B. N., EVANS, G. R. and JONES, E., **J. Org. Chem.**, 63 (1998) 7306.
- [47] KHAN, S. A.; LAMBERT, J. B.; HERNANDEZ, O. and CAREY, F. A., **J. Am. Chem. Soc.** 97:6 (1975) 1468.
- [48] BIEN, S.; CELEBI, S. K. and KAPON, M., **J. Chem. Soc. Perkin Trans.**, 2 (1990) 1987.
- [49] **Dictionary of Organic Compounds**, fifth edition, Buckingham, J. ed., Chapman & Hall, tenth supplement, London (1992) 232.
- [50] PEARSON, R. G., **J. Am. Chem. Soc.**, 85 (1963) 3533.
- [51] PEARSON, R. G., **J. Chem. Educ.**, 45 (1968) 581.
- [52] PEARSON, R. G., **J. Chem. Educ.**, 45 (1968) 643.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

	página
III.1. Síntese	31
III.2. Caracterização	42
III.3. Referências bibliográficas	47

III.1. Síntese

III.1.1. Hidroxicarbonatos de lantanídeos hidratados ($\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

A preparação de hidroxicarbonatos de lantanídeos hidratados^[1] (Figura III.1) consiste na dissolução de óxidos de lantanídeos em solução de ácido clorídrico e posterior adição de uréia.

Adicionou-se, gota a gota, sob aquecimento e agitação, solução de ácido clorídrico 6 mol L^{-1} em uma suspensão aquosa dos respectivos óxidos até dissolução completa dos mesmos.

Diluiu-se a solução com água destilada e aqueceu-se até obtenção de uma solução de pH 2-3.

A solução foi aquecida até ebulição e, sob agitação e aquecimento, adicionou-se lentamente pequenas quantidades de uréia até atingir pH 7.

O precipitado formado foi separado por filtração comum e submetido a sucessivas lavagens com água destilada até que todo cloreto fosse eliminado. A presença de íons cloreto na água de lavagem foi verificada pelo teste com solução de nitrato de prata $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ preparados foram secados em estufa a 75°C e armazenados em dessecador.

Figura III.1: Preparação de hidroxicarbonatos de lantanídeos hidratados

III.1.2. Picratos de lantanídeos hidratados ($\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)

Os picratos de lantanídeos hidratados (Figura III.2) foram preparados pela reação do hidroxicarbonato de lantanídeos e ácido pícrico.^[2]

Preparou-se uma suspensão aquosa de hidroxicarbonatos de lantanídeos e manteve-se sob aquecimento em banho-maria ($\sim 80^\circ\text{C}$).

Adicionou-se lentamente ácido pícrico, sob agitação, até a dissolução quase completa do hidroxicarbonato, mantendo o pH da solução próximo a 5.

Filtrou-se a solução. O resíduo foi lavado com água destilada para posterior reutilização e o filtrado foi deixado em repouso por 24 horas, à temperatura ambiente. Os cristais obtidos foram secados ao ar e mantidos em frascos fechados fora do dessecador.

Os picratos são cristalinos, não higroscópicos, e amarelos, variando a tonalidade da cor de um lantanídeo para o outro.

Figura III.2: Preparação de picratos de lantanídeos hidratados

III.1.3. 1,3-ditiano-1-óxido

O ligante 1,3-ditiano-1-óxido (DTSO) foi preparado através da oxidação do 1,3-ditiano com metaperiodato de sódio (Figura III.3), segundo a síntese de Carlson e Helquist^[3] com algumas modificações.^[4]

O composto 1,3-ditiano apresenta coloração amarelo-palha, sublima a temperatura ambiente e apresenta um odor característico forte.

Preparou-se uma solução com 2,00 g de 1,3-ditiano em 125 mL de metanol e manteve-se sob resfriamento, em banho de gelo e água, a 5°C.

Prepararam-se 35 mL de solução aquosa de metaperiodato de sódio (3,68 g) a qual foi adicionada, lentamente, à solução de 1,3-ditiano, durante 30 minutos, sob agitação e resfriamento.

Agitou-se a mistura por mais 4 horas, sob resfriamento, mantendo-se a temperatura do banho inferior a 5°C. A mistura foi deixada em repouso por um dia sob refrigeração (~5°C).

Filtrou-se, a vácuo, a mistura reacional para remoção do sólido e o filtrado foi aquecido num roto-evaporador até próximo a secura.

Extraiu-se o sólido da mistura resultante com 3 volumes (50 mL) de clorofórmio. Adicionou-se sulfato de sódio anidro para remoção de água ainda restante.

Removeu-se o sulfato de sódio da solução por filtração a vácuo. Evaporou-se a solução em roto-evaporador e em banho-maria até a secura.

O sólido resultante foi purificado por meio de recristalizações sucessivas com clorofórmio-ciclohexano 1:1 a baixa temperatura (~ -15°C). Os cristais obtidos foram mantidos em dessecador. O rendimento da oxidação foi de 85 %.

Os cristais de 1,3-ditiano-1-óxido obtidos apresentaram coloração branca e sem o odor característico do 1,3-ditiano. São relativamente higroscópicos, absorvendo umidade do ar quando expostos.

Figura III.3: Síntese do ligante 1,3-ditiano-1-óxido (DTSO).

III.1.4. cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido e trans-1,3-ditiano-1,3-dióxido

Os ligantes cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido (cis-DTSO₂) e trans-1,3-ditiano-1,3-dióxido (trans-DTSO₂) foram preparados pela oxidação do ligante DTSO com o ácido m-cloroperoxibenzóico^[5, 6] (Figura III.4).

Preparou-se uma solução com 10 mmol de DTSO em 50 mL de diclorometano e manteve-se sob resfriamento, em banho de gelo e água (~0°C).

Preparou-se uma solução com 10 mmol de ácido m-cloroperoxibenzóico em 30 mL de diclorometano, a qual foi adicionada, lentamente, à solução de DTSO, durante 30 minutos, sob agitação e resfriamento.

Agitou-se a mistura por mais 4 horas, sob resfriamento, mantendo-se a temperatura do banho próxima a 0°C. A mistura foi deixada em repouso por dois dias a -15°C.

Evaporou-se a mistura em roto-evaporador e em banho-maria até completa remoção do solvente. Para a lavagem do sólido (mistura dos isômeros cis e trans-DTSO₂), adicionaram-se 200 mL de éter etílico.

Adicionou-se ao sólido álcool etílico absoluto e aqueceu-se até ebulição. Após o resfriamento, separou-se o composto cis (insolúvel) do trans (solúvel) em álcool etílico por filtração a vácuo.

O ligante cis-DTSO₂ foi purificado com três lavagens com álcool etílico. O ligante trans-DTSO₂ foi purificado por recristalizações sucessivas em álcool etílico a baixa temperatura (~ -15°C).

Os ligantes foram secados e armazenados em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro. Obtiveram-se os ligantes na proporção cis:trans de 40:60. O rendimento da reação de oxidação foi de 70%.

Os ligantes cis e trans apresentaram-se como sólidos brancos. O trans-DTSO₂ é relativamente higroscópico, absorvendo umidade do ar, enquanto que o cis-DTSO₂ não apresentou essa característica.

Figura III.4: Síntese dos ligantes cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido (cis-DTSO₂) e trans-1,3-ditiano-1,3-dióxido (trans-DTSO₂).

III.1.5. Compostos de adição de picratos de lantanídeos hidratados e os ligantes DTSO, cis-DTSO₂ e trans-DTSO₂

Os compostos de adição (Figura III.5) foram obtidos por precipitação, pela mistura na proporção estequiométrica de soluções de picrato de lantanídeos hidratados e os respectivos ligantes preparadas em álcool etílico absoluto. O ligante cis-DTSO₂ foi solubilizado em álcool etílico em ebulição e os demais à temperatura ambiente.

Após filtração, o composto formado foi lavado com álcool etílico (~0°C) e armazenado à pressão reduzida em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

As estequiometrias foram obtidas após a caracterização de alguns compostos preparados por meio de testes em que se variava a relação sal : ligante (1 : 1 a 1 : 4). Todos os testes resultaram em compostos que apresentaram, para um mesmo par sal - ligante, a mesma estequiometria.

Todos os compostos de adição apresentaram coloração amarela característica dos picratos de lantanídeos hidratados, mas com variações na tonalidade. Os compostos da série DTSO apresentaram-se relativamente higroscópicos, absorvendo facilmente umidade do ar. Os compostos da série cis-DTSO₂ apresentaram-se menos higroscópicos que os da série trans-DTSO₂.

Para obtenção dos compostos de adição na forma de monocristais, misturaram-se em tubos de ensaios soluções diluídas dos ligantes e dos picratos de lantanídeos hidratados em álcool etílico. Os tubos foram cobertos com filme de PVC com algumas perfurações, para evaporação lenta do solvente. Após uma semana, os monocristais das séries DTSO e cis-DTSO₂ foram obtidos à temperatura ambiente, e os da série trans-DTSO₂ a -15°C.

Figura III.5: Síntese dos compostos de adição

A Tabela III.1 apresenta a relação das substâncias utilizadas na parte experimental deste trabalho como também as respectivas procedências. Utilizou-se óxidos de lantanídeos com pureza 99,9 % e as demais substâncias com grau de pureza analítico.

Tabela III.1: Principais substâncias utilizadas no experimento

substância	procedência
óxidos de lantanídeos	Sigma
ácido clorídrico	Merck
uréia	Reagen
nitrato de prata	ABC Ltda
ácido pícrico	Reagen
1,3-ditiano	Merck
álcool etílico absoluto	Synth
EDTA	J.T. Baker
alaranjado de xilenol	J.T. Baker
álcool metílico	Synth
metaperiodato de sódio	Aldrich
clorofórmio	Merck
clorofórmio deuterado	Aldrich
ciclohexano	Aldrich
cloreto de cálcio anidro	Merck
sulfato de sódio anidro	Carlos Erba
ácido metacloroperoxibenzóico	Aldrich
éter etílico	Synth
diclorometano	Synth
piridina	Merck
nitrometano	Aldrich
acetonitrila	Aldrich

III.2. Caracterização

A caracterização dos picratos de lantanídeos hidratados foi feita utilizando-se as seguintes técnicas:

- análise elementar de C, H e N;
- teor de Ln por titulação complexométrica com EDTA;
- espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho;
- difração de raios-X (método do pó);
- análise térmica.

A caracterização dos ligantes foi feita utilizando-se as seguintes técnicas:

- análise elementar de C, H, N e S;
- espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho;
- medidas de intervalo de fusão;
- testes de solubilidade;
- ressonância magnética nuclear;
- difração de raios-X (método do monocristal);
- análise térmica.

A caracterização dos compostos de adição foi feita utilizando-se as seguintes técnicas:

- análise elementar de C, H e N;
- teor de Ln por titulação complexométrica com EDTA;
- espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho;
- medidas de intervalo de fusão;
- testes de solubilidade;
- difração de raios-X (método do pó);
- condutância eletrolítica molar;
- espectroscopia de absorção na região do visível para o neodímio;
- espectroscopia de luminescência;
- difração de raios-X (método do monocristal);
- análise térmica.

III.2.1. Análise elementar de C, H e N

A determinação quantitativa de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada no microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer, no laboratório da Central Analítica do Instituto de Química - USP.

III.2.2. Titulação complexométrica de Ln

A determinação de Ln foi feita por titulação complexométrica com EDTA e alaranjado de xilenol como indicador.^[7] Utilizou-se aproximadamente 30 mg do composto de adição dissolvido em água destilada, adicionando-se 1 gota de piridina, 3 mL de solução tampão de ácido acético/acetato de sódio (pH ~ 5,8) e 3 gotas de indicador (0,1%). Procedeu-se a titulação com EDTA (10^{-3} mol L⁻¹) até o ponto de viragem indicado pela mudança de coloração de violeta para amarelo.

III.2.3. Análise elementar – S

A determinação de enxofre nos ligantes foi feita utilizando-se a técnica de combustão no frasco Shöniguer^[8] no laboratório da Central Analítica do Instituto de Química – USP.

III.2.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Utilizando o espectrofotômetro Nicolet FTIR-810 do laboratório da Central Analítica do Instituto de Química - USP foram registrados os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos sais, ligantes e compostos de adição, em pastilhas de KBr.

III.2.5. Medidas de intervalo de fusão

As medidas de intervalo de fusão dos ligantes e compostos de adição foram feitas em capilares imersos em banho de glicerina, utilizando-se o aparelho da Quimis modelo Q.340.21/3.

III.2.6. Testes de solubilidade

Os testes qualitativos de solubilidade foram realizados em tubos de ensaio, à temperatura ambiente, usando-se os seguintes solventes: etanol, metanol, acetonitrila, nitrometano, clorofórmio e acetona.

III.2.7. Ressonância magnética nuclear

No Laboratório da Central Analítica do Instituto de Química - USP foram obtidos os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) dos ligantes em solução de clorofórmio deuterado, à temperatura ambiente. Os espectros de próton (^1H) e de carbono (^{13}C) foram obtidos no espectrômetro DRX - 500 MHz BRUKER, com exceção do espectro de ^1H do ligante DTSO, que foi obtido no espectrômetro VARIAN INOVA II - 300 MHz.

III.2.8. Difração de raios-X (método do pó)

Os difratogramas dos picratos e dos compostos de adição foram obtidos utilizando-se um difratômetro de raios-X MINIFLEX-RIGAKU empregando-se a radiação CuK_α de $\lambda = 1,5425 \text{ \AA}$.

III.2.9. Condutância eletrolítica molar

Utilizando-se o aparelho LEEDS & NORTHRUP Co. foram feitas medidas de resistividade de soluções milimolares dos compostos de adição em acetonitrila e nitrometano.

O aparelho consiste em uma caixa de resistência acoplada a um galvanômetro analógico e uma cela de condutividade de constante $k_c = 0,10708 \text{ cm}^{-1}$. Durante as medidas, as soluções foram mantidas em um banho termostático Precision Scientific para o controle da temperatura (25°C).

III.2.10. Espectroscopia de absorção na região do visível para os compostos de neodímio

Utilizando-se o espectrofotômetro Zeiss DMR 10, foram registrados os espectros de absorção à temperatura ambiente dos compostos de neodímio, no estado sólido (suspensão em silicone) e em solução de acetonitrila ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).

III.2.11. Espectroscopia de luminescência

Foram registrados no Laboratório de Elementos do Bloco-f, os espectros de excitação e emissão dos compostos de európio e gadolínio no estado sólido, à temperatura ambiente e à do nitrogênio líquido (77 K), utilizando-se o espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos 0,22 m SPEX 1680 e lâmpada de xenônio contínua de 450 W, controlado pelo software DM3000F.

Utilizando-se o espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG F212I com acessório de fosforimetria acoplado, fosforímetro 1934 D e lâmpada pulsada de xenônio 150 W, no Laboratório dos Elementos do Bloco-f, foram obtidas as curvas de decaimento para cálculos de tempos de vida de estados excitados à temperatura ambiente para os compostos de európio e gadolínio.

III.2.12. Difração de raios-X (método do monocristal)

Utilizando-se o difratômetro automático para monocristal CAD-4 ENRAF-NONIUS modelo 590, empregando os raios-X correspondentes à emissão MoK_α , foram determinadas as estruturas dos compostos de Gd da série DTSO, de Ho da série cis-DTSO₂ e Eu da série trans-DTSO₂.

III.2.13. Análise térmica

As análises TG/DTG e DSC foram realizadas no LATIG.

Utilizando-se a termobalança TGA-50 SHIMADZU foram registradas as curvas TG e DTG dos picratos de lantanídeos hidratados, ligantes e compostos de adição. Utilizou-se cerca de 1,5 - 2,0 mg de amostra a uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de ar comprimido na vazão de 50 mL min^{-1} .

Utilizando-se o calorímetro diferencial DSC-50 SHIMADZU foram registradas as curvas DSC dos picratos, ligantes e dos compostos de adição. Utilizou-se cerca de 1,5 - 2,0 mg de amostra a uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de nitrogênio na vazão de 50 mL min^{-1} .

Devido à fácil explosão dos picratos, que ocorre a temperaturas acima de 250°C , estudou-se parâmetros experimentais que permitisse o estudo da decomposição térmica por TG em atmosfera dinâmica de ar.

Para obtenção das curvas TG dos picratos, utilizou-se uma quantidade menor de amostra (1,0 - 1,5 mg) que foram aquecidas em cadinho de platina com tampa de alumina perfurada no centro e um programa de aquecimento em três etapas: 20 a 250°C ($20^\circ\text{C min}^{-1}$); 250 a 450°C (2°C min^{-1}) e 450 a 900°C ($20^\circ\text{C min}^{-1}$).

III.3. Referências bibliográficas

- [1] D' ASSUNÇÃO, L. M., **Carbonatos Básicos de Lantanídeos e Ítrio**, São Paulo (1976) [Tese de Doutorado do IQ - USP].
- [2] NAKAGAWA, K., AMITA, K., MIZUNO, H., INOUE, Y. and HAKUSHI, T., **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 60 (1987) 2037.
- [3] CARLSON, R. M. and HELQUIST, P. M., **J. Org. Chem.**, 33 (1968) 2596.
- [4] MIRANDA Jr, P., CARVALHO, C. C., ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., ISOLANI, P. C., VICENTINI, G. and ZINNER, L. B., **J. Alloys Comp.**, 303-304 (2000) 162.
- [5] BIEN, S., CELEBI, S. K. and KAPON, M., **J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2** (1990) 1987.
- [6] KHAN, S. A., LAMBERT, J. B., HERNANDEZ, O. and CAREY, F. A., **J. Am. Chem. Soc.**, 97:6 (1975) 1468.
- [7] LYLE, S. J. and RAHMAN, MD. M., **Talanta**, 10 (1963) 1177
- [8] VICKERS, C. and WILKINSON, J. V., **J. Pharm. Pharmacol.**, 13 (1951) 72.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

PICRATOS DE LANTANÍDEOS

HIDRATADOS

	página
IV.1. Análise elementar	49
IV.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	51
IV.3. Difração de raios-X (método do pó)	57
IV.4. Análise térmica	65
IV.5. Referências bibliográficas	77

IV.1. Análise elementar

A estequiometria dos picratos foi estabelecida a partir de resultados obtidos de análise elementar (C,H,N), titulação complexométrica de Ln(III) com EDTA e análise térmica.

Na análise elementar^[1], utiliza-se uma pequena massa de amostra (1 a 2 mg) em cápsula de estanho fechada. A cápsula é introduzida num tubo de combustão, sob atmosfera de oxigênio. A reação de combustão é completa e produz CO₂, H₂O e óxidos de nitrogênio, que são arrastados por uma corrente de gás He para uma coluna de redução que contém cobre metálico que reduz os óxidos de nitrogênio para N₂.

Os voláteis CO₂, H₂O e N₂ em seguida passam por uma coluna cromatográfica empacotada com sílica e são separados por diferença de polaridade. A quantificação de C, H e N é feita por um detetor de condutividade térmica que produz sinais elétricos proporcionais para cada concentração dos componentes na mistura.

Quando a amostra é introduzida na coluna de combustão, a corrente de gás hélio é temporariamente enriquecida com gás oxigênio e neste momento ocorre uma violenta reação de combustão, atingindo uma temperatura de 1800°C. Os compostos orgânicos e inorgânicos são completamente oxidados. O tubo de combustão contém sais de prata, vanádio e tungstênio, que retêm outras substâncias originadas na combustão.

A Tabela IV.1 relaciona a composição percentual dos elementos C, H, N e Ln, a porcentagem de H₂O de hidratação e dos Ln₂O₃, obtidos por termogravimetria, dos picratos de lantanídeos hidratados (Ln(pic)₃ · xH₂O). Verifica-se que os valores experimentais estão relativamente próximos aos valores calculados.

A partir dos resultados obtidos foi possível propor a estequiometria a seguir, resultando-se em diferentes números de moléculas de água de hidratação:

Ln(pic)₃ · 4 H₂O	Ln = Eu(III), Gd(III), Tb(III) e Dy(III);
Ln(pic)₃ · 7 H₂O	Ln = Ho(III), Er(III), Tm(III) e Yb(III);
Ln(pic)₃ · 7,5 H₂O	Ln = Y(III);
Ln(pic)₃ · 8 H₂O	Ln = Lu(III);
Ln(pic)₃ · 9 H₂O	Ln = La(III), Pr(III) e Sm(III);
Ln(pic)₃ · 10 H₂O	Ln = Ce(III);
Ln(pic)₃ · 11 H₂O	Ln = Nd(III).

Tabela IV.1: Composição percentual calculada e experimental dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Ln	%Ln		%C		%H		%N		%H ₂ O		%Ln ₂ O ₃ *	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
La	14,10	14,25	21,94	21,67	2,46	2,55	12,79	12,65	16,45	15,51	16,53	15,84
Ce*	13,95	13,90	21,52	21,34	2,61	2,4	12,55	12,43	17,93	17,95	17,13	19,30
Pr*	14,27	14,18	21,90	21,87	2,45	2,40	12,77	12,63	16,42	16,65	17,24	18,13
Nd	14,05	14,11	21,06	21,02	2,75	2,65	12,28	12,30	19,30	18,80	16,39	19,88
Sm	15,08	14,95	21,69	21,56	2,43	2,39	12,65	12,45	16,27	16,96	17,49	19,49
Eu	16,73	16,78	23,80	23,93	1,55	1,50	13,88	13,99	7,93	7,69	19,37	20,61
Gd	17,21	17,10	23,66	23,56	1,54	1,57	13,80	13,72	7,89	8,56	19,84	20,75
Tb*	17,36	17,10	23,62	23,66	1,54	1,57	13,77	13,65	7,87	7,84	20,42	20,57
Dy	17,69	17,80	23,53	23,37	1,54	1,59	13,72	13,60	7,84	7,89	20,30	21,20
Ho	16,91	16,98	22,17	21,20	2,07	2,15	12,93	12,90	12,94	13,23	19,39	20,48
Er	17,11	17,18	22,11	21,19	2,06	2,06	12,89	12,84	12,90	12,82	19,56	22,07
Tm	17,25	17,26	22,08	22,01	2,06	2,10	12,87	12,71	12,88	13,25	19,70	19,76
Yb	17,60	17,53	21,98	22,81	2,06	2,01	12,82	12,79	12,82	14,86	20,04	19,80
Lu	17,44	17,60	21,55	21,72	2,21	2,28	12,56	12,34	14,36	14,25	19,83	23,03
Y	9,79	9,92	23,80	23,91	2,33	2,29	13,88	13,90	14,88	14,92	12,43	12,79

*CeO₂, Pr₆O₁₁ e Tb₄O₇

IV.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O infravermelho é a região do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. De acordo com a faixa de número de onda, essa região é dividida em: infravermelho próximo ($14.290 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$), infravermelho médio ($4.000 - 700 \text{ cm}^{-1}$) e infravermelho distante ($700 - 200 \text{ cm}^{-1}$).^[2-5] A região de grande interesse aos químicos situa-se entre $4.000 - 200 \text{ cm}^{-1}$.

A radiação no infravermelho de número de onda entre 10.000 e 100 cm^{-1} , quando absorvida, converte-se em vibração molecular. O espectro vibracional aparece na forma de bandas, cujas intensidades podem ser expressas por transmitância (T) ou absorbância (A). A razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante nela incidente é denominada transmitância. A absorbância é o logaritmo do inverso da transmitância ($A = \log T^{-1}$).

As vibrações moleculares consistem em dois tipos: as deformações axiais e as deformações angulares. A vibração relacionada à deformação axial consiste em um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, fazendo com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. Já a vibração de deformação angular corresponde à alterações nos ângulos de ligação entre átomos num grupo ou do grupo de átomos em relação à molécula.

Essas vibrações, que resultam em alteração do momento dipolar da molécula, são observadas na região do infravermelho, devido à absorção de energia radiante.

As bandas características são oriundas de vibrações características, cuja frequência mantém-se relativamente constante em diferentes compostos, devido às constantes de força de ligações entre determinados átomos manterem-se praticamente inalteradas de uma molécula para outra.^[2-5]

Essas bandas situam-se em faixas de frequência, cujos valores são tabelados e são muito úteis na determinação de grupos funcionais e identificação de estruturas.

A análise dessas bandas possibilita a detecção de grupos químicos em materiais com estruturas desconhecidas, como também correlacionar os espectros investigados com os das substâncias já conhecidas.

A Tabela IV.2 relaciona as principais atribuições das frequências vibracionais na região do infravermelho do ácido pícrico e dos picratos de lantanídeos hidratados e as Figuras IV.1 a IV.6 apresentam os respectivos espectros.

Yongchi et alli ^[6], ao estudarem os espectros de picratos de lantanídeos hidratados, observaram entre dois e três picos relacionados as bandas do $\nu_{as} NO_2$ (1580 - 1520 cm^{-1}) e dois picos para o $\nu_s NO_2$ (1370 - 1320 cm^{-1}).

Issa et alli ^[7] verificaram que as bandas relacionadas ao $\nu_{as} NO_2$ dos compostos de ácido pícrico e ligantes orgânicos são deslocadas para frequências maiores quando comparadas às bandas do ácido pícrico puro. O mesmo comportamento é observado quando se analisa o $\nu_s NO_2$. O deslocamento dessas bandas está relacionado à interação picrato-Ln(III).

Braun et alli ^[8], ao analisarem as bandas referentes aos $\nu_{as} NO_2$ e $\nu_s NO_2$ no estudo dos espectros de compostos de picratos, sugeriram que os íons Ln(III) estão ligados ao oxigênio de um dos grupo o- NO_2 e ao oxigênio do grupo fenólico.

Observa-se que as bandas $\nu_{as} NO_2$ e $\nu_s NO_2$ nos picratos foram deslocadas para regiões de maiores frequências; o mesmo observa-se nas bandas de νCO , indicando a coordenação do ânion picrato e a participação de um átomo de oxigênio de um dos grupos o-nitro e o átomo de oxigênio do grupo fenólico.

Bandas de absorção próximas a 3400 cm^{-1} indicam a presença de água coordenada nos picratos de lantanídeos hidratados.

Os espectros de todos os picratos de lantanídeos são semelhantes, evidenciando a possibilidade de isomorfismo entre eles.

Tabela IV.2: Frequências observadas dos principais estiramentos nos espectros de IV do ácido pícrico e dos $\text{Ln(pic)}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Compostos	$\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$	$\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$	νCO	νCN	νCC	δNO_2
ác. pícrico	1556 w	1344 vs	1269 s	920 s	1610 vs	784 s
	1535 vs	1314 s				
La	1574 m	1365 w	1274 vs	918 s	1615 vs	790 s
	1543 s	1339 vs				
Ce	1576 w		1273 vs	915 m	1648 s	790 s
	1546 vs	1338 vs			1618 s	
Pr	1571 w		1274 vs	917 s		790 s
	1544 vs	1377 vs			1615 vs	
Nd	1574 w		1273 vs	924 m		791 s
	1546 vs	1339 vs			1616 vs	
Sm	1577 m	1363 w	1270 vs	924 s		791 s
	1548 s	1339 s			1617 vs	
Eu		1367 w	1273 vs	912 s	1648 s	791 s
	1553 s	1337 vs				
Gd	1579 s	1363 w	1269 vs	924 s		789 s
	1537 vs	1334 s			1619 vs	
Tb	1579 s	1362 w	1270 vs	924 s		789 s
	1535 vs	1335 v			1619 vs	
Dy	1580 s	1563 w	1269 vs	925 s		789 s
	1536 vs	1334 s			1618 vs	
Ho	1576 m	1366 m	1274 vs	935 s	1643 w	790 s
	1544 vs	1339 vs			1617 vs	
Er	1577 s	1365 m	1275 vs	925 s	1643 w	790 s
	1545 vs	1338 vs			1617 vs	
Tm	1574 w	1365 w	1275 vs	924 s		791 s
	1542 vs	1338 vs			1616 vs	
Yb	1562 vs	1370 s	1271 vs	907 s		795 s
		1335 vs			1634 vs	
Lu	1574 m	1365 w	1275 vs	924 s		791 s
	1543 s	1338 vs			1616 vs	
Y	1574 w	1366 w	1274 vs	924 s		791 s
	1545 s	1338 vs			1618 vs	

Intensidade das bandas: vs: muito forte s: forte m: médio w: fraco

Figura IV.1: Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico.

Figura IV.2: Espectros de absorção na região do infravermelho dos picratos hidratados de La(III), Ce(III) e Pr(III).

Figura IV.3: Espectros de absorção na região do infravermelho dos picratos hidratados de Nd(III), Sm(III) e Eu(III).

Figura IV.4: Espectros de absorção na região do infravermelho dos picratos hidratados de Gd(III), Tb(III) e Dy(III).

Figura IV.5: Espectros de absorção na região do infravermelho dos picratos hidratados de Ho(III), Er(III) e Tm(III).

Figura IV.6: Espectros de absorção na região do infravermelho dos picratos hidratados de Yb(III), Lu(III) e Y(III).

IV.3. Difração de raios-X (método do pó)

Os raios-X são radiações que apresentam baixo comprimento de onda e alta frequência, situando-se entre o ultravioleta distante e os raios γ no espectro eletromagnético. Foram descobertos pelo físico alemão Roentgen em 1895.^[9]

Uma das primeiras aplicações dos raios-X deu-se na medicina, na radiografia de esqueletos. A utilização em determinação de estruturas cristalinas iniciou-se com as experiências de Laue et alli^[10].

Em um cristal, os átomos, partículas ou moléculas estão arranjados em padrões, que são caracterizados pela repetição periódica em três dimensões; o motivo que se repete é uma pequena coleção de átomos representando a composição química do cristal.

Ao se incidir um feixe de raios-X num cristal (Figura IV.7)^[11], a radiação é espalhada nos vários planos constitutivos da estrutura cristalina. Para que as ondas espalhadas por dois planos consecutivos sofram interferência construtiva, é necessário que a diferença de caminho entre os raios incidentes e espalhados seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda, λ , da radiação monocromática incidente.

Figura IV.7: Espalhamento de raios-X em uma dada família de plano.

A condição matemática para isso é:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda; (n = \text{inteiro})$$

Conhecida como equação de Bragg, é definida em termos da distância interplanar (d_{hkl}) da rede, e de um ângulo (θ) que é o complemento do ângulo de incidência (i).

Analizando as distâncias interplanares e as intensidades relativas das linhas de difração, juntamente com os difratogramas é possível verificar o isomorfismo nos compostos.

Nas Figuras IV.8 a IV.12 são apresentados os difratogramas dos picratos de lantanídeos hidratados e nas Tabelas IV.3 a IV.5, as distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas (I/I_0).

Os difratogramas revelam que os picratos são cristalinos e verifica-se a existência de somente duas séries isomorfas; uma composta por Eu(III), Gd(III), Tb(III) e Dy(III) e outra por Er(III), Tm(III) e Yb(III). Para os outros picratos não foi encontrado nenhum isomorfismo.

Figura IV.8: Difratogramas dos picratos hidratados de La(III), Ce(III) e Pr(III).

Figura IV.9: Difrátogramas dos picratos hidratados de Nd(III) e Sm(III).

Figura IV.10: Difrátogramas da série isomorfa dos picratos hidratados de Eu(III), Gd(III), Tb(III) e Dy(III).

Figura IV.11: Difrátogramas da série isomorfa dos picratos hidratados de Er(III), Tm(III) e Yb(III).

Figura IV.12: Difrátogramas dos picratos hidratados de Ho(III), Lu(III) e Y(III).

Tabela IV.3: Principais picos dos difratogramas de raios-X dos picratos hidratados de La(III), Ce(III) e Pr(III), Nd(III) e Sm(III).

La(III)		Ce(III)		Pr(III)		Nd(III)		Sm(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
22	13,03	43	9,15	15	12,91	100	8,51	21	13,22
18	11,81	65	8,18	14	11,15	44	8,11	31	11,47
20	10,49	36	7,66	14	7,98	22	7,26	26	10,75
31	8,58	37	7,18	81	7,17	10	6,38	35	9,95
43	8,11	20	6,56	21	6,31	14	6,00	100	8,50
93	7,43	31	6,28	41	5,94	13	5,58	47	8,11
23	6,96	46	5,36	38	5,37	13	5,41	33	7,61
18	6,47	20	4,96	21	4,67	12	4,59	33	7,14
33	6,03	37	4,70	28	4,57	12	4,45	35	6,19
42	5,58	33	4,59	29	4,42	27	4,23	38	5,95
18	4,76	26	4,38	44	4,23	24	4,11	38	5,78
33	4,56	26	4,24	100	4,09	22	3,94	38	5,57
34	4,43	46	4,09	75	3,92	23	3,86	39	5,24
100	4,09	100	3,98	43	3,82	14	3,69	37	5,09
49	3,96	56	3,80	21	3,68	17	3,39	38	4,97
28	3,73	49	3,74	19	3,52	18	3,29	40	4,77
27	3,46	93	3,64	36	3,35	14	3,16	40	4,60
89	3,30	25	3,42	57	3,27	15	3,02	41	4,44
36	3,14	30	3,36	28	3,15	15	2,94	51	4,21
32	3,06	90	3,28	34	3,01	16	2,85	68	4,03
25	2,89	46	3,20	27	2,84	20	2,79	54	3,83
55	2,81	36	2,97	65	2,77	22	2,72	49	3,75
50	2,75	32	2,93	40	2,71	16	2,66	47	3,67
45	2,65	45	2,78	40	2,67	20	2,52	52	3,47
46	2,61	39	2,71	37	2,55	19	2,44	54	3,43
45	2,56	38	2,55	46	2,51	20	2,41	52	3,32
49	2,52	45	2,51	41	2,43	21	2,30	53	3,10
33	2,39	41	2,49	-	-	-	-	54	2,95
40	2,35	42	2,43	-	-	-	-	55	2,82
53	2,31	71	2,40	-	-	-	-	61	2,72

Tabela IV.4: Principais picos dos difratogramas de raios-X da série isomorfa dos picratos hidratados de Eu(III), Gd(III), Tb(III) e Dy(III).

Eu(III)		Gd(III)		Tb(III)		Dy(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
38	11,44	40	11,30	42	11,38	30	11,41
59	9,93	47	9,82	51	9,86	42	9,88
24	9,02	29	8,92	19	8,94	24	8,87
22	8,53	28	8,50	18	8,47	15	8,23
34	7,58	42	7,51	27	7,53	18	7,54
29	7,06	34	7,00	23	7,03	16	7,03
36	6,18	42	6,13	28	6,14	19	6,14
42	5,93	53	5,88	38	5,89	25	5,91
43	5,76	46	5,71	31	5,73	22	5,73
39	5,24	-	-	32	5,20	22	5,21
42	5,07	47	5,04	32	5,04	22	5,05
45	4,77	53	4,73	33	4,74	24	4,74
44	4,60	54	4,57	39	4,58	26	4,57
47	4,43	58	4,40	44	4,41	32	4,42
41	4,18	51	4,16	32	4,16	23	4,16
100	4,02	100	4,00	100	4,00	100	4,01
53	3,81	65	3,79	41	3,79	30	3,80
-	-	69	3,42	44	3,42	32	3,42
47	3,32	61	3,30	39	3,30	29	3,32
50	3,20	62	3,19	40	3,19	30	3,19
48	3,02	62	3,01	40	3,01	35	3,01
49	2,94	63	2,96	38	2,96	33	2,97
50	2,89	63	2,87	40	2,87	30	2,87
60	2,81	72	2,80	48	2,80	34	2,80
60	2,64	74	2,63	53	2,63	41	2,63
58	2,60	74	2,59	51	2,59	41	2,60
57	2,55	71	2,54	45	2,54	34	2,54
62	2,52	75	2,51	49	2,51	36	2,51
65	2,43	74	2,43	51	2,43	39	2,42
65	2,30	79	2,29	52	2,29	39	2,30

Tabela IV.5: Principais picos dos difratogramas de raios-X da série isomorfa dos picratos hidratados de Er(III), Tm(III) e Yb(III).

Er(III)		Tm(III)		Yb(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
100	8,94	100	8,84	100	8,99
50	8,25	74	8,14	84	8,27
16	5,97	10	5,94	-	-
22	5,51	-	-	56	5,53
26	4,84	19	4,80	37	4,85
47	4,68	36	4,65	64	4,69
19	4,35	11	4,32	46	4,35
14	4,06	8	4,06	30	4,06
17	3,93	17	3,90	46	3,94
38	3,84	14	3,83	94	3,84
29	3,77	13	3,73	63	3,76
35	3,53	31	3,52	78	3,54
25	3,40	40	3,40	71	3,40
28	3,33	-	-	65	3,33
17	3,25	10	3,24	35	3,26
34	3,14	19	3,12	52	3,14
24	3,04	23	3,02	49	3,03
28	2,99	29	2,96	45	2,99
16	2,94	22	2,91	32	2,92
17	2,83	17	2,81	39	2,83
20	2,76	14	2,75	37	2,76
21	2,70	15	2,69	45	2,71
24	2,61	18	2,60	54	2,61
21	2,45	15	2,44	43	2,45
54	2,34	21	2,33	63	2,34
-	-	16	2,31	50	2,31

Tabela IV.6: Principais picos dos difratogramas de raios-X dos picratos hidratados de Ho(III), Lu(III) e Y(III).

Ho(III)		Lu(III)		Y(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
27	14,20	11	16,60	100	8,98
61	12,03	16	11,01	67	8,23
95	10,20	96	8,39	6	6,30
58	8,37	98	8,02	7	5,99
67	7,99	22	7,54	31	5,67
59	7,53	31	6,75	7	5,27
51	7,11	34	6,40	7	5,12
3	6,88	37	6,22	15	4,82
34	6,03	21	5,85	8	4,68
26	5,59	36	5,49	47	4,47
49	5,17	31	5,25	9	4,23
57	5,03	31	5,07	10	4,06
55	4,95	31	4,78	20	3,88
50	4,79	56	4,48	13	3,74
57	4,48	59	4,36	14	3,28
64	4,27	36	4,19	68	3,42
61	4,15	28	4,07	9	3,30
48	4,01	35	3,97	10	3,15
59	3,89	77	3,86	13	3,08
75	3,80	52	3,72	49	2,98
100	3,65	64	3,54	43	2,93
98	3,51	100	3,38	25	2,83
43	3,39	35	3,25	30	2,71
44	3,29	34	3,12	15	2,65
80	3,21	45	3,07	22	2,61
53	3,11	47	2,96	46	2,54
60	3,02	48	2,90	16	2,45
49	2,94	46	2,82	18	2,41
63	2,85	35	2,75	20	2,37
48	2,80	32	2,69	-	-

IV.4. Análise térmica

A análise térmica é um conjunto de técnicas em que se mede uma propriedade física de uma substância e/ ou produtos de uma reação em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de aquecimento ou resfriamento.^[12-14]

Por análise térmica subentende-se diversas técnicas, das quais as principais são: termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termomecânica (TMA).

A TG dinâmica é uma técnica que permite o estudo da variação de massa de uma substância submetida a um programa de aquecimento ou resfriamento linear. A TG isotérmica é o estudo da variação de massa em função do tempo, mantendo-se a temperatura constante. A TG quasi-isoterma consiste na interrupção do aquecimento no início do evento da perda de massa, até que se obtenha massa constante.^[12]

As curvas TG permitem obter valiosas informações que são importantes na caracterização dos materiais. Possibilitam o estudo da estabilidade térmica da amostra e dos compostos intermediários da decomposição térmica. Fornecem informações quanto à composição dos produtos intermediários e dos produtos finais na decomposição térmica, quando se trata de substância de composição química já conhecida.

A DTG é a derivada primeira da curva TG em relação ao tempo ou temperatura. As curvas DTG fornecem as mesmas informações das curvas TG, mas em alguns casos com uma resolução maior, expressando a variação dm/dT ou dm/dt em função da temperatura ou do tempo.

A razão de aquecimento, a natureza da atmosfera e o tamanho da amostra afetam a resolução das curvas TG/DTG. De um modo geral um aumento na resolução é proporcionado quando se trabalha com pequenas quantidades de amostra, baixas razões de aquecimento ou resfriamento e com gases de purga com alta condutividade térmica.^[12,15]

DSC é uma técnica em que se mede a diferença de energia fornecida à amostra e a uma referência em função da temperatura, quando a amostra e a referência são

submetidas a uma programação controlada de temperatura. O material de referência deve ser termicamente inerte.^[16]

DSC é uma técnica derivada da análise térmica diferencial (DTA), em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, quando submetidas a uma programação de temperatura.^[17]

Os eventos térmicos sofridos pela amostra durante o aquecimento ou resfriamento aparecem como desvios da linha base na curva DSC. Esses eventos podem ser de natureza endotérmica ou exotérmica, o que depende da energia compensada em relação à amostra e o material de referência.

No DSC de compensação de potência a amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em compartimentos separados, o que possibilita mantê-las sob condições isotérmicas. Quando a amostra sofre alterações de temperatura devido a eventos sofridos, ocorre uma modificação na potência de entrada do forno correspondente, para anular a diferença de temperatura entre a amostra e a referência.

Os eventos endotérmicos, nas curvas DSC de compensação, são representados como valores positivos, com picos acima da linha base, decorrente da transferência de uma quantidade maior de calor para amostra em relação à referência. As respostas dos eventos exotérmicos são opostas às dos endotérmicos.

No DTA a convenção adotada é oposta ao DSC de compensação, onde eventos endotérmicos são representados como valores negativos, com picos abaixo da linha base, decorrente da diminuição da temperatura da amostra em relação à referência.

O DSC com fluxo de calor é similar ao DTA. Nesse sistema a amostra e a referência são colocados em cadinhos idênticos, localizados sobre um disco termoeletrico de constantan, aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido do disco para a amostra e referência, e o fluxo de calor diferencial entre os dois é controlado por termopares conectados abaixo dos cadinhos. A diferença no fluxo de calor da amostra e referência é diretamente proporcional à diferença de potência das junções dos dois termopares.^[13] Os eventos endotérmicos são representados na curvas DSC por picos abaixo da linha base.

As curvas DSC fornecem informações quanto à temperatura e energia envolvidas na fusão, desidratação, decomposição, entre outras. A área do pico é proporcional à variação de entalpia sofrida pela amostra.

As curvas TG/DTG e DSC dos picratos de lantanídeos hidratados são apresentadas nas Figuras IV.13 a IV.16.

Constatou-se que os picratos são explosivos quando aquecidos acima de 250°C. Ao ultrapassar essa temperatura, o picrato sofre explosão e é ejetado de dentro do cadinho, ocasionando uma perda de massa quase total e repentina, dificultando o estudo da sua decomposição térmica.

Após diversos ensaios variando-se a razão de aquecimento e a massa de picrato, bem como o tipo de cadinho utilizado, foi possível obter as curvas TG. Utilizou-se uma massa de 1,0 – 1,5 mg de amostra e programação de aquecimento em três etapas: 20°C min⁻¹ até 250°C, 2°C min⁻¹ até 450°C e 20°C min⁻¹ até 900°C.

Ao se analisar as curvas TG/DTG, observam-se comportamentos distintos na decomposição térmica dos picratos, podendo-se agrupá-los em três grupos semelhantes:

(I) La - Sm; (II) Eu - Dy (III) Ho - Lu e Y.

A Tabela IV.7 relaciona as porcentagens das perdas de massa nas curvas TG e os picos desses eventos nas curvas DTG.

O primeiro evento correspondente à perda de água de hidratação, inicia-se à temperatura ambiente nos grupos I e III; já no grupo II observa-se um comportamento diferente, ou seja, o início da perda de água ocorre a uma temperatura mais elevada e os picratos deste grupo apresentam uma relativa estabilidade térmica até próximo a 100°C e posterior desidratação.

Verifica-se ainda que no grupo I a perda de massa é contínua até aproximadamente 250°C, enquanto que nos grupos II e III essa perda de massa finaliza a temperaturas menores, surgindo um patamar mais definido após a desidratação, o que praticamente não se verifica no grupo I.

O segundo e o terceiro eventos correspondem à decomposição dos picratos; a separação entre esses eventos não é bem definida. No segundo evento a perda de massa é mais acentuada e ocorre num intervalo de temperatura menor, fazendo com que o pico correspondente na curva DTG seja bastante fino e intenso. A decomposição se inicia aproximadamente a 250°C para quase todos os picratos com exceção dos de Tm, Yb e Lu, para os quais se inicia por volta dos 300°C.

O segundo evento ocorre num intervalo de temperatura maior e o pico correspondente na DTG não é bem definido. A decomposição finaliza por volta de 600°C com formação do respectivo óxido. A decomposição do picrato de cério é diferente da dos demais, ocorrendo em uma única etapa e formando o óxido a uma temperatura mais baixa (350°C). A formação dos óxidos de Pr e Tb também se dá a uma temperatura menor: 525 e 540°C, respectivamente; já a formação dos óxidos de La, Tm e Lu ocorre a uma temperatura maior, 700, 735 e 760°C respectivamente.

Tabela IV.7: Porcentagem de perda de massa nas curvas TG e os picos das temperaturas nas curvas DTG dos picratos de lantanídeos hidratados.

$\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	%	T (°C)	%	T (°C)	%	T (°C)
La	15,51	57	43,07	316	22,61	456
Ce	17,95	58	62,75	296	-	-
Pr	16,65	47	43,25	316	21,96	468
Nd	18,80	48	40,11	319	21,20	450
Sm	16,96	51	42,39	317	21,16	456
Eu	7,69	129	47,03	320	24,80	476
Gd	8,56	136	47,67	323	23,02	452
Tb	7,84	137	47,78	325	23,80	455
Dy	7,89	136	47,62	318	23,43	459
Ho	13,23	72	45,53	325	20,75	454
Er	12,82	71	46,09	336	19,02	460
Tm	13,25	81	47,86	353	19,13	472
Yb	14,86	73	46,48	335	18,86	461
Lu	14,25	77	47,41	356	15,30	482
Y	14,92	72	49,16	326	23,12	457

As porcentagens calculadas e experimentais de água de hidratação foram apresentadas na Tabela IV.1 (página 50); verificou-se que os picratos apresentam números diferentes de moléculas de água de hidratação, fato este que confirma os resultados da análise elementar.

Os valores de massa dos resíduos (Ln_2O_3), produtos da decomposição térmica de alguns picratos, apresentaram-se superiores ao calculado.

Figura IV.13: Curvas TG/DTG e DSC dos picratos hidratados de La(III), Ce(III) e Pr(III).

Figura IV.14: Curvas TG, DTG e DSC dos picratos hidratados de Nd(III), Sm(III) e Eu(III).

Figura IV.15: Curvas TG, DTG e DSC dos picratos hidratados de Gd(III), Tb(III) e Dy(III).

Figura IV.16: Curvas TG, DTG e DSC dos picratos hidratados de Ho(III), Er(III) e Tm(III).

Figura IV.17: Curvas TG, DTG e DSC dos picratos hidratados de Yb(III), Lu(III) e Y(III).

A Tabela IV.8 relaciona as temperaturas dos principais picos e as energias envolvidas em cada evento nas curvas DSC dos picratos. Verifica-se novamente a existência de três grupos de comportamentos distintos.

A decomposição dos picratos ocorre em dois eventos simultâneos que são altamente exotérmicos, apresentando picos intensos e finos. A decomposição inicia-se acima de 250-300°C e encerra-se abaixo de 380°C. A visualização dos picos endotérmicos da desidratação dos picratos fica prejudicada devido à alta intensidade dos picos exotérmicos.

As curvas DSC na etapa de desidratação dos picratos de La, Ce, Pr, Nd e Sm apresentam de 2 a 3 picos, e de outros elementos somente um pico. Para os elementos do segundo grupo observa-se um aumento na temperatura do pico em relação a outros elementos.

Tabela IV.8: Temperatura dos picos e energias envolvidas nas curvas DSC.

Picratos	Desidratação				Decomposição		
	T (°C)		ΔH (J mol ⁻¹)		T (°C)	T (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
La	52	87	261	23	323	356	-2936
Ce	47	95	299	88	297	331	-3265
Pr	53	97	269	134	318	354	-3357
Nd	50	99	329	103	314	354	-3080
Sm	53	138	267	123	317	355	-3000
Eu	159		172		331	361	-2670
Gd	136		182		321	359	-3115
Tb	135		211		319	360	-3139
Dy	138		170		316	360	-3041
Ho	72		168		316	361	-2874
Er	72		158		354	368	-2689
Tm	73		140		363	375	-2918
Yb	75		119		360	372	-2183
Lu	72		218		364	378	-2749
Y	72		149		318	363	-2798

Os picos exotérmicos de maior intensidade nas curvas DSC estão deslocados para temperaturas maiores quando comparados às curvas DTG. Esse deslocamento é ocasionado devido à diferença nas razões de aquecimento. Na análise TG/DTG utilizou-se uma razão de aquecimento de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e na análise DSC de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Os eventos são deslocados para faixa de menores temperaturas quando se diminui a razão de aquecimento^[15]

A Figura IV.18 mostra a região de desidratação abaixo de 100°C para os picratos de La, Eu e Tm. Verifica-se diferenças nas temperaturas dos picos, o que indica que as moléculas de água não estão ligadas da mesma maneira. No picrato de Eu não se observam picos referentes à desidratação, nessa faixa de temperatura, indicando que provavelmente as quatro moléculas de água estão coordenadas. Já os picratos de La e Tm apresentaram picos nessa região, revelando que esses picratos apresentam dois tipos de água de hidratação: água de cristalização e água de coordenação.

Figura IV.18: Curvas DSC dos picratos hidratados de La(III), Eu(III) e Tm(III)

O comportamento estrutural dos picratos é bastante diversificado na literatura, principalmente em relação ao número de moléculas de água de hidratação.

Diferentes números de moléculas de água de hidratação nos picratos de lantanídeos hidratados têm sido reportados em diferentes trabalhos. Nakagawa et alli^[18]

encontraram onze moléculas para os lantanídeos leves (La - Gd) e oito para Dy e Yb. Yongchi e Yingqiu^[6] encontraram quatro moléculas para os lantanídeos leves e cinco para os lantanídeos pesados. Zhou et alli^[19] encontraram quatro moléculas. Harrowfield et alli^[20] encontraram doze moléculas. Delboni et alli^[21] encontraram doze para o Ce.

Essas diferenças no número de moléculas de água de hidratação sugerem que a rota de síntese e armazenamento desses sais são fatores diretamente ligados às suas estruturas e composições.

A coordenação entre o íon picrato e o Ln(III) pode ocorrer por dois diferentes modos: monodentado através do oxigênio do grupo fenólico e bidentado através do oxigênio do grupo fenólico e um dos oxigênios do grupo o-NO₂. Os ânions picratos podem ainda não estar coordenado ao íon lantanídeo, mas fazer parte do empacotamento através de ligações de hidrogênio.

Estudos de estruturas de raios-X do monocristal revelam a coordenação entre os íons Ln(III) e ânions picratos.

Yongchi and Yingqiu^[6] determinaram as estruturas dos picratos pentaidratados de Yb(III) and Y(III), mostrando que os mesmos estão octacoordenados a cinco moléculas de água e a dois ânions picratos, sendo um deles monodentado ligado ao Ln(III) pelo oxigênio do grupo fenólico e o outro bidentado, ligado pelo oxigênio do grupo fenólico e pelo oxigênio do o-NO₂. O terceiro picrato não coordenado está associado por ligações de hidrogênio.

Delboni et alli^[21] determinaram duas estruturas de picrato de Ce(III), mostrando que ambas são dodecaidratadas e que o Ce(III) encontra-se nonacoordenado a seis moléculas de água e a dois ânions picratos (mono e bidentado), sendo que o terceiro picrato e as seis moléculas de água restantes estão associados por uma complexa rede de ligações de hidrogênio.

IV.5. Referências bibliográficas

- [1] **Manual C099-1141 P.E. 2400 CHN**, Elemental Analyzer, Perkin Elmer Corporation (1990).
- [2] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. and MORRIL, T. C., **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, Wiley, New York (1991).
- [3] RUBIO, J. M., **Espectroscopia Infrarroja**, Departamento de assuntos Científicos y Tecnológicos de la Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Chesneau, E. ed., Washington (1980).
- [4] NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, John Wiley & Sons., New York (1978).
- [5] COLTHUP, N. B., DALY, L. H. and WIBERLEY, S. E., **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, Academic Press, Boston (1990).
- [6] YONGCHI, T., YINGQIU, L. and JIAZAN, N., **J. Mol. Sci.**, 5 (1987) 83.
- [7] ISSA, R. M., SHOUKRY, A. F., HINDAWEY, A. M. and EL-ANSARY, A. L., **Egypt. J. Chem.**, 24 (1981) 39.
- [8] BRAUN, S., ZINNER, L. B. and VICENTINI, G., **An. Assoc. Bras. Quím.**, 41-42 (1992/93) 20.
- [9] CULLITY, B. D., **Elements of X-Ray Diffraction**, Addison – Wesley Publishing Company, London (1956).
- [10] AZÁROFF, L. V. and BUERGER, M. J., **The Powder Method in X-Ray Cristallography**, Mc-Graw-Hill, New York (1958).
- [11] BORGER, S. F., **Elementos de Cristalografia**, Calouste Gulbenkian, Lisboa (1982).
- [12] WENDLANT, W. W., **Chemical Analysis 19 - Thermal Analysis**, John Wiley & Sons., New York (1986).
- [13] HAINES, P. J., **Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems**, Glasgow: Blackie Academic & Professional, London (1995).
- [14] CHARSLEY, E. L. and WARRINGTON, S. B. **Thermal Analysis – Techiques and Applications**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, (1992).
- [15] MATOS, J. R., MIYANO, M. H., SIQUEIRA, L., MOURA, M. F. V. e LUIZ, J. M., **Química Nova**, 23, 3 (2000) 113.
- [16] IONASHIRO, M. e GIOLITO, I., **Cerâmica**, 16 (1980) 17.
- [17] GIOLITO, I., **Revista de Química Industrial**, 663 (1988) 12.
- [18] NAKAGAWA, K., AMITA, K., MIZUNO, H., INOUE, Y. and HAKUSHI, T., **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 60 (1987) 2037.
- [19] ZHOU, Z-X., ZHENG, W-C. and LI, Y-Z, **Polyhedron**, 15 (1996) 3525.
- [20] HARROWFIELD, J. M., LU, W. M., SKELTON, B. W. and WHITE, A. H., **Aust. J. Chem.**, 47 (1994) 321.
- [21] DELBONI, L. F., OLIVA, G., CASTELLANO, E. E., ZINNER, L. B. and BRAUN, S., **Inorg. Chim. Acta**, 221 (1994) 169.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

LIGANTES

	página
V.1. Análise elementar	79
V.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	79
V.3. Medidas de intervalo de fusão	81
V.4. Testes de solubilidade	81
V.5. Ressonância magnética nuclear	81
V.6. Difração de raios-X (método do monocristal)	89
V.7. Análise térmica	93
V.8. Referências bibliográficas	97

V.1. Análise elementar

Na análise da composição percentual dos elementos C, H e S, apresentados na Tabela V.1, verifica-se que os valores experimentais estão bastante próximos aos calculados, indicando a formação dos ligantes sintetizados.

Tabela V.1: Composição percentual calculada e experimental de C, H e S nos ligantes.

Ligantes	% C		% H		% S	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
DTSO	35,30	35,40	5,92	5,86	47,03	46,90
cis-DTSO ₂	31,56	31,47	5,30	5,23	42,13	42,09
trans-DTSO ₂	31,56	31,55	5,30	5,21	42,13	42,03

V.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A banda de estiramento ν S=O é observada nos sulfóxidos na região de 1070 a 1000 cm^{-1} .^[1] Analisando-se os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do 1,3-ditiano e dos ligantes, apresentados nas Figuras V.1 e V.2, verifica-se o aparecimento das bandas referentes ao estiramento ν S=O na região de 1000 cm^{-1} .

No espectro do ligante DTSO observam-se dois picos de intensidade forte a 1012 e 1049 cm^{-1} . No espectro do ligante cis-DTSO₂ observam-se dois picos finos de intensidade forte a 1011 e 1055 cm^{-1} . No espectro do ligante trans-DTSO₂ observam-se picos muito pouco definidos numa banda larga e intensa a 1035 cm^{-1} .

Essas mesmas frequências do estiramento avaliadas foram descritas por outros autores. Para o DTSO em CHCl₃, Carlson e Helquist^[2] obtiveram 1030 cm^{-1} . Para o cis-DTSO₂, Bien et alli^[3] em KBr obtiveram 1000, 1025 e 1035 cm^{-1} . Para o trans-DTSO₂, Bien et alli^[3] em KBr obtiveram 1000, 1020, 1030 cm^{-1} e Aggarwal et alli^[4] em nujol obtiveram entre 1040-1000 cm^{-1} , não indicando o número de picos.

Figura V.1: Espectros de absorção na região do infravermelho do 1,3-ditiano.

Figura V.2: Espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes DTSO, cis-DTSO₂ e trans-DTSO₂.

V.3. Medidas de intervalo de fusão

Os intervalos de fusão (Tabela V.2) medidos em capilares estão próximos aos valores da literatura, principalmente para os ligantes DTSO e cis-DT₂SO₂; para o ligante trans-DT₂SO₂ obteve-se um resultado um pouco abaixo.

Tabela V.2: Intervalos de fusão (°C) dos Ligantes.

Ligantes	Experimental	Literatura
DTSO	86-88	87-88 ^[2]
cis-DT ₂ SO ₂	228-230	215-216 ^[5] 239-240 ^[3]
trans-DT ₂ SO ₂	158-160	170-171 ^[4] 182-183 ^[3]

V.4. Testes de solubilidade

Os testes de solubilidade indicaram que os ligantes DTSO e trans-DT₂SO₂ são solúveis em etanol, metanol, acetonitrila, nitrometano, clorofórmio e acetona. Já o ligante cis-DT₂SO₂ apresentou-se muito pouco solúvel nesses solventes. Os isômeros podem ser distinguidos pela diferença de solubilidade, o trans sendo muito mais solúvel que o cis.

V.5. Ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear^[1, 6, 7] (RMN) é uma técnica que fundamenta-se na absorção seletiva de ondas de rádio por amostras colocadas num campo magnético. A frequência da radiação eletromagnética é determinada pelas características estruturais da amostra.

Muitos núcleos atômicos comportam-se como se tivessem spin. Os núcleos atômicos possuem cargas que podem girar em torno do eixo nuclear gerando um dipolo

magnético ao longo desse eixo. A magnitude do dipolo gerado é expressa em termos de momento magnético nuclear μ

Os prótons e os nêutrons apresentam spin, e a resultante desses spins no núcleo atômico é representado por I . O número de spin I descreve o momento angular da carga em movimento e assume valores de 0, 1/2, 1, 3/2, etc.

Se a soma de prótons e nêutrons for um número par, $I = 0, 1, 2, \dots$

Se a soma de prótons e nêutrons for um número ímpar, $I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$

Se o número de prótons e nêutrons for par, $I = 0$.

Somente são ativos no RMN os núcleos cujo I não seja nulo. O núcleo do ^{12}C apresenta seis prótons e seis nêutrons, resultando em $I = 0$, não produzindo sinal. Os núcleos de ^{13}C , ^1H , ^{31}P apresentam I não nulo, produzindo sinal de RMN.

Um núcleo, quando sob ação de um campo magnético externo uniforme, pode assumir orientações diversas, cujo número é determinado pelo número de spin, totalizando $2I + 1$ orientações.

Por exemplo, o ^1H apresenta $2(1/2) + 1 = 2$ orientações possíveis: o núcleo se coloca paralelamente ao campo aplicado (menor energia - mais estável) ou antiparalelamente ao campo aplicado (maior energia - menos estável).

Essas duas orientações são também conhecidas como estados de spin α e β , ou níveis de energia mais baixo e mais elevado. A diferença de energia desses níveis pode ser fornecida pela radiação na região da radiofrequência. Os níveis de energia dos prótons são função da magnitude do momento magnético nuclear μ e da força do campo externo aplicado H_0 .

A absorção de energia ocorre devido à interação do spin nuclear da matéria com o campo magnético da radiação eletromagnética, cuja energia absorvida ou emitida está relacionada com a frequência da radiação segundo Bohr:

$$\Delta E = h \nu \quad (h = \text{constante de Planck, } \nu = \text{frequência})$$

$$\text{como } \Delta E \propto H_0 \Rightarrow \nu \propto H_0$$

A equação fundamental da RMN é

$$\nu = \gamma H_0 / 2\pi$$

onde

$$\gamma = 2\pi\mu/hI$$

γ é a razão giromagnética e é uma constante nuclear fundamental; μ é a constante de proporcionalidade entre o momento magnético μ e o número de spin I ; é uma propriedade intrínseca do núcleo.

O espectro de RMN consiste em um registro gráfico de frequências de sinais de absorção contra suas intensidades. As áreas dos sinais são proporcionais ao número de núcleos. Os núcleos encontram-se fracamente blindados pelas nuvens eletrônicas que os cercam, dando origem a posições de absorção diferentes, dependendo do ambiente químico. No RMN de ^1H a diferença na posição de absorção do próton estudado em relação a um próton de referência é chamada de deslocamento químico δ_{H} e no RMN de ^{13}C é chamado de δ_{C} . O composto de referência mais utilizado é tetrametilsilano (TMS).

O deslocamento químico é expresso em ppm, que está relacionado com a frequência aplicada. Por exemplo, um sinal a 500 Hz a partir do TMS estará a 1,00 ppm, quando a frequência aplicada for de 500 MHz:

$$\delta = 1 \text{ ppm} = (500/500 \times 10^6) \times 10^6$$

O deslocamento químico em Hz é diretamente proporcional à força do campo aplicado H_0 , conseqüentemente à frequência aplicada.

O spin de cada próton é ligeiramente afetado pela orientação de um outro próton, resultando no acoplamento de spin-spin. Por exemplo, a distância em Hz entre os sinais de um dubleto é proporcional à eficiência do acoplamento e é chamada de constante de acoplamento J , que é independente do campo magnético aplicado.

Os valores do deslocamento químico δ_{H} e δ_{C} e da constante de acoplamento J dos sinais de RMN de ^1H e de ^{13}C , medidos para os ligantes, encontram-se bastante semelhantes com os dados da literatura. A Tabela V.3 relaciona esses valores, e esses resultados confirmam a obtenção dos ligantes sintetizados.

Tabela V.3 Valores de δ_H e J medidos e os obtidos na literatura para os ligantes.

Referência:	Frequência (MHz)	Solvente	δ (ppm)
DTSO			
RMN 1H			
neste trabalho	300	$CDCl_3$	4,02 (1H, dd, J=12,7; 2,7 Hz), 3,66 (1H, d, J= 12,7 Hz), 3,34 (1H, m), 2,59 (4H, m) e 2,22 (1H, m)
Carlson e Helquist ^[2]	60	$CDCl_3$	3,84 (2H, q, J12 Hz), 3,2 (1H, m), 2,8 (1H, m) e 2,3 (4H, m)
Khan et alli ^[5]	60	$CHClF_2$	3,78 (2H, q, 12,76Hz), outros 6H: 3,28, 2,60 e 2,24
Aggarwal et alli ^[8]	270	$CDCl_3$	4,02 (1H, ddd, J=12,7Hz), 3,44 (1H, d), 3,14 (1H, ddd), 2,64 (1H, d), 2,40 (1H, d) e 2,20 (1H, ddd)
RMN ^{13}C			
neste trabalho	500	$CDCl_3$	52,92(C-2), 50,48(C-6), 28,33(C-4) e 27,15(C-5)
Bien et alli ^[3]	-	-	28,5 (C-5)
cis-DTSO₂			
RMN 1H			
neste trabalho	500	$CDCl_3$	4,54 (1H, dt, J=11,5; 1,9 Hz), 3,84 (1H, d, J = 11,5 Hz), 3,39 (2H, m), 2,87 (2H, dt), 2,69 (1H, m) e 2,31 (1H, m)
Khan et alli ^[5]	270	SO_2	4,2 (2H, q, J=12,5 Hz), 3,5-2,5 (6H, m)
Bien et alli ^[3]	60	DTFA	4,58 (2H,q, J=13,0), 3,46 (5H, m), 2,25 (1H, m)
Aggarwal et alli ^[8]	270	$(CD_3)_2SO$	5,07 (1H, dt, J=9,5 Hz), 3,98 (1H, d), 3,27 (2H, dd) 2,90 (2H,d)
RMN ^{13}C			
neste trabalho	500	$CDCl_3$	67,20 (C-2), 50,20 C-4,6) e 12,49 (C-5)
Bien et alli ^[3]	100	H_2O	56,8 (C-2), 46,6 (C-4,6) e 7,9 (C-5)
trans-DTSO₂			
RMN 1H			
neste trabalho	500	$CDCl_3$	4,06 (2H, s), 3,17 (2H, m), 3,02 (2H, m), 2,67 (2H, m)
Bien et alli ^[3]	60	DTFA	4,78 (2H, s), 3,50 (4H, m), 2,90 (2H, m)
Aggarwal et alli ^[8]	270	$(CD_3)_2SO$	4,39 (2H, s), 3,02 (2H, d), 2,95 (2H, d)
Aggarwal et alli ^[9]	270	$CDCl_3$	4,15 (2H, s), 3,18 (2H, dt), 3,0 (2H, dt), 2,7 (2H, tt)
Aggarwal et alli ^[4, 9]	270	$(CD_3)_2SO$	4,35 (2H, s), 3,21 (2H, ddd), 2,96 (2H, ddd), 2,38 (2H, tt)
RMN ^{13}C			
Neste trabalho	500	$CDCl_3$	63,51 (C-2), 48,76 (C-4,6) e 14,91 (C-5)
Bien et alli ^[3]	100	H_2O	61,7 (C-2), 48,3 (C-4,6) e 16,6 (C-5)
Aggarwal et alli ^[9]	68	$CDCl_3$	63,5 (C-2), 48,8 (C-4,6) e 14,9 (C-5)
Aggarwal et alli ^[4, 9]	68	DMSO	61,6 (C-2), 47,5 (C-4,6) e 14,9 (C-5)

Ao analisar os sinais dos espectros de RMN de ^1H do DTSO representado na Figura V.3 com a respectivas integrações foi possível verificar e atribuir os mesmos aos oito átomos de hidrogênio do composto:

H_{eq} C-2: duplo dubleto a 4,02 ppm, $J = 12,7; 2,7$ Hz

H_{ax} C-2: dubleto a 3,66 ppm, $J = 12,7$ Hz;

H_{eq} C-6: multipeto a 3,34 ppm;

H_{ax} C-6, H_{eq} e H_{ax} C-4 e H C-5: multipeto a 2,59 ppm;

H C-5: multipeto a 2,22 ppm.

O mesmo foi possível ao espectro de RMN de ^{13}C : 52,92 ppm (C-2), 50,48 ppm (C-6), 28,33 (C-4) e 27,15 ppm (C-5)

Figura V.3: Espectro de RMN de ^1H do DTSO em CDCl_3 medido em 300 MHz.

O átomo de oxigênio ligado ao enxofre no ligante DTSO pode estar ligado de duas maneiras diferentes, o que resulta em dois isômeros conformacionais (Figura V.4). Ao observar as estruturas, verifica-se que os prótons do C-2 são relativamente isolados pelos átomos de enxofre do acoplamento com os outros prótons.

Segundo Khan et alli ^[5] as diferenças no deslocamento químico e na constante de acoplamento entre os átomos de H geminais possibilitam a atribuição dos isômeros configuracionais. Os autores, estudando o equilíbrio dos isômeros axial e equatorial pelos espectros de RMN ¹H em função da temperatura, observaram a coexistência dos isômeros conformacionais equatorial e axial na razão de 84/16 a -81°C ; o mesmo não foi observado à temperatura ambiente, na qual constatou-se a existência exclusiva do isômero equatorial.

À semelhaça de Khan et alli ^[5], observou-se no espectro de RMN de ¹H dois sinais separados para os prótons 2- H_{eq} e 2- H_{ax} . O primeiro sinal a 4,02 ppm (2- H_{eq}) apresentou-se duplo dubleto com $J = 12,7$ e $2,7$ Hz. O segundo sinal a 3,66 ppm (2- H_{ax}) apresentou-se como dubleto ($J = 12,7$ Hz). Os autores atribuíram a conformação S=O equatorial ao isômero em cujo espectro de RMN de ¹H a diferença $\Delta\delta$ entre H_{eq} e H_{ax} fosse 0,36 ppm. No nosso caso, o valor de $\Delta\delta$ foi também de 0,36 ppm.

A constante de acoplamento geminal entre H_{eq} e H_{ax} para aqueles autores é de 12,6 Hz; no nosso caso o valor obtido foi de 12,7 Hz. Caso se tratasse do isômero S=O axial, segundo Khan et alli ^[5], deveria ter sido observado um $\Delta\delta = 0,26$ e $J_{\text{gem}} = 13,7$ Hz.

Os resultados de RMN para o ligante DTSO indicaram de se tratar do isômero equatorial.

Figura V.4: Isômeros conformacionais axial e equatorial do ligante DTSO.

Os isômeros cis-DTSO₂ e trans-DTSO₂ foram também distinguidos pelos estudos de RMN. O espectro de RMN de ¹H dos ligante cis é apresentado na Figura V.5. Na interpretação, os sinais atribuídos foram:

H_{eq} C-2: duplo triplete a 4,54 ppm, J = 11,5; 1,9 Hz;

H_{ax} C-2: dubleto a 3,84 ppm, J = 11,5 Hz;

H C-4, H C-6: multiplete a 3,39 ppm;

H C-4, H C-6: duplo triplete a 2,87 ppm, J = 12,7; 2,8 Hz;

H C-5: multiplete a 2,69 ppm;

H C-5: multiplete a 2,31 ppm.

Aos sinais do espectro de RMN de ¹³C do composto cis atribui-se: 67,20 ppm (C-2); 50,20 ppm (C-4 e C-6) e 12,49 ppm (C-5).

Figura V.5: Espectro de RMN de ¹H do cis-DTSO₂ em CDCl₃ medido em 500 MHz .

O espectro de RMN de ^1H do ligante trans é apresentado na Figura V.6, cujos sinais atribuídos foram:

2 H equivalentes C-2: singleto a 4,06 ppm;

H_{eq} C-4 e H_{ax} C-6: multipeto a 3,17 ppm;

H_{ax} C-4 e H_{eq} C-6: multipeto a 3,02 ppm;

2 H C-5: multipeto a 2,67 ppm;

Aos sinais do espectro de RMN de ^{13}C do composto trans atribui-se: 63,51 ppm (C-2); 48,76 ppm (C-4 e C-6) e 14,91 ppm (C-5).

Figura V.6: Espectro de RMN de ^1H do trans-DTSO₂ em CDCl_3 medido em 500 MHz.

Análogo ao ligante DTSO, o ligante cis-DTSO₂ também apresenta os isômeros conformacionais, representados na Figura V.7.

Figura V.7: Isômeros conformacionais axial e equatorial do ligante cis-DTSO₂.

Khan et alli ^[5] também estudaram os espectros de RMN de ¹H do composto cis-DTSO₂ em função da temperatura. Os autores não verificaram nenhuma alteração nos espectros que evidenciasse a presença de mais de um isômero conformacional, mas foram favorável à forma diequatorial, devido à grande repulsão dipolo-dipolo esperada na forma diaxial.

V.6. Difração de raios-X (método do monocristal)

Bien et alli ^[3] apresentaram as estruturas dos isômeros cis e trans-DTSO₂ (Figuras V.8 e V.9) obtidas por raios-X do monocristal. Os parâmetros cristalinos são apresentados na Tabela V.4. A estrutura do isômero cis revela a conformação diaxial com distorção do anel.

A conformação diaxial gera uma repulsão entre os grupos S=O, ocasionando um alongamento na distância entre S(1) a S(3) igual a 3,140 Å quando comparado a 3,005 Å do isômero trans. Verifica-se também que o ângulo S(1)-C(2)-S(3) de 120,2° no isômero cis é mais aberto que no isômero trans, que apresenta o ângulo de 113,0°.

Os autores ^[3] relatam que seria um erro decidir qual a conformação preferencial do cis-DTSO₂ em solução simplesmente pela comparação com a conformação na forma cristalina; no entanto, seria teoricamente possível em estudos de RMN de ¹H e ¹³C a

baixa temperatura. Os autores não chegaram a fazer esse estudo, enquanto que Khan et alli o fizeram e não observaram nenhuma evidência que indicasse a presença de mais de um isômero.

Não foi encontrado na literatura algum trabalho que descrevesse a estrutura do ligante DTSO resolvida por difração de raios-X. Para completar os estudos das estruturas dos três ligantes, determinou-se então a estrutura do ligante DTSO por difração de raios-X (método do monocristal).

Na determinação da estrutura, refinamento e obtenção da figura, utilizaram-se os seguintes programas computacionais: SHELXL-86^[10] para a determinação da estrutura através do método de Patterson^[11]; SHELXL-97^[12] para o refinamento e ZORTEP^[13] para gerar a figura.

A estrutura do ligante DTSO é apresentada na Figura VI.10 e os parâmetros cristalinos são apresentados na Tabela V.4. O sistema cristalino é monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$.

Observa-se na estrutura do ligante DTSO a conformação equatorial, o mesmo foi observado nos resultados de RMN, mas deve-se ressaltar que os resultados de raios-X são para o ligante no estado cristalino, enquanto que os resultados de RMN se referem ao ligante em solução.

No presente trabalho com os estudos de raios-X do monocristal dos compostos de adição que serão abordados no capítulo VI, obteve-se o complexo de lantanídeo com o ligante cis-DTSo₂ na conformação diaxial, semelhante à estrutura de Bien et alli^[3]. Devemos ressaltar que no complexo os átomos de oxigênio estão direcionados para o íon lantanídeo central.

Figura V.8: Perspectiva do ligante cis-DTSO₂.^[3]

Figura V.9: Perspectiva do ligante trans-DTSO₂.^[3]

Figura V.10: Perspectiva do ligante DTSO.

Tabela V.4: Parâmetros Cristalinos dos ligantes.

Parâmetros	cis-DT ₂ SO ₂ ^[2]	trans-DT ₂ SO ₂ ^[2]	DTSO
fórmula empírica	C ₄ H ₈ S ₂ O ₂	C ₄ H ₈ S ₂ O ₂	C ₄ H ₈ S ₂ O
massa molecular	152,2	152,2	136,2
temperatura (K)	293	293	293
radiação, λ (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
sistema cristalino	triclinico	monoclínico	monoclínico
grupo espacial	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
constantes da cela			
a (Å)	9,861(3)	9,822(3)	5,558(1)
b (Å)	6,650(2)	8,399(3)	19,844(3)
c (Å)	4,790(2)	8,007(3)	5,579(1)
α (°)	91,16(5)		
β (°)	89,99(5)	97,46(5)	90,47(1)
γ (°)	91,91(5)		
volume (Å ³)	313,9	313,9	615,3
moléculas por cela, Z	2	4	4
densidade calculada (g cm ⁻³)	1,611	1,547	1,471
F(000)	160	320	288
número de reflexões medidas	1097	1318	1208
número de reflexões únicas	1072	1112	1096
h _{min} , h _{max}	-11, 11	-11, 11	-6, 0
k _{min} , k _{max}	-7, 7	0, 9	-23, 0
l _{min} , l _{max}	0, 5	0, 9	-6, 6

V.7. Análise térmica

As curvas TG/DTG e DSC para os três ligantes são representadas na Figura V.11 e na Tabela V.5 são apresentados os valores das temperaturas e energia envolvidas.

As curvas TG/DTG evidenciaram que a perda de massa é total para os três ligantes, sendo que para o cis-DTSO₂ é muito mais acentuada, ou seja, ocorre num intervalo de temperatura bem menor quando comparado aos outros dois.

A diferença de estabilidade térmica é evidenciada comparando-se nas curvas TG as temperaturas iniciais e finais da decomposição: 85 e 196°C; 140 e 320°C; 154 e 275°C e as temperaturas correspondentes dos picos nas curvas DTG: 185; 233; 247°C para os ligantes DTSO, cis-DTSO₂ e trans-DTSO₂, respectivamente.

As curvas DSC indicaram que os ligantes DTSO e trans-DTSO₂ fundem-se e em seguida sofrem decomposição térmica, no caso do cis-DTSO₂, a fusão e decomposição ocorrem simultaneamente.

Observa-se para o cis-DTSO₂ que os eventos foram mais pronunciados, correspondendo aos picos consecutivos endotérmico (232°C) e exotérmico (241°C) observados nas curvas DSC e concordaram com o evento da perda de massa observado nas curvas TG/DTG. Para os outros dois ligantes, o processo de fusão iniciou-se a uma temperatura inferior àquela do início da perda de massa nas curvas TG/DTG, correspondendo às temperaturas dos picos 90 e 166°C nas curvas DSC para o DTSO e trans-DTSO₂, respectivamente. Após a fusão os eventos térmicos são endotérmicos para o DTSO e exotérmicos para o trans-DTSO₂.

Ao analisar o comportamento da curva TG do ligante DTSO, sugere-se que o composto sofre evaporação simultânea à fusão, devido ao perfil característico dessa curva. Para verificar a sublimação do composto realizou-se um simples teste, o qual consiste em aquecer pequena quantidade do composto em um erlenmeyer contendo na saída um funil de haste longa invertido. O teste confirmou a evaporação logo após a fusão, obtendo o composto cristalizado na haste mais fria do funil.

Os valores de ponto de fusão dos três ligantes obtidos na análise DSC concordam com os medidos em capilares, e estão bastante próximos aos valores da literatura, com exceção do ligante trans-DTSO₂ em que se obteve resultados um pouco abaixo.

Tabela V.5: Temperaturas e energias medidas nas curvas TG/DTG e DSC dos ligantes

TG/DTG			
ligantes	decomposição		
	T _i (°C)	T _f (°C)	pico (°C)
DTSO	85	197	185
cis-DTSO ₂	140	319	233
trans-DTSO ₂	154	275	247

DSC							
ligantes	fusão			decomposição			
	pico (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	PF (°C)	pico (°C)	pico (°C)	pico (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
DTSO	90	20,45	86	198	205	241	+ 69,57
cis-DTSO ₂	232	2,62	229	241			- 29,53
trans-DTSO ₂	166	25,19	158	225	247	282	+ 1,01 - 17,15

A diferença de estabilidade térmica entre os ligantes fica mais nítida quando se observa as Figuras V.12 e V.13 que apresentam as curvas TG e DSC, respectivamente, dos ligantes. Os dados termoanalíticos indicaram a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica: DTSO, trans-DTSO₂ e cis-DTSO₂.

Figura V.11: Curvas TG/DTG e DSC dos ligantes DTSO, cis-DTSO₂ e trans-DTSO₂.

Figura V.12: Curvas TG dos ligantes DTSO, cis-DTSO₂ e trans-DTSO₂.

Figura V.13: Curvas DSC dos ligantes DTSO, cis-DTSO₂ e trans-DTSO₂.

IV.8. Referências bibliográficas

- [1] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. and MORRIL, T. C., **Spectrometric Indentification of Organic Compounds**, Wiley, New York (1991).
- [2] CARLSON, R. M. and HELQUIST, P. M., **J. Org. Chem.**, 33 (1968) 2596.
- [3] BIEN, S., CELEBI, S. K. and KAPON, M., **J. Chem. Soc. Perkin Trans.**, 2 (1990) 1987.
- [4] AGGARWAL, V. K., DAVIES, I. W., FRANKLIN, R. J., MADDOCK, J., MAHON, M. F. and MOLLOY, K. C., **J. Chem. Soc. Perkin Trans.**, 1 (1991) 662.
- [5] KHAN, S. A., LAMBERT, J. B., HERNANDEZ, O. and CAREY, F. A., **J. Am. Chem. Soc.**, 97:6 (1975) 1468.
- [6] GIL, V. M. S. e GERALDES, C. F. G. C., **Ressonância Magnética Nuclear - Fundamentos, Métodos e Aplicações**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1987).
- [7] GÜNTHER, N., **NMR Spectroscopy**, Wiley, New York (1987).
- [8] AGGARWAL, V. K., DAVIES, I. W., FRANKLIN, R., MADDOCK, J., MAHON, M. F. and MOLLOY, K. C., **J. Chem. Soc. Perkin Trans.**, 1 (1994) 2363.
- [9] AGGARWAL, V. K., ESQUIVEL-ZAMORA, B., EVANS, G. R. and JONES, E., **J. Org. Chem.**, 63 (1998) 7306.
- [10] SHELDRIK, G. M., **SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures**, University Gottingen, Germany (1990).
- [11] PATTERSON, A. L., **Phys. Rev.**, 46 (1943) 372.
- [12] SHELDRIK, G. M., **SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structure**, University Gottingen, Germany (1993-7).
- [13] ZORTEP, L. Z., **An Interactive Molecular Graphics Program.**, University of Heidelberg, Germany (1995).

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E DISCUSSÕES

COMPOSTOS DE ADIÇÃO

	página
VI.1. Análise elementar	99
VI.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	102
VI.3. Medidas de intervalo de fusão	113
VI.4. Testes de solubilidade	113
VI.5. Difração de raios-X (método do pó)	114
VI.6. Condutância eletrolítica molar	129
VI.7. Espectroscopia de absorção na região do visível para o Nd	131
VI.8. Luminescência	136
VI.9. Difração de raios-X (método do monocristal)	152
VI.10. Análise térmica	177
VI.11. Referências bibliográficas	207

VI.1. Análise elementar

Os teores percentuais de lantanídeos, carbono, hidrogênio e nitrogênio nos compostos de adição de picratos de lantanídeos hidratados com os ligantes DTSO, cis-DT₂SO e trans-DT₂SO são apresentados nas Tabelas VI.1 a VI.3. Os valores experimentais estão relativamente próximos aos calculados.

Com os resultados obtidos pode-se sugerir a relação de 1 : 3 de picratos de lantanídeos e o ligante DTSO, apresentando-se a seguinte estequiometria:

Tabela VI.1: Composição percentual calculada e experimental de Ln, C, H e N nos compostos $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 3\text{DTSO}$.

Composto	% Ln		% C		% H		% N	
Ln	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
La	11,27	11,30	29,25	29,44	2,45	2,66	10,23	10,49
Ce	11,36	11,39	29,25	29,51	2,45	2,49	10,22	10,33
Pr	11,42	11,50	29,20	29,64	2,45	2,63	10,22	10,49
Nd	11,66	11,69	29,12	29,43	2,44	2,46	10,19	10,17
Sm	12,09	12,12	28,98	29,27	2,43	2,44	10,14	10,11
Eu	12,21	12,31	28,94	29,00	2,43	2,46	10,13	10,11
Gd	12,60	12,72	28,82	29,19	2,42	2,66	10,08	10,10
Tb	12,69	12,73	28,78	29,11	2,42	2,58	10,07	10,23
Dy	12,94	13,10	28,70	29,11	2,41	2,64	10,04	10,17
Ho	13,10	13,20	28,63	28,73	2,40	2,62	10,01	9,83
Er	13,27	13,33	28,59	28,92	2,40	2,51	10,00	9,84
Tm	13,39	13,40	28,55	28,74	2,40	2,37	9,99	9,16
Yb	13,67	13,72	28,46	28,63	2,39	2,53	9,96	9,98
Lu	13,80	13,86	28,42	28,65	2,38	2,40	9,94	9,97
Y	7,52	7,68	30,49	30,74	2,56	2,84	10,67	10,60

Para os compostos com o ligante *cis*-DTSO₂, pode-se sugerir a relação de 1 : 4 de picratos de lantanídeos e ligante e duas moléculas de H₂O de hidratação para os compostos de Pr(III) – Lu(III) e Y(III), apresentando a seguinte estequiometria:

Para os compostos de La(III) e Ce(III), sugere-se a relação de 1 : 3 de picratos de lantanídeos e ligante, apresentando a seguinte estequiometria:

Tabela VI.2: Composição percentual calculada e experimental de Ln, C, H e N nos compostos de picratos de lantanídeos e o ligante *cis*-DTSO₂.

Composto	% Ln		% C		% H		% N	
Ln	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
La	10,85	10,92	28,15	28,08	2,36	2,36	9,84	9,79
Ce	10,94	11,04	28,12	28,00	2,36	2,44	9,84	9,55
Pr	9,59	9,70	27,78	28,03	2,88	2,72	8,58	8,75
Nd	9,79	9,86	27,71	27,76	2,87	2,92	8,55	8,42
Sm	10,16	10,28	27,60	27,66	2,86	2,97	8,52	8,44
Eu	10,26	10,38	27,57	27,61	2,86	2,89	8,51	8,61
Gd	10,58	10,65	27,47	27,38	2,85	2,69	8,48	8,49
Tb	10,68	10,76	27,44	27,39	2,84	2,61	8,47	8,63
Dy	10,89	10,92	27,38	27,34	2,84	2,78	8,45	8,56
Ho	11,04	11,16	27,33	27,30	2,83	2,79	8,44	8,37
Er	11,18	11,25	27,29	27,22	2,83	2,89	8,42	8,68
Tm	11,28	11,12	27,26	27,14	2,83	2,84	8,41	8,75
Yb	11,52	11,65	27,18	27,26	2,82	2,80	8,39	8,48
Lu	11,63	11,82	27,15	27,06	2,81	2,78	8,38	8,60
Y	6,27	6,54	28,80	28,66	2,99	2,79	8,89	8,93

Analisando os dados da série trans-DTSO₂, pode-se sugerir a relação de 1 : 2, de picratos de lantanídeos e ligante, apresentando a seguinte estequiometria:

Tabela VI.3: Composição percentual calculada e experimental de Ln, C, H e N nos compostos Ln(pic)₃ · 2 trans-DTSO₂.

composto	% Ln		% C		% H		% N	
Ln	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
La	12,32	12,23	27,69	27,80	1,97	1,97	11,18	10,98
Ce	12,41	12,35	27,66	27,79	1,96	2,02	11,17	11,01
Pr	12,47	12,42	27,64	27,88	1,96	2,01	11,16	10,99
Nd	12,73	12,57	27,56	27,76	1,96	2,00	11,13	11,09
Sm	13,20	13,08	27,41	27,55	1,95	1,98	11,07	10,94
Eu	13,32	13,26	27,38	27,50	1,94	1,98	11,05	10,97
Gd	13,72	13,62	27,25	27,32	1,93	1,96	11,00	10,95
Tb	13,85	13,73	27,21	27,38	1,93	1,95	10,98	10,94
Dy	14,11	13,92	27,13	27,24	1,93	1,92	10,95	10,90
Ho	14,29	14,23	27,07	27,16	1,92	1,92	10,93	10,96
Er	14,47	14,41	27,01	27,18	1,92	1,91	10,90	10,79
Tm	14,59	14,39	26,97	27,09	1,92	1,97	10,89	10,77
Yb	14,89	14,83	26,88	26,96	1,91	1,94	10,85	10,73
Lu	15,06	15,06	26,83	26,95	1,91	1,97	10,83	10,79
Y	8,25	8,11	28,98	29,12	2,06	2,02	11,70	11,69

VI.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Avaliando as alterações nas frequências de absorção, tais como deslocamento, alargamento e/ou desdobramento, dos espectros de absorção de infravermelho do ácido pícrico, dos picratos de lantanídeos e dos ligantes, quando comparados àqueles dos compostos de coordenação, é possível obter informações qualitativas a respeito da formação do composto desejado.

São apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos da série DTSO nas Figuras VI.1 a VI.4, da série cis-DT₂SO nas Figuras VI.5 a VI.8 e da série trans-DT₂SO nas Figuras VI.9 a VI.12.

Estudos do espectro de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico, relacionados às bandas de estiramentos ν_s NO₂ e ν_{as} NO₂, quando comparados aos espectros dos compostos de coordenação, podem fornecer informações a respeito da interação do íon picrato com os Ln(III).

As Tabelas VI.4 a VI.6 apresentam as frequências dos principais estiramentos observados nos espectros obtidos para os compostos de adição das séries DTSO, cis-DT₂SO e trans-DT₂SO, respectivamente.

Ao comparar os espectros dos compostos da série DTSO com o ligante livre, pode-se verificar um deslocamento na banda do ν SO para região de menor frequência, sugerindo que os íons Ln(III) estão coordenados ao ligante pelo oxigênio do grupo SO.

Table VI.4: Frequências observadas dos principais estiramentos nos espectros de infravermelho dos compostos da série DTSO.

Compostos	$\nu_{as} \text{ NO}_2$	$\nu_s \text{ NO}_2$	$\nu \text{ SO}$	$\nu \text{ CO}$	$\nu \text{ CN}$	$\nu \text{ CC}$	$\delta \text{ NO}_2$
DTSO			1049 vs 1012 vs				
Ác. pícrico	1556 w 1535 vs	1344 vs 1314 s		1269 s	920 s	1610 vs	784 s
La	1570 s 1538s	1365 m 1333 vs	1014 m 986 vs	1273 vs	919 s	1613 vs	789 s
Ce	1571 s 1538 s	1364 m 1333 vs	1014 s 985 vs	1274 vs	920 s	1613 vs	789 s
Pr	1570 s 1538 s	1365 m 1333 vs	1014 m 986 vs	1274 s	919 s	1613 s	789 s
Nd	1575 s 1541 vs	1364 m 1327 vs	1019 m 987 vs	1275 s	920 s	1613 s	789 s
Sm	1575 s 1542 vs	1364 m 1327 vs	1018 w 989 vs	1276 s	920 s	1612 s	788 s
Eu	1574 s 1541 vs	1363 m 1325 vs	1023 s 985 vs	1276 vs	920 s	1613 vs	788 s
Gd	1567 s 1538 m	1365 m 1333 vs	1017 m 984 s	1277 s	920 s	1613 s 1630 m	788 s
Tb	1571 s 1538 m	1364 m 1332 vs	1017 m 984 vs	1277 s	920 s	1626 w 1613 s	788 s
Dy	1574 s 1541 vs	1361 m 1328 vs	1034 s 986 vs	1276 s	920 s	1614 s	788 s
Ho	1574 m 1542 vs	1362 w 1329 s	1019 w 985 vs	1278 s	921 s	1614 s	788 s
Er	1574 s 1547 vs	1363 w 1331 vs	1019 w 986 vs	1276 s	919 s	1645 m 1615 s	788 s
Tm	1574 m 1546 vs	1362 w 1330 vs	1019 w 986 vs	1277 s	919 s	1641 w 1614 s	789 s
Yb	1574 m 1545 vs	1362 w 1330 vs	1019 w 986 vs	1277 s	919 s		788 s
Lu	1576 s 1543 vs	1362 w 1329 vs	1019 w 985 vs	1278 s	921 s	1614 s	788 s
Y	1571 w 1551 vs	1363 w 1334 vs	1019 w 990 vs	1275 s	917 s	1648 s s 1618	789 s
Intensidades das bandas:			vs: muito forte	s: forte	m: médio	w: fraco

Figura VI.1: Espectros de absorção na região do infravermelho dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ de La(III), Ce(III), Pr(III) e Nd(III).

Figura VI.2: Espectros de absorção na região do infravermelho dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ de Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III).

Figura VI.3: Espectros de absorção na região do infravermelho dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ de Dy(III), Ho(III), Er(III) e Tm(III).

Figura VI.4: Espectros de absorção na região do infravermelho dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ de Yb(III), Lu(III) e Y(III).

Figura VI.5: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série cis-DTSO₂ de La(III), Ce(III), Pr(III) e Nd(III).

Figura VI.6: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série cis-DTSO₂ de Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III).

Figura VI.7: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série cis-DTSO₂ de Dy(III), Ho(III), Er(III) e Tm(III).

Figura VI.8: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série cis-DTSO₂ de Yb(III), Lu(III) e Y(III).

[illegible]

Figura VI.9: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série trans-DTSO₂ de La(III), Ce(III), Pr(III) e Nd(III).

Figura VI.10: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série trans-DTSO₂ de Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III).

Figura VI.11: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série trans-DTSO₂ de Dy(III), Ho(III), Er(III) e Tm(III).

Figura VI.12: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos da série trans-DTSO₂ de Yb(III), Lu(III) e Y(III).

Analisando os espectros de infravermelho dos compostos de lantanídeos para cada série isoladamente, verifica-se que estes são bastante semelhantes, o que indica a possibilidade de isomorfismo entre eles. Estudos de raios-X do pó são apropriados para verificação do isomorfismo nas séries estudadas.

Ao observar os espectros dos compostos das séries DTSO e trans-DTSO₂, pode-se verificar um deslocamento nas bandas do ν_{as} NO₂, ν_s NO₂ e ν CO do ácido pícrico para regiões de maiores frequências nos espectros dos compostos, sugerindo que os picratos se coordenam aos íons Ln(III) de maneira bidentada. Já não se observa o mesmo comportamento aos compostos da série cis-DTSO₂, sugerindo um modo diferente de interação.

Por exemplo o valor do ν_{as} NO₂ para o ácido pícrico 1556 cm⁻¹ apresenta-se deslocado para maiores frequências para os compostos de Ho: 1576, 1574 e 1577 cm⁻¹ para picrato, DTSO e trans-DTSO₂ respectivamente, e praticamente não se altera (1559 cm⁻¹) para o composto de Ho da série cis-DTSO₂. Comportamento semelhante verifica-se ao analisarmos os valores do ν CO.

Essas observações não são uniformes, o que dificulta a atribuição dos modos de coordenação dos ânions picratos, sendo possível somente uma sugestão. Em diversos trabalhos com compostos de adição de picratos de lantanídeos e ligantes sulfóxidos, nota-se que os autores somente apresentam sugestões de modos de coordenação, sendo já reportados três diferentes maneiras de interação: coordenado de modo monodentado ou bidentado e não coordenado associado por ligações de hidrogênio.^[1-12]

Somente com as análises de infravermelho não é possível comprovar o modo de coordenação dos ânions picratos. Já com estudos de raios-X do monocristal é possível verificar de que modo estes estariam coordenados.

VI.3. Medidas de intervalo de fusão

Os compostos da série DTSO fundem no intervalo de 180 a 190°C e depois sofrem decomposição. Para os compostos das séries cis e trans-DT₂SO₂, não é observada fusão distinta da decomposição. Os dois processos são simultâneos. Os compostos da série cis-DT₂SO₂ iniciam a decomposição a uma menor temperatura (ao redor de 150-160°C) que os da série trans-DT₂SO₂ (ao redor de 190-200°C).

Essas medidas em capilares são aproximadas, fornecendo informações iniciais importantes, que serão melhor estudadas na análise térmica.

VI.4. Testes de solubilidade

A solubilidade dos compostos de adição em etanol, metanol, acetonitrila, nitrometano, clorofórmio e acetona foram examinadas. Os compostos da série DT₂SO₂ são os mais solúveis; os da série cis-DT₂SO₂ pouco solúveis e os da série trans-DT₂SO₂ muito menos solúveis nos solventes considerados.

É interessante observar que houve uma inversão nas solubilidades dos isômeros cis e trans. O isômero trans-DT₂SO₂, não coordenado, era muito mais solúvel que o isômero cis-DT₂SO₂, e quando coordenados, observa-se o oposto na solubilidade dos compostos de adição com esses ligantes.

VI.5. Difração dos raios-X (método do pó)

VI.5.1. Série DTSO

Nas Figuras VI.13 a VI.16 são apresentados os difratogramas dos compostos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ e na Tabela VI.7, as distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas (I/I_0). Ao analisar os difratogramas verifica-se que todos os compostos de adição com o ligante DTSO são isomorfos.

Tabela VI.7: Principais picos dos difratogramas de raios-X da série isomorfa dos compostos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$.

La(III)		Ce(III)		Pr(III)		Nd(III)		Sm(III)	
I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)
12	14,72	-	-	15	14,62	15	14,42	17	14,52
-	-	-	-	24	10,72	25	10,62	-	-
42	10,22	62	10,20	44	10,15	48	10,04	54	10,04
64	9,36	69	9,36	76	9,38	82	9,28	95	9,28
14	8,77	-	-	-	-	-	-	-	-
18	8,35	24	8,34	21	8,37	21	8,27	26	8,29
17	7,81	19	7,80	19	7,80	20	7,71	24	7,71
27	7,30	31	7,28	33	7,28	35	7,21	38	7,22
34	6,82	43	6,81	38	6,82	37	6,77	40	6,78
13	5,92	-	-	-	-	17	5,85	-	-
17	5,73	21	5,71	21	5,70	22	5,66	28	5,65
20	5,50	21	5,49	20	5,50	21	5,45	26	5,45
16	5,25	19	5,24	20	5,24	20	5,21	-	-
41	4,98	47	4,96	39	4,97	40	4,94	-	-
-	-	-	-	40	4,88	43	4,86	53	4,86
27	4,74	29	4,74	30	4,74	32	4,71	37	4,71
23	4,62	26	4,61	24	4,62	25	4,60	33	4,59
30	4,52	38	4,52	37	4,51	36	4,48	43	4,48
20	4,39	46	4,38	20	4,38	23	4,35	-	-
36	4,28	50	4,21	44	4,22	41	4,20	46	4,21
23	4,03	27	4,02	25	4,02	24	4,00	32	3,98
44	3,92	47	3,91	51	3,91	51	3,89	55	3,88
100	3,82	100	3,81	100	3,81	100	3,79	100	3,79
29	3,71	31	3,70	33	3,70	33	3,68	42	3,67
32	3,58	38	3,58	39	3,58	41	3,56	49	3,56
36	3,45	38	3,45	37	3,46	-	-	-	-
26	3,23	32	3,23	-	-	32	3,22	45	3,21
27	3,20	31	3,20	33	3,20	33	3,19	42	3,18
27	3,09	29	3,08	27	3,04	30	3,04	42	3,04
33	2,99	36	2,98	36	2,97	37	2,96	49	2,95

Tabela VI.7: Continuação

Eu(III)		Gd(III)		Tb(III)		Dy(III)		Ho(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
17	14,62	21	14,52	18	14,48	18	14,57	13	14,57
26	10,75	31	10,67	29	10,64	27	10,64	24	10,67
47	10,11	57	10,06	56	10,04	55	10,04	52	10,09
72	9,40	87	9,36	95	9,34	90	9,31	98	9,38
24	8,39	30	8,34	27	8,35	27	8,34	20	8,37
24	7,77	30	7,75	26	7,72	27	7,71	18	7,75
37	7,28	47	7,26	44	7,24	44	7,24	39	7,25
38	6,84	47	6,82	44	6,81	44	6,81	39	6,83
-	-	29	6,42	24	6,40	26	6,38	15	6,40
25	5,91	32	5,88	25	5,88	-	-	16	5,90
28	5,67	33	5,67	29	5,65	31	5,65	20	5,67
54	4,90	60	4,88	60	4,88	58	4,87	54	4,88
35	4,74	42	4,73	36	4,72	38	4,71	27	4,73
43	4,50	49	4,50	44	4,49	44	4,49	37	4,50
31	4,37	38	4,36	32	4,35	-	-	22	4,36
55	4,22	62	4,21	56	4,20	58	4,20	48	4,20
45	4,12	51	4,11	47	4,10	49	4,10	-	-
38	4,03	45	4,02	40	4,01	43	4,00	29	4,01
57	3,90	64	3,89	58	3,88	58	3,88	50	3,88
100	3,80	100	3,79	100	3,79	100	3,79	100	3,79
46	3,69	50	3,68	46	3,67	49	3,67	35	3,67
52	3,58	58	3,58	55	3,57	54	3,57	41	3,57
51	3,32	-	-	54	3,31	55	3,30	42	3,30
52	3,20	59	3,20	54	3,20	55	3,20	41	3,20
48	3,11	56	3,11	48	3,11	51	3,11	35	3,11
46	3,04	53	3,04	48	3,04	52	3,04	36	3,04
56	2,95	61	2,95	55	2,95	57	2,95	41	2,95

Tabela VI.7: Continuação

Er(III)		Tm(III)		Yb(III)		Lu(III)		Y(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
10	14,57	10	14,52	9	14,38	10	14,57	9	14,48
23	10,64	24	10,64	22	10,59	24	10,67	-	-
51	10,06	51	10,04	52	10,01	53	10,04	35	10,06
100	9,36	100	9,34	100	9,30	99	9,36	59	9,34
19	8,37	18	8,35	14	8,32	17	8,35	11	8,35
18	7,73	18	7,71	16	7,70	17	7,71	9	7,73
36	7,25	38	7,23	34	7,21	39	7,24	20	7,24
36	6,83	47	6,82	34	6,80	36	6,83	23	6,81
14	6,40	13	6,40	11	6,37	13	6,39	7	6,40
17	5,89	16	5,88	13	5,87	15	5,89	-	-
20	5,65	18	5,65	16	5,64	17	5,65	9	5,65
50	4,88	50	4,87	44	4,86	49	4,87	29	4,87
26	4,72	-	-	20	4,70	21	4,70	13	4,72
32	4,49	30	4,50	24	4,48	28	4,51	25	4,50
20	4,35	-	-	16	4,35	16	4,36	13	4,36
42	4,20	41	4,20	40	4,20	42	4,20	30	4,19
-	-	34	4,10	-	-	31	4,10	-	-
27	4,01	27	4,01	22	4,00	26	4,00	17	4,01
-	-	-	-	35	3,87	-	-	31	3,87
96	3,78	89	3,79	84	3,78	86	3,79	71	3,79
32	3,67	31	3,67	24	3,67	28	3,67	18	3,67
38	3,57	36	3,57	31	3,56	35	3,57	20	3,56
39	3,30	38	3,30	33	3,30	35	3,30	22	3,30
38	3,20	36	3,20	30	3,19	33	3,20	25	3,20
32	3,11	29	3,10	25	3,10	26	3,10	17	3,11
35	3,04	32	3,04	28	3,04	29	3,04	21	3,04
38	2,95	35	2,95	30	2,94	30	2,95	23	2,95

Figura VI.13: Difratomogramas dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ de La(III), Ce(III), Pr(III) e Nd(III).

Figura VI.14: Difratomogramas dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ de Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III).

Figura VI.15: Difratomogramas dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ de Dy(III), Ho(III), Er(III) e Tm(III).

Figura VI.16: Difratomogramas dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ de Yb(III), Lu(III) e Y(III).

VI.5.2 Série cis-DTSO₂

Nas Figuras VI.17 a IV.20 são apresentados os difratogramas dos compostos de adição e na Tabela VI.8, as distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas (I/I₀).

Ao analisar os difratogramas verifica-se que os compostos de adição como o ligante cis-DTSO₂ são divididos em duas séries isomorfas; uma formada por La(III) e Ce(III) e outra por Nd(III) - Lu(III) e Y(III).

Tabela VI.8: Principais picos dos difratogramas de raios-X dos compostos da série cis-DTSO₂.

La(III)		Ce(III)		Nd(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
66	9,48	27	9,52	57	10,87
25	7,26	14	7,32	64	9,69
26	6,98	13	7,00	48	8,78
24	6,66	14	6,72	60	8,34
39	5,90	18	5,94	44	7,34
27	5,13	15	5,14	44	6,67
35	4,61	18	4,61	51	6,29
40	4,52	19	4,54	50	6,00
31	4,18	17	4,19	55	5,30
45	3,67	23	3,68	49	5,09
43	3,55	21	3,56	51	4,92
45	3,44	24	3,44	66	4,36
100	3,30	42	3,31	76	4,19
63	3,24	29	3,25	67	3,88
44	3,14	21	3,14	75	3,73
37	3,04	20	3,05	90	3,65
34	2,95	18	2,95	83	3,56
39	2,87	18	2,89	70	3,48
33	2,75	18	2,73	77	3,41
36	2,59	19	2,59	97	3,29
42	2,49	21	2,49	100	3,21
38	2,33	100	2,35	74	3,16

Tabela VI.8: Continuação.

Pr(III)		Sm(III)		Eu(III)		Gd(III)		Tb(III)		Dy(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
30	14,11	-	-	30	14,06	31	14,15	-	-	34	14,02
31	12,58	28	12,47	28	12,51	29	12,54	29	12,47	29	12,43
54	10,93	51	10,91	48	10,93	49	10,96	50	10,91	50	10,88
-	-	39	8,78	37	8,82	40	8,75	41	8,75	38	8,73
52	8,38	53	8,34	52	8,35	54	8,37	56	8,34	55	8,32
-	-	28	6,96	28	6,97	33	7,00	-	-	30	6,94
42	6,27	43	6,26	42	6,27	48	6,27	47	6,26	45	6,26
34	6,01	32	6,00	34	6,01	39	6,02	37	6,00	35	6,00
-	-	36	5,80	36	5,79	41	5,81	40	5,80	40	5,77
39	5,66	37	5,63	40	5,63	44	5,63	44	5,62	42	5,60
49	5,31	53	5,30	53	5,31	55	5,31	55	5,30	54	5,29
41	4,93	48	4,91	45	4,92	50	4,92	50	4,92	47	4,91
61	4,37	60	4,35	62	4,35	64	4,35	65	4,34	59	4,33
67	4,20	78	4,19	77	4,19	82	4,19	85	4,19	85	4,18
50	3,84	41	3,81	43	3,81	54	3,82	51	3,80	48	3,80
59	3,74	57	3,73	59	3,73	65	3,73	66	3,72	63	3,71
75	3,66	74	3,65	74	3,65	79	3,65	81	3,65	77	3,64
63	3,57	60	3,55	60	3,56	67	3,56	66	3,55	64	3,54
56	3,49	56	3,48	58	3,48	64	3,48	63	3,47	64	3,47
52	3,42	48	3,40	51	3,40	62	3,40	60	3,39	56	3,39
60	3,27	60	3,26	61	3,26	69	3,27	70	3,26	68	3,26
100	3,22	100	3,21	100	3,21	100	3,21	100	3,20	100	3,20
57	3,16	61	3,15	-	-	72	3,15	71	3,15	-	-
57	3,10	56	3,09	60	3,09	68	3,09	67	3,09	65	3,09
52	3,05	-	-	52	3,04	64	3,04	61	3,03	59	3,02
56	2,94	59	2,93	61	2,93	69	2,93	68	2,93	66	2,92
56	2,83	60	2,82	65	2,82	75	2,83	70	2,82	68	2,82
54	2,74	57	2,72	59	2,72	74	2,72	69	2,72	70	2,71
54	2,48	60	2,47	64	2,47	75	2,47	72	2,46	71	2,46
55	2,44	57	2,44	60	2,44	74	2,44	72	2,43	70	2,43
-	-	56	2,40	61	2,40	71	2,40	70	2,40	70	2,39
55	2,35	56	2,37	62	2,36	79	2,34	76	2,33	75	2,33

Tabela VI.8: Continuação.

Ho(III)		Er(III)		Tm(III)		Yb(III)		Lu(III)		Y(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
-	-	-	-	29	14,15	21	14,02	-	-	18	14,24
26	12,40	24	12,51	24	12,58	15	12,47	9	12,47	18	12,62
53	10,83	54	10,93	53	10,96	35	10,88	22	10,91	36	11,01
38	8,73	37	8,78	38	8,80	23	8,73	15	8,75	24	8,85
56	8,29	-	-	42	8,28	35	8,31	20	8,31	43	8,41
23	6,94	23	6,99	26	6,99	13	6,96	9	6,96	13	7,00
44	6,23	42	6,27	42	6,28	25	6,26	15	6,27	31	6,30
29	5,99	30	6,02	29	6,03	17	6,01	10	6,01	17	6,04
32	5,76	31	5,80	35	5,80	19	5,78	12	5,79	20	5,83
37	5,60	36	5,62	36	5,61	21	5,60	13	5,60	26	5,64
54	5,29	51	5,32	52	5,32	30	5,30	18	5,30	41	5,33
44	4,90	44	4,92	47	4,92	26	4,91	16	4,91	29	4,94
56	4,33	56	4,34	55	4,34	32	4,33	19	4,32	46	4,36
86	4,18	89	4,19	91	4,19	57	4,18	33	4,19	68	4,21
41	3,80	35	3,80	38	3,80	21	3,80	12	3,79	28	3,82
59	3,71	57	3,72	58	3,72	34	3,71	19	3,71	42	3,73
77	3,64	71	3,64	75	3,65	45	3,64	27	3,64	59	3,66
59	3,54	53	3,54	53	3,55	30	3,54	17	3,54	44	3,56
53	3,47	56	3,49	51	3,48	28	3,47	16	3,47	38	3,49
48	3,39	48	3,38	49	3,39	26	3,39	15	3,38	33	3,40
61	3,26	61	3,26	59	3,27	32	3,26	18	3,26	47	3,27
100	3,19	100	3,20	100	3,20	59	3,19	33	3,19	88	3,21
63	3,14	61	3,14	-	-	37	3,14	21	3,14	45	3,15
57	3,08	44	3,09	55	3,09	30	3,08	18	3,09	40	3,10
48	3,02	48	3,02	44	3,02	24	3,02	14	3,01	30	3,04
55	2,92	57	2,92	56	2,92	29	2,92	16	2,92	40	2,93
60	2,82	57	2,82	58	2,82	32	2,82	18	2,82	39	2,83
60	2,71	54	2,72	55	2,72	29	2,71	17	2,71	44	2,73
58	2,46	55	2,46	61	2,46	32	2,46	17	2,46	38	2,47
55	2,43	50	2,43	55	2,43	28	2,43	16	2,43	33	2,44
51	2,39	6	2,39	52	2,40	28	2,39	16	2,39	30	2,40
60	2,32	58	2,33	60	2,33	100	2,35	100	2,35	100	2,37

Figura VI.17: Difratoigramas dos compostos da série cis-DTSO₂ de La(III), Ce(III) e Nd(III).

Figura VI.18: Difratoigramas dos compostos da série cis-DTSO₂ de Pr(III), Sm(III), Eu(III) e Gd(III).

Figura VI.19: Difrátogramas dos compostos da série cis-DTSO₂ de Tb(III), Dy(III), Ho(III) e Er(III).

Figura VI.20: Difrátogramas dos compostos da série cis-DTSO₂ de Tm(III), Yb(III), Lu(III) e Y(III).

VI.5.3. Série trans-DTSO₂

Nas Figuras VI.21 a VI.24 são apresentados os difratogramas dos compostos de adição com ligante trans-DTSO₂ e na Tabela VI.9 as distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas (I/I₀). Ao analisar os difratogramas verifica-se que todos os compostos de adição dessa série são isomorfos.

Tabela VI.9: Principais picos dos difratogramas de raios-X da série isomorfa dos compostos Ln(pic)₃ · 2 trans-DTSO₂.

La(III)		Ce(III)		Pr(III)		Nd(III)		Sm(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
12	14,11	131	14,11	28	14,15	28	14,11	28	14,11
61	12,03	61	12,00	54	12,03	55	11,94	52	11,97
42	10,15	93	10,20	77	10,25	80	10,20	75	10,25
64	8,38	60	8,37	54	8,37	53	8,32	60	8,31
14	7,96	14	7,99	62	8,02	64	7,99	-	-
18	7,53	70	7,53	55	7,53	51	7,49	53	7,48
17	7,10	50	7,11	49	7,11	50	7,09	51	7,10
27	6,04	36	6,03	34	6,04	34	6,00	41	6,00
47	5,18	48	5,17	49	5,18	49	5,15	55	5,15
57	4,95	57	4,95	-	-	57	4,94	60	4,95
48	4,80	50	4,79	50	4,79	50	4,78	55	4,77
54	4,49	59	4,48	55	4,49	53	4,46	58	4,46
60	4,28	63	4,28	59	4,28	58	4,27	61	4,27
64	4,16	60	4,15	52	4,15	52	4,13	59	4,10
40	4,00	47	4,01	49	4,02	46	4,01	-	-
58	3,90	60	3,89	57	3,89	55	3,87	65	3,85
77	3,80	77	3,80	70	3,76	62	3,80	89	3,74
93	3,65	100	3,65	100	3,66	96	3,64	100	3,64
100	3,50	98	3,50	84	3,52	79	3,52	88	3,53
40	3,40	45	3,40	48	3,40	50	3,39	57	3,39
42	3,30	46	3,28	-	-	-	-	65	3,26
84	3,21	82	3,21	74	3,21	68	3,20	72	3,18
48	3,10	54	3,11	58	3,12	56	3,11	67	3,12
58	3,03	60	3,02	62	3,01	59	3,01	67	3,00
48	2,94	50	2,94	51	2,93	52	2,93	63	2,93
59	2,85	64	2,85	63	2,86	64	2,85	77	2,85
45	2,75	49	2,74	53	2,74	54	2,74	70	2,74
49	2,67	60	2,67	62	2,68	59	2,67	68	2,67
51	2,62	52	2,61	58	2,63	54	2,61	67	2,60
64	2,54	64	2,54	65	2,53	63	2,52	76	2,51
76	2,35	68	2,35	69	2,35	100	2,36	83	2,35

Tabela VI.9: Continuação.

Eu(III)		Gd(III)		Tb(III)		Dy(III)		Ho(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
31	14,11	28	13,97	22	14,07	16	14,02	22	14,15
51	11,90	52	11,87	44	11,87	30	11,84	51	11,90
70	10,22	77	10,20	67	10,22	44	10,22	90	10,27
59	8,23	-	-	50	8,12	39	8,14	73	8,17
54	7,46	54	7,43	47	7,42	32	7,41	52	7,43
52	7,10	54	7,08	43	7,06	29	7,06	48	7,08
48	5,99	50	5,96	36	5,96	26	5,95	35	5,96
62	5,15	60	5,11	49	5,11	34	5,10	57	5,10
48	4,98	67	4,96	56	4,97	41	4,96	72	4,98
70	4,80	59	4,75	47	4,74	32	4,74	51	4,75
68	4,44	61	4,42	49	4,42	34	4,41	51	4,42
74	4,28	66	4,28	53	4,27	36	4,28	61	4,30
74	4,09	72	4,06	56	4,06	40	4,05	63	4,06
-	-	75	3,84	60	3,82	44	3,82	73	3,83
-	-	87	3,73	75	3,73	50	3,73	84	3,73
98	3,63	100	3,63	88	3,63	57	3,62	100	3,63
90	3,53	85	3,53	71	3,54	49	3,55	84	3,56
96	3,42	70	3,45	-	-	40	3,44	65	3,47
		67	3,37	52	3,36	36	3,37	49	3,37
90	3,21	80	3,21	66	3,21	44	3,20	65	3,20
89	3,09	-	-	62	3,08	44	3,07	67	3,07
88	2,99	78	2,98	60	2,97	40	2,96	56	2,95
86	2,93	79	2,92	58	2,92	41	2,92	-	-
94	2,84	88	2,84	70	2,83	49	2,83	75	2,83
89	2,73	82	2,73	66	2,74	42	2,73	-	-
91	2,68	83	2,68	64	2,68	44	2,68	60	2,68
92	2,63	87	2,64	60	2,64	48	2,63	68	2,63
91	2,53	84	2,55	64	2,55	46	2,55	64	2,55
100	2,35	99	2,35	100	2,36	100	2,36	79	2,36

Tabela VI.9: Continuação.

Er(III)		Tm(III)		Yb(III)		Lu(III)		Y(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
15	13,97	16	13,97	25	14,11	-	-	9	14,02
37	11,80	40	11,78	58	11,84	-	-	20	11,80
62	10,20	68	10,18	100	10,25	-	-	38	10,20
49	8,12	57	8,11	88	8,12	49	8,11	27	8,11
35	7,38	39	7,36	55	7,38	55	7,37	17	7,39
34	7,04	34	7,03	54	7,05	39	7,02	16	7,05
22	5,93	25	5,92	34	5,94	-	-	13	5,94
38	5,09	38	5,07	56	5,08	44	5,09	20	5,09
43	4,95	52	4,94	75	4,95	63	4,89	27	4,96
35	4,74	35	4,72	57	4,73	56	4,71	20	4,75
35	4,39	36	4,38	52	4,39	80	4,37	20	4,40
41	4,27	40	4,27	61	4,29	-	-	23	4,28
42	4,05	44	4,04	61	4,05	74	4,05	23	4,05
49	3,81	50	3,81	73	3,82	99	3,81	30	3,82
55	3,72	54	3,72	81	3,72	91	3,72	33	3,73
68	3,62	67	3,62	99	3,62	-	-	37	3,62
55	3,55	59	3,55	88	3,55	100	3,54	32	3,55
-	-	43	3,46	61	3,46	85	3,47	26	3,44
39	3,38	34	3,36	49	3,37	79	3,36	14	3,37
46	3,20	48	3,19	74	3,19	-	-	23	3,19
47	3,07	46	3,07	67	3,07	73	3,09	23	3,07
40	2,95	-	-	-	-	-	-	19	2,95
37	2,92	38	2,92	58	2,92	65	2,91	-	-
50	2,83	50	2,82	73	2,82	76	2,81	25	2,83
41	2,73	39	2,71	55	2,72	91	2,71	16	2,71
42	2,68	40	2,68	55	2,68	-	-	-	2,68
42	2,63	46	2,63	65	2,62	72	2,63	21	2,63
43	2,54	44	2,54	62	2,54	81	2,55	18	2,55
100	2,36	100	2,36	78	2,36	82	2,33	100	2,36

Figura VI.21: Difrátogramas dos compostos da série trans-DTSO₂ de La(III), Ce(III), Pr(III) e Nd(III).

Figura VI.22: Difrátogramas dos compostos da série trans-DTSO₂ de Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Tb(III).

Figura VI.23: Difratoigramas dos compostos da série trans-DTSO₂ de Dy(III), Ho(III), Er(III) e Tm(III).

Figura VI.24: Difratoigramas dos compostos da série trans-DTSO₂ de Yb(III), Lu(III) e Y(III).

VI.6. Condutância eletrolítica molar

Werner e Miolati^[13] realizaram um dos primeiros estudos de medidas de condutância em soluções aquosas de compostos de coordenação, para auxiliar na resolução de problemas estruturais desses compostos.

O uso da água como solvente nem sempre é adequado por causar problemas de hidrólise, solvólise e dificuldade na solubilização dos compostos. Os solventes mais utilizados são os não-aquosos^[14].

Na interpretação dos resultados das medidas de condutância sempre deve-se levar em consideração o solvente utilizado. Um solvente adequado para esse fim deve apresentar características tais como: baixa viscosidade, alta capacidade de solubilização, alta constante dielétrica, baixa capacidade doadora, baixa condutividade, fácil purificação e baixa toxicidade.^[14]

A baixa condutividade e alta constante dielétrica são propriedades de maior interesse. O nitrometano e a acetonitrila são os solventes mais utilizados e que se adequam a esses propósitos.

Na determinação das medidas de condutância foram utilizadas soluções de concentração $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos compostos em estudo.

A condutância molar (Λ_M) pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\Lambda_M = \left[\frac{1}{R_{sol}} - \frac{1}{R_{solv}} \right] \frac{1000 k_C}{C_M}$$

onde:

R_{sol} = resistência da solução;

R_{solv} = resistência do solvente;

k_c = constante da cela ($0,11597 \text{ cm}^{-1}$);

C_M = concentração molar.

Os valores de condutividade molar obtidos para os compostos da série DTSO em solução de acetonitrila e para os compostos das séries cis-DT₂SO₂ e trans-DT₂SO₂ em solução de nitrometano são apresentados na Tabela VI.10.

Tabela VI.10: Medidas de condutância eletrolítica molar Λ_M ($\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$) para os compostos das séries DTSO, cis-DTSO₂ e trans-DTSO₂.

Ln	DTSO (acetonitrila)	cis-DTSO ₂ (nitrometano)	trans-DTSO ₂ (nitrometano)
La	48,99	50,71	20,69
Ce	41,12	59,15	20,14
Pr	47,47	57,84	22,18
Nd	47,51	63,77	24,44
Sm	46,97	67,86	23,45
Eu	47,75	67,40	24,61
Gd	49,86	66,88	24,85
Tb	47,64	62,81	24,21
Dy	47,16	66,01	24,14
Ho	46,92	60,78	23,48
Er	48,45	60,26	21,68
Tm	49,57	63,63	23,49
Yb	45,96	63,01	25,36
Lu	47,65	61,88	24,56
Y	43,38	60,06	23,88

Geary^[14], baseado em diversos trabalhos, relacionou intervalos de valores de condutância esperados para cada tipo de eletrólito em soluções milimolares de diversos solventes. Quando se usa acetonitrila, para que um composto seja considerado não-eletrólito, deve apresentar valores de Λ_M abaixo de $120 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ e quando se usa nitrometano valores de Λ_M abaixo de $75 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Analisando-se os valores de condutância molar obtidos dos compostos estudados, verifica-se que os mesmos apresentam comportamentos de não-eletrólitos, sugerindo que os ânions picratos mantêm-se coordenados ao íon lantanídeo em solução no solvente considerado.

VI.7. Espectroscopia de absorção na região do visível para os compostos de neodímio

Os estudos espectroscópicos na região do visível são feitos em complexos de Nd com base nas transições $^2P_{1/2}, ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$.^[15,16]

As transições hipersensitivas $^2G_{7/2}, ^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ ocorrem na região de 560 a 610 nm e são bastante sensíveis ao ambiente químico quando comparadas com as transições f-f normais. Essas transições obedecem as regras de seleção ($\Delta J \leq 2$, $\Delta L \leq 2$, $\Delta S = 0$).^[16] As bandas correspondentes a essas transições são muito úteis, sendo influenciadas pela natureza dos ligantes e pelo ambiente de simetria ao redor do íon lantanídeo.

A transição $^2P_{1/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ não sofre desdobramento, independe do ambiente químico em se encontra e ocorre na região de energia mais alta, 428 a 435 nm. Nos compostos de adição em estudo não foi possível obter essa transição, já que o ânion picrato absorve fortemente nessa mesma região.

VI.5.1. Espectro no estado sólido à temperatura ambiente

Os espectros obtidos para os compostos de Nd(III) fornecem informações a respeito do grau de covalência da ligação metal-ligante. Para se medir o grau de covalência, utilizam-se os seguintes parâmetros: nefelauxético (β), de covalência ($b^{1/2}$) e de Sinha (δ).

Quanto maior for o valor de $b^{1/2}$, maior será o grau de covalência da ligação metal-ligante. Quando o parâmetro de Sinha (δ) apresentar valores acima de 1,5 indica que a ligação apresenta significativo caráter covalente e para valores abaixo de 1,5 indica baixo caráter covalente, isto é, a ligação metal-ligante apresenta-se com caráter iônico predominante.

Com base nas transições $^2G_{7/2}, ^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ dos espectros dos complexos de Nd(III) no estado sólido, à temperatura ambiente (Figura VI.25), foram calculados os valores de β , $b^{1/2}$ e δ .

➤ **Parâmetro nefelauxético (β)**

O efeito nefelauxético está relacionado com o deslocamento do centro de gravidade das linhas em direção a números de onda menores, com o grau de covalência numa ligação química e com a diminuição dos parâmetros de repulsão intereletrônica (parâmetros de Racah).

Segundo Caro e Derouet^[17], β pode ser determinado experimentalmente, conforme equação a seguir:

$$\beta = \frac{G^{2S+1}L_J(\text{complexo})}{G^{2S+1}L_J(\text{Nd}^{3+} : \text{LaF}_3)}$$

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

Para a transição ${}^2G_{7/2}, {}^4G_{5/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$, o baricentro da matriz de $\text{Nd}^{3+} : \text{LaF}_3$ (17329 cm^{-1}) é calculado pela média da posição dos baricentros das transições ${}^4G_{5/2}$ e ${}^2G_{7/2}$ em relação ao nível fundamental mais a energia de estabilização do campo cristalino. Para o complexo, utiliza-se a regra de Simpson.^[18]

Como o ânion picrato absorve fortemente na região de transição ${}^2P_{1/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$, não foi possível obter o baricentro desta transição. Para os cálculos dos parâmetros $b^{1/2}$ e δ foi utilizado somente o valor do parâmetro nefelauxético da transição ${}^2G_{7/2}, {}^4G_{5/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$.

➤ **Parâmetro de covalência**

Com o valor de β , calcula-se o parâmetro de covalência ($b^{1/2}$).^[19]

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

➤ **Parâmetro de Sinha (δ)**

Com o valor de β , calcula-se o parâmetro de Sinha (δ).^[20]

$$\delta = \left(\frac{1 - \beta}{\beta} \right) \cdot 100$$

Os valores β , $b^{1/2}$ e δ calculados para os compostos em estudo são apresentados na Tabela VI.11. Os valores desses parâmetros indicam que a ligação metal-ligante apresenta um baixo caráter covalente, sendo predominantemente iônica.

Figura VI.25: Espectros de absorção na região do visível para os compostos de Nd(III), sólido à temperatura ambiente.

VI.5.2. Espectro em solução à temperatura ambiente

As transições hipersensitivas ${}^2G_{7/2}$, ${}^4G_{5/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ geralmente são alteradas por mudanças no ambiente químico. A força do oscilador (medida de intensidade de absorções)^[21,22], quando calculada para essas transições, pode nos indicar se o solvente afeta o ambiente ao redor do íon central, evidenciando a existência de diferentes espécies em solução.

Experimentalmente a força do oscilador (P) pode ser calculada pela expressão:^[17]

$$P = 4,319 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int \varepsilon(\nu) d\nu$$

onde:

n = índice de refração

ν = energia de transição em número de onda

ε = coeficiente de absortividade molar

$$\int \varepsilon(\nu) d\nu = A$$

A = área sob a curva de absorção (regra de Simpson)

$$A = \varepsilon b c$$

b = caminho ótico

c = concentração molar da substância

$$\varepsilon(\nu) d\nu = A/(b c)$$

Com base nos espectros dos compostos de Nd em solução de acetonitrila apresentados na Figura VI.26, calculou-se a força do oscilador, cujos resultados são listados na Tabela VI.11.

Comparando-se os espectros no estado sólido e em solução, observa-se diferenças nos perfis das bandas, indicando que a presença do solvente altera o espectro do composto, perturbando ou até modificando a esfera de coordenação do íon lantanídeo.

Calculando-se a força do oscilador para o picrato de Nd ($10^6 P = 1,17$), verifica-se um menor valor quando comparado ao dos compostos de adição, principalmente para os ligantes cis-DTSO₂ e trans-DTSO₂, devido à coordenação do ligante, que perturba os estados de energia da configuração 4fⁿ ao redor do íon no complexo.

Tabela VI.11: Parâmetros e força de oscilador calculados para os compostos de Nd(III) no estado sólido e em solução de acetonitrila, à temperatura ambiente.

	Nd-pic	Nd-DTSO	Nd-cis	Nd-trans
${}^2G_{7/2}, {}^4G_{5/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$	17242 cm ⁻¹	17128 cm ⁻¹	17165 cm ⁻¹	17158 cm ⁻¹
Parâmetro nefelauxético β	0,995	0,988	0,991	0,990
Parâmetro de covalência $b^{1/2}$	0,050	0,077	0,067	0,071
Parâmetro de Sinha δ	0,50	1,21	0,91	1,01
Força do oscilador $P (10^6)$	1,17	1,28	15,6	45,3

Figura VI.26: Espectros de absorção na região do visível para os compostos de Nd(III) em solução de acetonitrila.

Na confecção das Figuras VI.25 e VI.26, os gráficos das intensidades de absorção não foram apresentados na mesma escala, em cada figura, para possibilitar melhor visualização e comparação dos perfis das curvas dos compostos. Foi observado um número de picos suficiente para sugerir uma simetria não-cúbica em torno do íon Nd(III).

VI.8. Espectroscopia de luminescência

VI.8.1. Espectroscopia de emissão do európio

Os espectros de emissão dos compostos de lantanídeos podem nos dar informações a respeito do número de coordenação, natureza de ligação, simetria e ainda uma provável estrutura do composto examinado.

O európio é usado nos estudos de luminescência por apresentar forte luminescência, cujas transições $^5D_J \rightarrow ^7F_{J'}$ ocorrem entre níveis J de pequenos valores ($^5D_{0,1}$) e são sensíveis a mudança no sítio de simetria do metal. As transições mais comuns observadas nos espectros de absorção do Eu são $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J'}$ ($J' = 0, 1, 2, 3, 4$).

O número de picos observados em cada transição, conforme a teoria de grupo, é dado por $2J + 1$. Espera-se apenas um pico no espectro de emissão para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ cujo caráter é predominantemente de dipolo elétrico. Essa transição é usada para estudar o sítio de simetria ao redor do íon Eu(III), cuja presença no espectro indica que o composto deve apresentar simetria C_n , C_s ou C_{nv} , segundo Porcher e Caro^[23]. Quando a simetria é alta ou um centro de inversão está presente, essa transição torna-se proibida, porém sendo observada em alguns casos, mas com intensidade muito fraca.^[16,24]

Observa-se no máximo três picos para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, cujo caráter é de dipolo magnético e sua intensidade é praticamente insensível ao campo ligante.

Observa-se no máximo cinco picos para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, cujo caráter é predominantemente de dipolo elétrico. Essa transição é hipersensível e sua intensidade é bastante sensível ao campo ligante.

Quando a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ for maior que a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, indica ausência de centro de inversão no composto estudado.

Outras transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J'}$ ($J' = 3, 5, 6$) poderiam ser utilizadas no estudo da simetria, mas a intensidade é muito fraca não possibilitando a sua análise. Já a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ normalmente apresenta-se mais intensa que as anteriores, também podem ser usadas no estudo da simetria. Nessa transição são esperados no máximo nove picos. A intensidade dessa transição é bastante reduzida quando comparada com a transição

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, sendo muitas vezes somente observadas nos espectros de emissão obtidos a 77 K.

As transições do estado emissor 5D_1 são muito menos intensas ainda, por esta razão não são tão utilizadas quanto as do estado emissor 5D_0 .

Para se obter os espectros de emissão dos compostos de európio foram primeiramente obtidos os espectros de excitação das amostras para verificar a máxima intensidade de emissão.

As Figuras VI.27 a VI.29 apresentam os espectros de excitação dos compostos de Eu(III) no estado sólido das séries DTSO, cis-DT SO_2 e trans-DT SO_2 , respectivamente, à temperatura ambiente (298 K) e à do nitrogênio líquido (77 K).

Observam-se bandas largas referentes à absorção do ânion picrato. Os espectros obtidos a 77 K mostraram-se mais intensos que os obtidos à temperatura ambiente para os compostos de Eu-DT SO e Eu-cis; para o composto Eu-trans, o espectro obtido à temperatura ambiente mostrou-se o mais intenso.

Figura VI.27: Espectros de excitação do $Eu(pic)_3 \cdot 3DTSO$ a 298 K e 77 K, $\lambda_{em} = 617$ nm.

Figura VI.28: Espectros de excitação do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a 298 K e 77 K, $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$.

Figura VI.29: Espectros de excitação do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ a 298 K e 77 K, $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$.

As Figuras VI.30 a VI.35 apresentam os espectros de emissão dos compostos de európio das séries DTSO, cis-DT₂SO e trans-DT₂SO, no estado sólido, à temperatura ambiente (298 K) e a do nitrogênio líquido (77 K).

Os espectros de emissão à temperatura de 77 K apresentam as mesmas características espectrais quando comparados aos espectros à temperatura ambiente, mas com maior intensidade e resolução, o que possibilita uma melhor atribuição dos picos às transições examinadas.

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J' = 0, 1, 2, 3, 4$) são observadas nos espectros de emissão a 298 K, mas com baixa resolução. Essas mesmas transições apresentam-se com melhor resolução a 77K.

As transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ ($J' = 0, 1, 2$) são observadas somente nos espectros dos compostos de Eu-DT₂SO e Eu-trans a 77 K

Observa-se, principalmente nos espectros de emissão a 77 K, que a intensidade de emissão do composto Eu-cis apresenta-se muito baixa quando comparada aos outros dois, e a do composto Eu-DT₂SO apresenta-se a mais intensa.

A Tabela VI.12 correlaciona as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J' = 0, 1, 2, 3, 4$) obtidas para os compostos de európio e as previstas por Fosberg.^[25]

Figura VI.30: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ a 298 K, $\lambda_{\text{ex}} = 397$ nm.

Figura VI.31: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ a 77 K, $\lambda_{\text{ex}} = 397$ nm.

Figura IV.32: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 298 K, $\lambda_{\text{ex}} = 397 \text{ nm}$.

Figura IV.33: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 77 K, $\lambda_{\text{ex}} = 397 \text{ nm}$.

Figura VI.34: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ a 298 K, $\lambda_{\text{em}} = 429$ nm.

Figura VI.35: Espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ a 77 K, $\lambda_{\text{em}} = 429$ nm.

Tabela VI.12: Correlação entre as transições obtidas para os compostos de európio nas séries DTSO, cis-DT₂SO₂ e trans-DT₂SO₂ e as previstas por Forsberg.^[25]

transições	região prevista nm	DTSO nm	cis-DT ₂ SO ₂ nm	trans-DT ₂ SO ₂ nm
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	580	579,0	578,5	578,5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	590 - 596	589,0	588,0	588,0
		592,0	591,5	591,0
		595,0	595,0	595,5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610 - 620	609,0	612,5	611,5
		612,0	614,5	613,0
		614,0	621,5	614,5
		615,5		618,0
		617,0		621,5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	~650	648,0	652,5	645,5
		649,5		648,5
		652,5		650,0
		653,5		650,5
				650,5
				652,0
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	687 - 703			654,0
		686,5	689,0	686,5
		691,5	693,0	688,0
		694,0	698,5	689,0
		697,5		690,0
		699,5		692,0
		701,0		698,5
				700,5
				703,0

Nos espectros de emissão observa-se que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ apresenta-se mais intensa que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, indicando que os compostos não apresentam centro de simetria, logo os compostos não apresentam centro de inversão.

A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ sugere que os compostos devem apresentar simetria C_n , C_s ou $C_{n'v'}$, segundo Porcher e Caro^[23].

Analisando os espectros de emissão associado aos desdobramentos dos níveis 7F_J e as atividades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ apresentados na Tabela VI.13, foi possível sugerir a simetria mais provável para os compostos em estudo.

Tabela VI.13: Desdobramentos dos níveis 7F_J e atividades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ com ligantes não centrossimétricos.^[25]

simetria	J = 0			J = 1			J = 2			J = 3			J = 4		
	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM
O	A ₁	-	-	T ₁	+	+	E T ₂	- -	- -	A ₂ T ₁ T ₂	- + -	- + -	A ₁ E T ₁ T ₂	- - + -	- - + -
Td	A ₁	-	-	T ₁	-	+	E T ₂	- +	- -	A ₂ T ₁ T ₂	- - +	- + -	A ₁ E T ₁ T ₂	- - - +	- - + -
D ₄	A ₁	-	-	A ₂ E	+ +	+ +	A ₁ B ₁ B ₂ E	- - - +	- - - +	A ₂ B ₁ B ₂ 2E	+ - - +	+ - - +	2A ₁ A ₂ B ₁ B ₂ 2E	- + - - +	- + - - +
D ₃	A ₁	-	-	A ₂ E	+ +	+ +	A ₁ 2E	- +	- +	A ₁ 2A ₂ 2E	- + +	- + +	2A ₁ A ₂ 3E	- + +	- + +
D _{3h}	A' ₁	-	-	A' ₂ E'	- -	+ +	A' ₁ A' ₂ E' E''	- - + -	- + - +	A' ₂ E' A'' ₁ A'' ₂ E''	- + - + -	+ - - - +	A' ₁ 2E' A'' ₁ A'' ₂ E''	- + - + -	- - - - +
D _{2d}	A ₁	-	-	A ₂ E	- +	+ +	A ₁ B ₁ B ₂ E	- - + +	- - - +	A ₂ B ₁ B ₂ 2E	- - + +	+ - - +	2A ₁ A ₂ B ₁ B ₂ 2E	- - - + +	- + - - +
D ₂	A	-	-	B ₁ B ₂ B ₃	+ + +	+ + +	2A B ₁ B ₂ B ₃	- + + +	- + + +	A 2B ₁ 2B ₂ 2B ₃	- + + +	- + + +	3A 2B ₁ 2B ₂ 2B ₃	- + + +	- + + +
C _{4v}	A ₁	+	-	A ₂ E	- +	+ +	A ₁ B ₁ B ₂ E	+ - - +	- - - +	A ₂ B ₁ B ₂ 2E	- - - +	+ - - +	2A ₁ A ₂ B ₁ B ₂ 2E	+ - - - +	- + - - -

Tabela VI.13: Continuação

simetria	J = 0			J = 1			J = 2			J = 3			J = 4		
	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM
C_{3v}	A_1	+	-	A_2	-	+	A_1	+	-	A_1	+	-	$2A_1$	+	-
				E	+	+	$2E$	+	+	$2A_2$	-	+	A_2	-	+
										$2E$	+	+	$3E$	+	+
C_{3h}	A'_1	-	+	A'	-	+	A'	-	+	A'	-	+	A'	-	+
				E''	-	+	E'	+	-	E'	+	-	$2E'$	+	-
							E''	-	+	$2A''_2$	+	-	$2A''$	+	-
C_{2v}	A_1	+	-	A_2	-	+	$2A_1$	+	-	A_1	+	-	$3A_1$	+	-
				B_1	+	+	A_2	-	+	$2A_2$	-	+	$2A_2$	-	+
				B_2	+	+	B_1	+	+	$2B_1$	+	+	$2B_1$	+	+
C_4	A	+	+	A	+	+	A	+	+	A	+	+	$3A$	+	+
				E	+	+	$2B$	-	-	$2B$	-	-	$2B$	-	-
							E	+	+	$2E$	+	+	$2E$	+	+
C_3	A	+	+	A	+	+	A	+	+	$3A$	+	+	$3A$	+	+
				E	+	+	$2E$	+	+	$2E$	+	+	$3E$	+	+
C_2	A	+	+	A	+	+	$3A$	+	+	$3A$	+	+	$5A$	+	+
				$2B$	+	+	$2B$	+	+	$4B$	+	+	$4B$	+	+
C_s	A'	+	+	A'	+	+	$3A'$	+	+	$3A'$	+	+	$5A'$	+	+
				$2A''$	+	+	$2A''$	+	+	$2A''$	+	+	$4A''$	+	+

No espectro de emissão a 77 K do Eu-DTSO observa-se:

- um pico fraco devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (nível A), indicando a existência de simetrias C_n , C_{nv} ou C_s ;
- três picos devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (um nível A_2 : um pico e um nível E: dois picos);
- cinco picos devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (um nível A_1 : um pico e dois níveis E: quatro picos).

Essas observações, de acordo com as espécies ativas e as transições permitidas, sugerem que a simetria mais provável para o composto de Eu-DTSO é a C_{4v} .

No espectro de emissão a 77 K do Eu-cis observa-se:

- um pico devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (nível A), indicando a existência de simetrias C_n , C_{nv} ou C_s ;
- três picos devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (um nível A: um pico e um nível E: dois picos);
- três picos devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (um nível A: um pico e um nível E: dois picos).

Essas observações, de acordo com as espécies ativas e as transições permitidas, sugerem que a simetria mais provável para o composto de Eu-cis é a C_4 .

No espectro de emissão a 77 K do Eu-trans observa-se:

- um pico fraco devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (nível A), indicando a existência de simetrias C_n , C_{nv} ou C_s ;
- três picos devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (um nível A_2 : um pico e um nível E: dois picos);
- cinco picos devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (um nível A_1 : um pico e dois níveis E: quatro picos).

Essas observações, de acordo com as espécies ativas e as transições permitidas, sugerem que a simetria mais provável para o composto de Eu-trans é a C_{2v} .

VI.8.2. Espectroscopia de emissão dos compostos de gadolínio

Os íons La(III) e Lu(III), configuração eletrônica [Xe] 4f⁰ e [Xe] 4f¹⁴, não apresentam transições f-f, portanto os compostos formados com esses íons não apresentam luminescência oriunda dos íons metálicos.

O íon Gd(III), configuração eletrônica [Xe] 4f⁷, apresenta como primeiro nível eletrônico excitado de menor energia o ⁶P_{7/2} que está em torno de 32.000 cm⁻¹ acima do nível fundamental ⁸S_{7/2}. A energia desse estado é muito alta para que possa receber energia de estado tripleto do ligante.^[26]

O estudo dos espectros de emissão desses compostos é utilizado para se determinar a posição dos estados tripletos excitados de menor energia dos ligantes.

As Figuras VI.36 a 38 apresentam os espectros de emissão dos compostos de Gd(III) com os ligantes DTSO, cis-DTSO₂ e trans-DTSO₂, respectivamente.

Figura VI.36: Espectros de emissão do Gd(pic)₃ · 3DTSO a 77 K, λ_{ex} = 397 nm.

Figura VI.37: Espectros de emissão do $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 77 K, $\lambda_{\text{ex}} = 397$ nm.

Figura VI.38: Espectros de emissão do $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}$ a 77 K, $\lambda_{\text{ex}} = 429$ nm.

Os espectros de emissão na faixa estudada mostram bandas largas situadas entre 450 e 750 nm, não apresentando as linhas típicas referentes às transições dos íons lantanídeos. Essas bandas possivelmente são provenientes dos ânions picratos.^[27] A posição do estado tripleto do ânion picrato está bastante abaixo do valor de 32.000 cm^{-1} do estado excitado de menor energia ${}^6P_{7/2}$ do Gd(III).

VI.8.3. Tempo de vida da luminescência

Nos compostos de Eu(III) o tempo de vida da luminescência do nível 5D_0 , no estado sólido, situa-se na ordem de 10^{-3} s , enquanto que para o nível 5D_1 o tempo de vida é muitíssimo menor, inferior a $5 \cdot 10^{-5}\text{ s}$.^[16, 28]

A transferência de energia radiativa e não-radiativa segue, em geral, a lei de decaimento exponencial de primeira ordem. A transferência de energia do estado tripleto de menor energia do ligante para o nível excitado do Eu(III) pode ocorrer diretamente para o nível 5D_0 ou através de um estado intermediário, 5D_1 , que participa do processo de transferência de energia, populando o nível 5D_0 por processos não-radiativos.^[1, 29]

A Figura VI.39 apresenta as curvas de decaimento para os compostos de európio a 298 K e a Tabela VI.14 apresenta os tempos de vida (τ) dos estados excitados medidos para os compostos de Eu(III) e Gd(III).

As curvas de decaimento para os compostos de Eu(III) e Gd(III) ajustaram-se numa exponencial de primeira ordem, enquanto que para o composto Eu-cis não foi possível esse ajuste e nem o cálculo do tempo de vida, já que o mesmo apresentou um decaimento instantâneo, obtendo uma curva de decaimento com muito ruído.

Os compostos Eu-DTSO e Eu-trans não apresentam moléculas de água em sua estrutura; já o composto Eu-cis apresenta duas moléculas coordenadas e ânions picratos não coordenados. O tempo de vida tão ínfimo que não foi possível medir, para o Eu-cis pode estar associado a um processo não-radiativo devido ao acoplamento vibrônico com as moléculas de água coordenadas e também devido à ausência dos ânions picratos na esfera de coordenação.

Com base nos valores de tempo de vida dos estados excitados dos ligantes nos compostos de Gd(III) foi possível verificar que o estado emissor dos ligantes é o tripleto, uma vez que o estado singleto o tempo de vida seria na ordem de 10 ns.^[30]

Tabela VI.14: Tempo de vida (τ) dos estados excitados dos compostos de Eu(III) e Gd(III).

Compostos	τ (ms)
Eu-DTSO	0,40
Eu-cis	-
Eu-trans	0,51
Gd-DTSO	0,45
Gd-cis	0,58
Gd-trans	0,87

Figura VI.39: Curvas de decaimento para os compostos de Eu(III) a 298 K.

VI.9. Difração dos raios-X (método do monocristal)

As estruturas dos compostos de $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$, $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ foram determinadas por difração de raios-X (método do monocristal).

Na determinação da estrutura, refinamento e obtenção da figura, utilizaram-se os seguintes programas computacionais: SHELXL-86^[31] para a determinação da estrutura através do método de Patterson^[32], SHELXL-97^[33] para o refinamento e ZORTEP^[34] para gerar a figura.

VI.9.1. Série DTSO

O estudo da difração dos raios-X do composto de Gd(III) evidencia que o composto não apresenta moléculas de água em sua estrutura, o que confirma os resultados obtidos por outras técnicas de análise, principalmente a de microanálise e análise térmica.

As Figuras VI.40 e VI.41 apresentam uma perspectiva dos átomos do composto de gadolínio e a microssimetria ao redor do íon Gd(III), respectivamente.

A Tabela VI.15 apresenta os parâmetros cristalinos do composto de Gd(III). As coordenadas atômicas e os equivalente isotrópicos são apresentados na Tabela VI.16. As distâncias entre o íon metálico e os átomos de oxigênio coordenados são apresentadas na Tabela VI.17.

O sistema cristalino é monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$. O poliedro de coordenação se aproxima de um antiprisma quadrado monoencapuzado (simetria C_{4v}) de acordo com dados de emissão do Eu-DTSO (isomorfo ao Gd-DTSO). A base 1, formada pelos átomos O11, O21, O32 e O41, é planar com um erro dentro 0,02 Å; a base 2, formada pelos átomos O12, O22, O51 e O61, é ligeiramente distorcida e sendo planar com um erro dentro de 0,15 Å, formando um ângulo diedral de 3,17°. O capuz está sobre a base 1, formado pelo átomo de um oxigênio O31 do grupo o-nitro.

Verifica-se que os ânions picratos estão coordenados ao íon metálico de forma bidentada, pelo oxigênio fenólico e por um dos oxigênios do grupo o-NO₂ do anel aromático. O mesmo verificou-se ao analisar os espectros na região do infravermelho.

O número de coordenação do composto de Gd é nove: três do ligante e seis do picrato. O poliedro de coordenação observado neste trabalho não é comum para estes tipos de complexos, que normalmente são prisma trigonal triencapuzado^[11,12,35-39]. O diedro entre as faces quadradas é ligeiramente diferente daqueles observados em complexos antiprisma-quadrado^[40].

Figura VI.40: Perspectiva dos átomos do composto Gd(pic)₃ · 3DTSO.

Figura VI.41: Microsimetria ao redor do íon Gd(III).

Tabela VI.15: Parâmetros cristalinos do composto de Gd(III).

Parâmetros	Valores
fórmula empírica	$C_{30}H_{30}GdN_9O_{24}S_6$
massa molecular	1250,25
temperatura	293(2) K
radiação, λ	0,71073 Å
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	$P2_1/c$
constantes da cela	
a (Å)	10,5577(10)
b (Å)	20,2214(3)
c (Å)	21,4802(12)
β (°)	93,969(6)
volume (Å ³)	4574,8(8)
moléculas por cela, Z	4
densidade (calculada), (g/cm ³)	1,815
coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	1,820
F(000)	2500
tamanho do cristal (mm)	0,20 x 0,20 x 0,25
faixa de θ de aquisição (°)	2,18 a 25,50
número de reflexões medidas	8751
número de reflexões únicas	8512 [R(int) = 0,0473]
número de reflexões acima de 3 σ (I)	8512
número de variáveis	631
S	1,010
h_{min}, h_{max}	-12, 12
k_{min}, k_{max}	-24, 0
l_{min}, l_{max}	-26, 0
índices R [$I > 2 \sigma$ (I)]	R1 = 0,0596, wR2 = 0,1569
índices R (total)	R1 = 0,1697, wR2 = 0,1968

Tabela VI.16: Coordenadas atômicas fracionárias ($\times 10^4$) e fator de temperatura isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) com os desvios padrões em parêntesis.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Gd	7465 (1)	2016 (1)	6797 (1)	42 (1)
S (41)	6585 (7)	429 (4)	6050 (4)	122 (2)
S (51)	10271 (4)	2044 (2)	5984 (2)	59 (1)
S (61)	8315 (4)	3672 (2)	7071 (2)	59 (1)
O (11)	5644 (11)	2525 (6)	6363 (6)	60 (3)
O (12)	7413 (13)	2311 (7)	5555 (7)	75 (4)
O (13)	7552 (16)	2994 (8)	4820 (8)	90 (4)
O (14)	4555 (19)	4610 (10)	4278 (9)	129 (6)
O (15)	2854 (18)	4746 (10)	4794 (9)	118 (6)
O (16)	2355 (16)	3226 (9)	6580 (8)	94 (5)
O (17)	4108 (15)	3200 (8)	7110 (8)	88 (4)
O (21)	8052 (10)	1226 (5)	7536 (5)	52 (3)
O (22)	9584 (11)	2297 (6)	7471 (5)	55 (3)
O (23)	11142 (16)	2334 (9)	8152 (8)	99 (5)
O (24)	10862 (18)	1434 (10)	10162 (9)	119 (6)
O (25)	9626 (20)	629 (11)	10298 (10)	145 (7)
O (26)	7224 (17)	-260 (9)	8318 (8)	109 (5)
O (27)	6005 (18)	598 (9)	8182 (8)	113 (5)
O (31)	5410 (11)	1611 (6)	7259 (6)	59 (3)
O (32)	6996 (10)	2557 (5)	7710 (5)	48 (3)
O (33)	8667 (15)	3088 (7)	8631 (7)	80 (4)
O (34)	7640 (18)	3926 (10)	8913 (9)	125 (6)
O (35)	3959 (17)	3170 (9)	10004 (9)	107 (5)
O (36)	2719 (17)	2443 (9)	9577 (8)	105 (5)
O (37)	3625 (15)	1531 (8)	7660 (7)	90 (4)
O (41)	6726 (13)	1111 (7)	6218 (6)	72 (4)
O (51)	9274 (11)	1681 (6)	6313 (5)	55 (3)
O (61)	8125 (11)	3098 (6)	6606 (6)	58 (3)
N (11)	7039 (14)	2809 (8)	5279 (7)	59 (4)
N (12)	3873 (20)	4464 (10)	4707 (10)	98 (6)
N (13)	3516 (15)	3257 (8)	6628 (7)	61 (4)
N (21)	10100 (14)	2108 (7)	7971 (7)	57 (4)
N (22)	10083 (22)	1042 (12)	9976 (10)	104 (6)
N (23)	7038 (16)	345 (9)	8338 (8)	69 (4)
N (31)	4703 (14)	1766 (7)	7655 (7)	53 (3)
N (32)	7692 (16)	3351 (9)	8739 (8)	68 (4)
N (33)	3659 (19)	2795 (10)	9592 (9)	83 (5)
C (11)	5290 (15)	2986 (8)	5981 (7)	48 (4)
C (12)	5899 (16)	3143 (8)	5435 (8)	52 (4)
C (13)	5450 (17)	3647 (9)	5027 (9)	59 (4)
C (14)	4366 (18)	3962 (10)	5138 (9)	64 (5)
C (15)	3687 (18)	3833 (9)	5654 (8)	59 (5)
C (16)	4167 (16)	3361 (8)	6062 (8)	52 (4)
C (21)	8516 (15)	1231 (8)	8097 (7)	47 (4)
C (22)	9520 (16)	1639 (8)	8350 (8)	51 (4)
C (23)	10039 (17)	1568 (9)	8960 (8)	58 (4)
C (24)	9550 (19)	1090 (10)	9333 (9)	68 (5)
C (25)	8604 (19)	699 (11)	9132 (10)	72 (5)
C (26)	8051 (16)	777 (8)	8542 (8)	50 (4)
C (31)	6237 (15)	2564 (8)	8143 (7)	45 (4)
C (32)	6504 (15)	2980 (9)	8683 (8)	51 (4)
C (33)	5667 (17)	3080 (9)	9140 (9)	62 (5)

Tabela VI.16: Continuação

	x/a	y/b	z/c	U (eq)
C (34)	4566 (18)	2713 (10)	9099 (9)	59 (5)
C (35)	4269 (16)	2285 (9)	8624 (8)	51 (4)
C (36)	5078 (14)	2214 (7)	8147 (7)	42 (3)
C (41)	5636 (34)	109 (17)	6633 (17)	180 (12)
C (42)	5601 (18)	-744 (9)	6653 (9)	64 (5)
C (43)	7086 (30)	-936 (17)	6791 (15)	154 (11)
C (44)	8075 (22)	-758 (11)	6329 (11)	80 (6)
C (45)	8235 (27)	26 (14)	6293 (14)	119 (9)
C (51)	10254 (20)	1691 (10)	5212 (9)	71 (5)
C (52)	10266 (8)	835 (4)	5177 (4)	12 (2)
C (53)	11604 (24)	650 (13)	5567 (12)	96 (7)
C (54)	11776 (14)	838 (7)	6258 (6)	37 (3)
C (55)	11753 (19)	1679 (10)	6274 (10)	68 (5)
C (61)	9564 (23)	4144 (12)	6832 (11)	88 (7)
C (62)	9684 (8)	4890 (4)	7265 (4)	7 (2)
C (63)	8262 (24)	5275 (13)	7045 (13)	97 (8)
C (64)	7095 (23)	4886 (12)	7199 (12)	93 (7)
C (65)	7048 (23)	4186 (11)	6862 (11)	83 (6)

Tabela VI.17: Distâncias (Å) e ângulos (°) em torno do íon Gd(III).

Gd-O (21)	2,307 (11)
Gd-O (41)	2,317 (14)
Gd-O (11)	2,319 (12)
Gd-O (32)	2,330 (11)
Gd-O (51)	2,336 (12)
Gd-O (61)	2,342 (12)
Gd-O (31)	2,581 (12)
Gd-O (22)	2,642 (12)
Gd-O (12)	2,730 (14)
O (21)-Gd-O (41)	83,5 (4)
O (21)-Gd-O (11)	139,5 (4)
O (41)-Gd-O (11)	84,0 (4)
O (21)-Gd-O (32)	78,9 (4)
O (41)-Gd-O (32)	137,7 (4)
O (11)-Gd-O (32)	84,9 (4)
O (21)-Gd-O (51)	85,2 (4)
O (41)-Gd-O (51)	77,7 (4)
O (11)-Gd-O (51)	129,1 (4)
O (32)-Gd-O (51)	137,6 (4)
O (21)-Gd-O (61)	134,3 (4)
O (41)-Gd-O (61)	137,5 (4)
O (11)-Gd-O (61)	76,3 (4)
O (32)-Gd-O (61)	78,0 (4)
O (51)-Gd-O (61)	86,0 (4)
O (21)-Gd-O (31)	73,0 (4)
O (41)-Gd-O (31)	72,2 (4)
O (11)-Gd-O (31)	66,4 (4)
O (32)-Gd-O (31)	65,9 (4)
O (51)-Gd-O (31)	144,5 (4)
O (61)-Gd-O (31)	129,2 (4)
O (21)-Gd-O (22)	66,1 (4)
O (41)-Gd-O (22)	134,8 (4)
O (11)-Gd-O (22)	140,6 (4)
O (32)-Gd-O (22)	70,0 (4)
O (51)-Gd-O (22)	67,6 (4)
O (61)-Gd-O (22)	69,2 (4)
O (31)-Gd-O (22)	124,0 (4)
O (21)-Gd-O (12)	144,1 (4)
O (41)-Gd-O (12)	70,5 (5)
O (11)-Gd-O (12)	63,3 (4)
O (32)-Gd-O (12)	136,8 (4)
O (51)-Gd-O (12)	65,9 (4)
O (61)-Gd-O (12)	67,1 (4)
O (31)-Gd-O (12)	119,0 (4)
O (22)-Gd-O (12)	116,6 (4)
C (11)-O (11)-Gd	141,1 (11)
N (11)-O (12)-Gd	129,7 (12)
C (21)-O (21)-Gd	135,7 (10)
N (21)-O (22)-Gd	135,9 (10)
N (31)-O (31)-Gd	139,8 (11)
C (31)-O (32)-Gd	143,5 (10)
S (41)-O (41)-Gd	157,2 (9)
S (51)-O (51)-Gd	133,6 (7)
S (61)-O (61)-Gd	128,2 (7)

VI.9.2. Série cis-DTSO₂

Para esta série foi determinada a estrutura do composto de Ho(III).

O sistema cristalino é triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$.

A estrutura revela que o composto apresenta duas moléculas de água e quatro ligantes, o que confirma os resultados obtidos por outras técnicas de análise, principalmente a de microanálise e análise térmica.

As Figuras VI.42 e VI.43 apresentam uma perspectiva dos átomos coordenados ao Ho num monômero e num dímero, respectivamente. A Figura VI.44 apresenta a microssimetria ao redor do íon Ho(III).

O composto de Ho apresenta número de coordenação igual a oito. O átomo de Ho está coordenado por dois átomos de oxigênio de duas moléculas de água, dois átomos de oxigênio do grupo SO de um ligante bidentado, quatro átomos de oxigênio do grupo SO de quatro ligantes monodentados, sendo que dois deles atuam como ponte entre dois átomos vizinhos de Ho.

A geometria ao redor do átomo central se aproxima de um antiprisma quadrado cujo ângulo diedral entre as faces quadradas é $3,3(1)^\circ$; simetria C_4 , de acordo com dados de emissão do Eu-cis (isomorfo ao Ho-cis).

Os ânions picratos não estão coordenados ao átomo de Ho, fazendo parte do empacotamento do cristal que é governado por uma intrincada rede de ligações de hidrogênio.

A Tabela VI.18 apresenta os parâmetros cristalinos do composto de Ho. As coordenadas atômicas e os equivalentes isotrópicos são apresentadas na Tabela VI.19. As distâncias entre o íon metálico e os oxigênios coordenados são apresentadas na Tabela IV.20 e na Tabela IV.21 são apresentados os valores das coordenadas dos átomos de H.

Observa-se também, nas Figuras VI.42 e VI.43, que a estrutura do ligante cis-DTSO₂ revela a conformação diaxial, semelhante à estrutura apresentada na Figura V.8 (capítulo V).

Figura VI.42: Perspectiva dos átomos do composto $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura VI.43: Perspectiva dos átomos do dímero $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura VI.44: Microsimetria ao redor do íon Ho(III).

Tabela VI.18: Parâmetros cristalinos do composto de Ho(III).

Parâmetros	Valores
fórmula empírica	$C_{34}H_{42}N_9HoO_{31}S_8$
massa molecular	1494,18
temperatura (K)	293(2)
radiação, λ (Å)	0,71073
sistema cristalino	triclinico
grupo espacial	$P\bar{1}$
constantes da cela	
a (Å)	13,387(1)
b (Å)	14,243(1)
c (Å)	14,965(1)
α (°)	99,879(8)
β (°)	102,063(9)
γ (°)	101,620(1)
volume (Å ³)	2664,3(3)
moléculas por cela, Z	2
densidade (calculada), (g cm ⁻³)	1,862
coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	1,903
F(000)	1504
tamanho do cristal (mm)	0,15 x 0,25 x 0,45
faixa de θ de aquisição (°)	1,43 a 25,44
número de reflexões medidas	10175
número de reflexões únicas	9872 [R(int) = 0,0341]
número de reflexões acima de 3 σ (I)	9772
número de variáveis	767
S	1,039
h_{min} , h_{max}	-16, 15
k_{min} , k_{max}	-17, 16
l_{min} , l_{max}	0, 18
índices R [$I > 2 \sigma$ (I)]	R1 = 0,0278, wR2 = 0,0685
índices R (total)	R1 = 0,0462, wR2 = 0,0742

Tabela VI.19: Coordenadas atômicas fracionárias ($\times 10^4$) e fator de temperatura isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) com os desvios padrões em parêntesis.

	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ho	1698 (1)	-268 (1)	1227 (1)	20 (1)
S (11)	3440 (1)	2213 (1)	1707 (1)	26 (1)
S (12)	4082 (1)	624 (1)	443 (1)	30 (1)
S (21)	777 (1)	-2263 (1)	-889 (1)	32 (1)
S (22)	-449 (1)	-1345 (1)	-2370 (1)	26 (1)
S (31)	2985 (1)	514 (1)	3697 (1)	35 (1)
S (32)	1322 (1)	514 (1)	4898 (1)	36 (1)
S (41)	272 (1)	-2339 (1)	1917 (1)	33 (1)
S (42)	-1799 (1)	-3444 (1)	377 (1)	36 (1)
O (11)	2588 (2)	1376 (2)	1806 (2)	30 (1)
O (12)	3187 (2)	-100 (2)	625 (2)	33 (1)
O (21)	976 (2)	-1286 (2)	-221 (2)	37 (1)
O (22)	335 (2)	434 (2)	1614 (2)	27 (1)
O (31)	2101 (2)	-52 (2)	2847 (2)	39 (1)
O (32)	420 (2)	94 (2)	4047 (2)	45 (1)
O (41)	386 (2)	-1535 (2)	1382 (2)	38 (1)
O (42)	-1677 (2)	-2632 (2)	-144 (2)	39 (1)
O (1W)	1223 (2)	599 (2)	-5 (2)	29 (1)
O (2W)	2635 (2)	-1484 (2)	1496 (2)	45 (1)
O (1A)	385 (3)	-6603 (2)	3693 (2)	69 (1)
O (14A)	-100 (30)	-5471 (17)	2514 (14)	65 (7)
O (11A)	-490 (20)	-5491 (16)	2684 (18)	77 (5)
O (12A)	350 (30)	-3960 (13)	2974 (16)	63 (5)
O (13A)	-70 (30)	-3995 (12)	3148 (14)	72 (6)
O (21A)	2207 (3)	-2316 (2)	6083 (2)	56 (1)
O (22A)	2905 (3)	-3118 (3)	7043 (2)	55 (1)
O (31A)	2220 (4)	-6667 (3)	6142 (4)	101 (2)
O (32A)	727 (4)	-7380 (3)	5202 (4)	99 (2)
O (1B)	2992 (2)	-2586 (2)	2842 (2)	44 (1)
O (11B)	4922 (3)	-1978 (2)	4289 (3)	62 (1)
O (12B)	4236 (3)	-2435 (3)	5368 (2)	71 (1)
O (22B)	2695 (3)	-6909 (2)	3326 (2)	57 (1)
O (21B)	3835 (3)	-6106 (3)	4611 (3)	73 (1)
O (32B)	1126 (3)	-5212 (3)	1163 (3)	72 (1)
O (31B)	1942 (3)	-3758 (3)	1132 (2)	69 (1)
O (1C)	4462 (3)	-1774 (2)	751 (2)	56 (1)
O (11C)	5124 (4)	-940 (3)	2632 (3)	82 (1)
O (12C)	6501 (3)	-1445 (3)	3177 (3)	76 (1)
O (21C)	5474 (4)	-5036 (3)	2859 (3)	80 (1)
O (22C)	4698 (3)	-5918 (2)	1457 (3)	73 (1)
O (31C)	3688 (3)	-3024 (3)	-915 (3)	78 (1)
O (32C)	3069 (4)	-4535 (3)	-890 (3)	102 (2)
N (1A)	149 (3)	-4776 (3)	3197 (2)	44 (1)
N (2A)	2363 (3)	-3085 (3)	6288 (2)	39 (1)
N (3A)	1483 (4)	-6659 (3)	5533 (3)	56 (1)
N (1B)	4330 (3)	-2569 (2)	4565 (2)	37 (1)
N (2B)	3243 (3)	-6138 (3)	3851 (3)	43 (1)
N (3B)	1824 (3)	-4444 (3)	1516 (2)	41 (1)
N (1C)	5645 (3)	-1560 (3)	2623 (3)	54 (1)
N (2C)	5049 (3)	-5120 (3)	2033 (3)	54 (1)
N (3C)	3590 (3)	-3701 (3)	-501 (3)	55 (1)
C (11)	3759 (3)	1799 (3)	614 (3)	29 (1)

Tabela VI.19: Continuação

	x/a	y/b	z/c	U (eq)
C (12)	5181 (3)	876 (3)	1457 (3)	35 (1)
C (13)	4920 (3)	1197 (3)	2381 (3)	35 (1)
C (14)	4631 (3)	2186 (3)	2505 (3)	33 (1)
C (21)	-391 (3)	-2347 (3)	-1777 (2)	28 (1)
C (22)	785 (3)	-1191 (3)	-2694 (3)	34 (1)
C (23)	1760 (3)	-1122 (3)	-1930 (3)	43 (1)
C (24)	1732 (3)	-2057 (4)	-1562 (3)	47 (1)
C (31)	2415 (3)	1165 (3)	4511 (3)	34 (1)
C (32)	1855 (4)	-493 (3)	5209 (3)	40 (1)
C (33)	2294 (4)	-1041 (3)	4478 (3)	41 (1)
C (34)	3273 (3)	-419 (3)	4311 (3)	42 (1)
C (41)	-507 (3)	-3442 (3)	1053 (3)	34 (1)
C (42)	-2334 (4)	-3034 (4)	1347 (4)	51 (1)
C (43)	-1715 (4)	-2050 (4)	1973 (3)	52 (1)
C (44)	-666 (4)	-2094 (3)	2567 (3)	44 (1)
C (1A)	802 (3)	-5823 (3)	4269 (3)	39 (1)
C (2A)	766 (3)	-4856 (3)	4096 (3)	33 (1)
C (3A)	1261 (3)	-3985 (3)	4740 (3)	32 (1)
C (4A)	1861 (3)	-4002 (3)	5605 (3)	31 (1)
C (5A)	1957 (3)	-4887 (3)	5842 (3)	36 (1)
C (6A)	1431 (3)	-5750 (3)	5217 (3)	36 (1)
C (1B)	3066 (3)	-3396 (3)	3021 (3)	30 (1)
C (2B)	3701 (3)	-3480 (3)	3910 (3)	31 (1)
C (3B)	3754 (3)	-4331 (3)	4191 (3)	33 (1)
C (4B)	3181 (3)	-5222 (3)	3575 (3)	34 (1)
C (5B)	2561 (3)	-5232 (3)	2703 (3)	34 (1)
C (6B)	2510 (3)	-4362 (3)	2439 (3)	31 (1)
C (1C)	4608 (3)	-2522 (3)	1030 (3)	36 (1)
C (2C)	5196 (3)	-2510 (3)	1967 (3)	37 (1)
C (3C)	5365 (3)	-3322 (3)	2296 (3)	41 (1)
C (4C)	4927 (3)	-4244 (3)	1701 (3)	38 (1)
C (5C)	4352 (3)	-4345 (3)	794 (3)	41 (1)
C (6C)	4204 (3)	-3526 (3)	462 (3)	39 (1)

Tabela VI.20: Distâncias (Å) e ângulos (°) em torno do íon Ho(III).

Ho-O (21)	2,283 (3)
Ho-O (31)	2,322 (3)
Ho-O (11)	2,324 (2)
Ho-O (41)	2,331 (2)
Ho-O (12)	2,340 (2)
Ho-O (22)	2,375 (2)
Ho-O (2W)	2,374 (3)
Ho-O (1W)	2,436 (2)
O (21)-Ho-O (31)	149,11 (10)
O (21)-Ho-O (11)	136,04 (9)
O (31)-Ho-O (11)	74,82 (9)
O (21)-Ho-O (41)	72,66 (10)
O (31)-Ho-O (41)	79,70 (10)
O (11)-Ho-O (41)	144,67 (10)
O (21)-Ho-O (12)	80,39 (10)
O (31)-Ho-O (12)	113,25 (10)
O (11)-Ho-O (12)	75,66 (9)
O (41)-Ho-O (12)	137,96 (9)
O (21)-Ho-O (22)	105,73 (9)
O (31)-Ho-O (22)	78,05 (9)
O (11)-Ho-O (22)	78,57 (8)
O (41)-Ho-O (22)	72,45 (9)
O (12)-Ho-O (22)	147,49 (9)
O (21)-Ho-O (2W)	84,06 (10)
O (31)-Ho-O (2W)	76,90 (10)
O (11)-Ho-O (2W)	118,37 (10)
O (41)-Ho-O (2W)	78,12 (10)
O (12)-Ho-O (2W)	67,34 (9)
O (22)-Ho-O (2W)	144,13 (9)
O (21)-Ho-O (1W)	66,57 (9)
O (31)-Ho-O (1W)	141,27 (9)
O (11)-Ho-O (1W)	72,81 (9)
O (41)-Ho-O (1W)	117,24 (9)
O (12)-Ho-O (1W)	78,47 (9)
O (22)-Ho-O (1W)	75,21 (8)
O (2W)-Ho-O (1W)	138,16 (9)

Tabela VI.21: Coordenadas dos átomos de H (x 10⁴).

	x	y	z
H(11W)	1210	1210	-14
H(21W)	860	180	-558
H(12W)	3017	-1595	1141
H(22W)	2701	-1825	1922
H(11A)	3163	1771	105
H(11B)	4351	2290	565
H(12A)	5440	289	1469
H(12B)	5744	1387	1393
H(13A)	5523	1235	2887
H(13B)	4336	699	2432
H(14A)	5206	2678	2433
H(14B)	4561	2369	3140
H(21A)	-982	-2435	-1492
H(21B)	-502	-2941	-2251
H(22A)	722	-1739	-3204
H(22B)	896	-598	-2935
H(23A)	1830	-579	-1413
H(23B)	2377	-980	-2174
H(24A)	2424	-2016	-1174
H(24B)	1571	-2614	-2088
H(31A)	2180	1677	4237
H(31B)	2977	1491	5068
H(32A)	2413	-236	5782
H(32B)	1304	-961	5344
H(33A)	1754	-1268	3892
H(33B)	2463	-1615	4679
H(34A)	3600	-842	3950
H(34B)	3774	-107	4910
H(41A)	-93	-3598	614
H(41B)	-595	-3976	1377
H(42A)	-3050	-2993	1099
H(42B)	-2366	-3524	1724
H(43A)	-2131	-1819	2382
H(43B)	-1590	-1578	1587
H(44A)	-791	-2602	2915
H(44B)	-361	-1472	3018
H(3A1)	1192	-3389	4593
H(5A1)	2375	-4891	6422
H(3B1)	4161	-4321	4779
H(5B1)	2180	-5827	2299
H(3C)	5763	-3257	2903
H(5C)	4064	-4968	406

VI.9.3. Série trans-DTSO₂

Para esta série foi determinada a estrutura do composto de Eu(III).

O estudo da difração dos raios-X revela que por centro metálico tem-se dois ligantes e três picratos coordenados, não apresentando moléculas de água em sua estrutura, o que confirma os resultados obtidos por microanálise e análise térmica.

A Figura VI.45 apresenta a perspectiva dos átomos ao redor de um centro metálico. O composto de európio apresenta uma estrutura polimérica (Figura VI.46), com os íons de Eu(III) unidos por dois ligantes trans-DTSO₂. A Figura VI. 47 apresenta a microssimetria ao redor do íon Eu(III).

A Tabela VI.22 apresenta os parâmetros cristalinos do composto de Eu(III). As coordenadas atômicas e os equivalente isotrópicos são apresentados na Tabela VI.23. As distâncias entre o íon metálico e os átomos de oxigênio coordenados são apresentadas na Tabela VI.24.

O sistema cristalino é triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$. O poliedro de coordenação se aproxima de um prisma trigonal biencauzado.

A base 1 do poliedro é formada pelos átomos O1, O2A e O1C e a base 2, formada pelos átomos O1B, O1A e O11. O ângulo diédrico entre as bases é 14,2°. Os capuzes estão sobre as faces laterais formado pelos átomos de oxigênio O11A e O12B.

Verifica-se que os ânions picratos estão coordenados ao íon metálico de duas formas diferentes: monodentado pelo oxigênio fenólico e bidentado pelo oxigênio fenólico e por um dos oxigênios do grupo o-NO₂ do anel aromático. Os O1A e O11A correspondem ao oxigênios fenólico e o-NO₂, respectivamente do picrato A. Os O1B e O1C correspondem aos oxigênios fenólicos dos outros dois picratos B e C.

Quando se tem dois modos diferentes de coordenação dos ânions picratos a interpretação dos espectros na região do infravermelho é dificultada, não sendo possível a distinção entre eles. A possibilidade da existência da coordenação bidentada foi sugerida ao analisar os espectros, mas sendo somente possível afirmar a partir dos resultados de raios-X.

Os O1, O2A, O11 e O12B correspondem aos oxigênios dos quatro ligantes coordenados, dois ligantes à "direita" e dois à "esquerda" do Eu central, que estão

também coordenados aos Eu anterior e posterior, que se repetem resultando num polímero.

O número de coordenação do composto de Eu é oito: quatro dos ligantes e quatro dos picratos. A simetria ao redor do íon Eu se aproxima da C_{2v} de acordo com dados de emissão do Eu.

Para se obter os oito átomos de oxigênio coordenados ao íon Eu(III), o O12B provém do O12 por operação de simetria 2-x, -y, 1-z e o O2A provém do O2 por operação de simetria 2-x,-y, 2-z.

O poliedro de coordenação observado para composto Eu-trans não é muito comum para os complexos de número de coordenação oito, que normalmente são dodecaedro e antiprisma quadrado ^[41].

Figura VI.45: Perspectiva dos átomos do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$.

Figura VI.46: Perspectiva dos átomos do polímero $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$.

Figura VI.47: Microssimetria ao redor do íon Eu(III).

Tabela VI.22: Parâmetros cristalinos do composto de Eu(III).

Parâmetros	Valores
fórmula empírica	$C_{26}H_{22}EuN_9O_{25}S_4$
massa molecular	1140,73
temperatura (K)	293(2)
radiação, λ (Å)	0,71073
sistema cristalino	triclinico
grupo espacial	$P\bar{1}$
constantes da cela	
a (Å)	10,771(1)
b (Å)	12,243(1)
c (Å)	16,415(2)
α (°)	98,930(10)
β (°)	103,970(10)
γ (°)	106,220(10)
volume (Å ³)	1958,6(3)
moléculas por cela, Z	2
densidade (calculada), (g cm ⁻³)	1,934
coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	1,923
F(000)	1136
tamanho do cristal (mm)	0,5 x 0,5 x 0,4
faixa de θ de aquisição (°)	1,32 a 24,97
número de reflexões medidas	7283
número de reflexões únicas	6885 [R(int) = 0,0376]
número de reflexões acima de 3 σ (I)	6885
número de variáveis	586
S	0,994
h_{min} , h_{max}	-12, 0
k_{min} , k_{max}	-13, 14
l_{min} , l_{max}	18, 19
índices R [$I > 2 \sigma$ (I)]	R1 = 0,0402, wR2 = 0,1233
índices R (total)	R1 = 0,0527, wR2 = 0,1447

Tabela VI.23: Coordenadas atômicas fracionárias ($\times 10^4$) e fator de temperatura isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) com os desvios padrões em parêntesis.

	x/a	y/a	z/a	U(eq)
Eu	9987 (1)	536 (1)	7540 (1)	22 (1)
S (1)	11314 (1)	-458 (1)	9368 (1)	28 (1)
S (2)	12372 (1)	648 (1)	11301 (1)	32 (1)
S (11)	8738 (1)	547 (1)	5262 (1)	27 (1)
S (12)	7390 (1)	-216 (1)	3333 (1)	32 (1)
O (1)	11434 (4)	-2 (4)	8575 (2)	35 (1)
O (2)	11097 (4)	-259 (4)	11323 (3)	34 (1)
O (11)	8675 (4)	49 (4)	6046 (2)	33 (1)
O (12)	8799 (4)	355 (3)	3273 (2)	31 (1)
O (1A)	8801 (4)	1868 (3)	7508 (3)	35 (1)
O (1B)	11617 (4)	2053 (3)	7246 (3)	36 (1)
O (1C)	8745 (4)	-1426 (3)	7217 (2)	31 (1)
O (11A)	11029 (4)	2407 (4)	8853 (3)	38 (1)
O (12A)	11973 (4)	4204 (4)	9526 (3)	50 (1)
O (11B)	13596 (7)	1812 (5)	8557 (4)	67 (2)
O (12B)	15490 (6)	3099 (8)	8801 (7)	113 (3)
O (11C)	5471 (5)	-1396 (5)	5455 (3)	50 (1)
O (12C)	6320 (6)	-1083 (6)	6815 (3)	72 (2)
O (21A)	9697 (6)	6942 (4)	9454 (3)	57 (1)
O (22A)	7693 (7)	6513 (5)	8571 (4)	74 (2)
O (21B)	14048 (8)	7485 (5)	8375 (6)	92 (2)
O (22B)	15374 (7)	7023 (6)	9370 (6)	116 (3)
O (21C)	5300 (7)	-4964 (6)	3703 (4)	84 (2)
O (22C)	6791 (9)	-5762 (6)	4118 (4)	91 (2)
O (31A)	6062 (6)	1389 (5)	6948 (5)	79 (2)
O (32A)	5765 (11)	2802 (7)	6465 (7)	170 (6)
O (31B)	9841 (5)	4091 (5)	6565 (4)	60 (1)
O (32B)	10738 (5)	3073 (5)	5852 (3)	63 (2)
O (31C)	10135 (6)	-2906 (6)	7706 (3)	63 (1)
O (32C)	10761 (5)	-3398 (5)	6597 (4)	61 (2)
N (1A)	11007 (5)	3406 (4)	9000 (3)	32 (1)
N (2A)	8687 (7)	6267 (5)	8870 (4)	50 (2)
N (3A)	6380 (6)	2401 (5)	6960 (4)	51 (2)
N (1B)	14259 (6)	2763 (6)	8548 (4)	50 (1)
N (2B)	14444 (7)	6769 (6)	8692 (6)	69 (2)
N (3B)	10753 (5)	3719 (5)	6507 (4)	43 (1)
N (1C)	6191 (5)	-1570 (5)	6087 (3)	39 (1)
N (2C)	6289 (7)	-4998 (5)	4232 (4)	56 (2)
N (3C)	9951 (6)	-3158 (5)	6937 (4)	42 (1)
C (1)	11993 (6)	857 (5)	10214 (4)	29 (1)
C (2)	13533 (6)	-142 (6)	11246 (4)	43 (2)
C (3)	12948 (7)	-1244 (6)	10522 (4)	46 (2)
C (4)	12690 (7)	-1014 (7)	9618 (4)	47 (2)
C (11)	7647 (5)	-632 (5)	4347 (3)	30 (1)
C (12)	6762 (6)	963 (6)	3580 (4)	38 (1)
C (13)	7601 (6)	1891 (5)	4402 (4)	37 (1)
C (14)	7664 (6)	1442 (5)	5209 (4)	32 (1)
C (1A)	8750 (6)	2828 (5)	7876 (3)	30 (1)
C (2A)	9826 (6)	3675 (5)	8582 (4)	30 (1)
C (3A)	9818 (6)	4784 (5)	8894 (4)	34 (1)

Tabela VI.23: Continuação.

	x/a	y/a	z/a	$U(eq)$
C (4A)	8711 (7)	5106 (5)	8541 (4)	37 (1)
C (5A)	7599 (7)	4312 (6)	7909 (4)	39 (1)
C (6A)	7620 (6)	3222 (5)	7603 (4)	34 (1)
C (1B)	12351 (5)	3125 (5)	7540 (4)	31 (1)
C (2B)	13633 (5)	3562 (5)	8206 (4)	35 (1)
C (3B)	14304 (6)	4720 (6)	8571 (4)	44 (2)
C (4B)	13759 (6)	5540 (5)	8283 (5)	41 (2)
C (5B)	12579 (6)	5206 (5)	7608 (4)	37 (1)
C (6B)	11951 (6)	4051 (5)	7250 (4)	34 (1)
C (1C)	8137 (5)	-2271 (5)	6578 (3)	29 (1)
C (2C)	6875 (5)	-2417 (5)	5949 (4)	30 (1)
C (3C)	6299 (6)	-3267 (5)	5197 (4)	35 (1)
C (4C)	6902 (7)	-4100 (5)	5029 (4)	41 (1)
C (5C)	8087 (7)	-4068 (6)	5609 (5)	43 (2)
C (6C)	8678 (6)	-3187 (5)	6360 (4)	34 (1)

Tabela VI.24: Distâncias (Å) e ângulos (°) em torno do íon Eu(III).

Eu-O(1C)	2.304(4)
Eu-O(1)	2.321(4)
Eu-O(1A)	2.336(4)
Eu-O(1B)	2.372(4)
Eu-O(11)	2.401(4)
Eu-O(12)#1	2.422(4)
Eu-O(2)#2	2.447(4)
Eu-O(11A)	2.649(4)
O(2)-Eu#2	2.447(4)
O(12)-Eu#1	2.422(4)
O(1C)-Eu-O(1)	82.24(14)
O(1C)-Eu-O(1A)	117.62(14)
O(1)-Eu-O(1A)	137.39(14)
O(1C)-Eu-O(1B)	148.11(14)
O(1)-Eu-O(1B)	99.07(15)
O(1A)-Eu-O(1B)	82.89(15)
O(1C)-Eu-O(11)	74.12(14)
O(1)-Eu-O(11)	145.00(14)
O(1A)-Eu-O(11)	77.28(14)
O(1B)-Eu-O(11)	88.42(14)
O(1C)-Eu-O(12)#1	77.63(14)
O(1)-Eu-O(12)#1	76.41(14)
O(1A)-Eu-O(12)#1	141.56(14)
O(1B)-Eu-O(12)#1	71.85(13)
O(11)-Eu-O(12)#1	73.61(13)
O(1C)-Eu-O(2)#2	73.53(14)
O(1)-Eu-O(2)#2	74.04(14)
O(1A)-Eu-O(2)#2	76.45(15)
O(1B)-Eu-O(2)#2	137.73(14)
O(11)-Eu-O(2)#2	121.41(14)
O(12)#1-Eu-O(2)#2	140.90(14)
O(1C)-Eu-O(11A)	140.44(14)
O(1)-Eu-O(11A)	76.30(14)
O(1A)-Eu-O(11A)	64.65(13)
O(1B)-Eu-O(11A)	69.04(14)
O(11)-Eu-O(11A)	137.29(13)
O(12)#1-Eu-O(11A)	127.23(13)
O(2)#2-Eu-O(11A)	68.82(14)
S(1)-O(1)-Eu	134.0(2)
S(2)-O(2)-Eu#2	132.5(2)
S(11)-O(11)-Eu	137.0(2)
S(12)-O(12)-Eu#1	127.0(2)
C(1A)-O(1A)-Eu	146.3(4)
C(1B)-O(1B)-Eu	142.2(4)
C(1C)-O(1C)-Eu	139.8(4)
N(1A)-O(11A)-Eu	137.5(3)

VI.10. Análise térmica

VI.10.1. Série DTSO

Investigou-se o comportamento térmico dos compostos desta série por análises de TG/DTG e DSC, cujas curvas são apresentadas nas Figuras VI.48 a VI.52.

Ao se analisar as curvas TG/DTG, observa-se que os compostos apresentam comportamentos semelhantes na decomposição térmica. Verifica-se ainda que não apresentam moléculas de água em suas estruturas, confirmando os resultados obtidos por outras técnicas.

A decomposição ocorre em duas etapas para todos os compostos, com exceção dos compostos de Ce e Tb que apresentam uma terceira etapa adicional. Os eventos são sequenciais, entre as etapas não se observa a formação de patamares na curva TG, indicando a não formação de intermediário estável. O primeiro evento ocorre no intervalo aproximadamente de 110°C a 400°C, e o segundo evento finaliza ao redor de 750°C; exceto para os compostos de Ce e Tb onde o evento adicional ocorre entre 650 a 750°C. Para todos os compostos observa-se a formação de um produto estável acima de 750°C.

A Tabela VI.25 relaciona as porcentagens de perda de massa e as respectivas temperaturas nas curvas DTG para os dois eventos observados. Os valores estão relativamente próximos, mas não se observa alguma relação com o raio dos lantanídeos.

Observa-se que os picos nas curvas DSC são relacionados aos picos das curvas DTG. Na Tabela VI.26 são apresentadas as temperaturas dos picos da fusão e decomposição e as respectivas energias envolvidas.

Nas curvas DSC observa-se que a fusão e a decomposição ocorrem como eventos distintos. A fusão é um evento endotérmico, apresentando picos ao redor de 180-190°C. A decomposição é altamente exotérmica, ocorrendo em dois a três eventos simultâneos no intervalo aproximadamente de 220 a 400°C.

Para os valores de ΔH de fusão também não se observa alguma relação com o raio dos lantanídeos. Os valores são bastante distintos: ao redor de 9 kJ mol⁻¹ para os compostos de Tb, Dy, Tm e Lu; 11-14 kJ mol⁻¹ para os compostos de Pr, Gd, Ho e Y; 18-19 kJ mol⁻¹ para os compostos de Nd, Sm e Eu; e valores mais elevados para os outros compostos.

Na decomposição também não se verifica alguma relação dos valores de ΔH com o decorrer da série dos lantanídeos, mas observa-se que os valores são relativamente próximos variando entre 2000 a 2500 kJ mol⁻¹, com exceção dos compostos de Dy e Ho que apresentam valores um pouco acima.

Tabela VI.25: Porcentagem de perda de massa nas curvas TG e os picos das temperaturas nas curvas DTG dos compostos da série DTSO.

Ln	%	T (°C)	%	T (°C)
La	52,47	294	30,32	549
Ce	49,22	279	30,63	553
Pr	52,39	289	29,95	537
Nd	54,27	292	28,09	537
Sm	52,58	296	27,47	539
Eu	52,24	285	27,19	524
Gd	50,80	298	28,88	568
Tb	55,09	292	22,96	559
Dy	50,98	298	31,30	570
Ho	51,82	299	30,25	580
Er	55,91	291	28,93	556
Tm	56,21	299	25,71	570
Yb	54,55	290	25,40	555
Lu	51,42	299	30,85	579
Y	56,67	302	31,05	578

Tabela VI.26: Temperatura dos picos e energias envolvidas nas curvas DSC dos compostos da série DTSO.

Ln	Fusão		Decomposição			
	T (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
La	179	23	260	299	308	-2340
Ce	186	25	246	282	301	-2294
Pr	179	14	256	-	309	-2505
Nd	191	19	256	-	310	-2277
Sm	194	19	253	-	311	-2338
Eu	192	18	256	-	310	-2453
Gd	187	11	264	-	312	-2438
Tb	184	9	265	294	309	-2354
Dy	185	9	250	287	312	-2586
Ho	187	11	-	294	309	-2706
Er	191	27	250	287	313	-2344
Tm	179	9	-	-	313	-2347
Yb	181	22	228	-	313	-2481
Lu	168	9	256	-	316	-2295
Y	187	14	269	-	311	2281

Figura VI.48: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ e Pr).

Figura VI.49: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ e Eu).

Figura VI.50: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy).

Figura VI.51: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DTSO}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}$, Er e Tm).

Figura VI.52: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 3\text{DTSO}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y).

VI.10.2. Série cis-DTSO₂

As análises de TG/DTG e DSC dos compostos desta série são apresentadas nas Figuras VI.53 a VI.57.

Ao se analisar as curvas TG/DTG, observa-se que os compostos apresentam comportamentos semelhantes na decomposição térmica, ocorrendo em diversos eventos, que podem ser agrupados em três etapas, a primeira correspondente à desidratação e as duas últimas à decomposição do complexo anidro.

Os compostos de La e Ce são os únicos dessa série que não apresentam moléculas de água em suas estruturas, os demais apresentam duas moléculas de água; resultados estes que confirmam a estequiometria sugerida com o auxílio de outras técnicas.

A decomposição dos compostos anidros ocorre em duas etapas para todos os compostos, com exceção do composto de Ce que apresenta uma terceira etapa adicional. Os eventos são sequenciais, entre as etapas não se observa a formação de patamares na curva TG, indicando a não formação de intermediário estável.

A primeira etapa ocorre no intervalo aproximadamente de 150°C a 400°C, e a segunda etapa finaliza ao redor de 750°C; exceto para o composto de Ce onde o evento adicional ocorre entre 650 a 750°C. Para todos os compostos observa-se a formação de um produto estável acima de 750°C.

A Tabela VI.27 relaciona as porcentagens de perda de massa e as respectivas temperaturas na curva DTG para os eventos observados. Os valores dos picos na DTG correspondentes à desidratação varia entre 110-120°C, com exceção do composto de Pr (78°C); os picos intensos referentes as duas etapas da decomposição oscila ao redor de 200°C e 550°C, respectivamente.

Nas curvas DSC observam-se que os valores das temperaturas dos picos são relacionados com aos picos das curvas DTG. Na Tabela VI.28 são relacionadas as temperaturas dos picos da desidratação e decomposição e as respectivas energias envolvidas.

A desidratação dos compostos observada nas curvas DSC, como um evento endotérmico, corresponde somente a um pico, o que indica que a liberação das duas moléculas de água ocorre em uma única etapa. Os picos oscilam ao redor de 120°C, o mesmo tendo sido observado nas curvas DTG.

Tabela VI.27: Porcentagem de perda de massa nas curvas TG e os picos das temperaturas nas curvas DTG dos nos compostos da série cis-DTSO₂.

Ln	desidratação		decomposição (I)			decomposição (II)		
	%	T (°C)	%	T (°C)	T (°C)	T (°C)	%	T (°C)
La	-	-	52,35	229	-	303	29,61	574
Ce	-	-	50,70	209	245	288	29,76	538
Pr	2,46	78	51,64	207	239	295	31,21	558
Nd	2,44	110	50,16		228	295	31,28	555
Sm	2,43	119	45,39	206	-	302	30,07	567
Eu	2,44	111	50,58	197	-	289	29,80	545
Gd	2,45	120	58,17	207	229	302	25,80	567
Tb	2,42	116	53,07	200	-	297	28,19	561
Dy	2,42	122	51,49	214	-	306	31,61	570
Ho	2,41	125	50,84	209	-	308	31,42	586
Er	2,46	114	53,07	193	-	297	28,12	553
Tm	2,40	121	49,72	204	-	309	31,99	571
Yb	2,48	110	56,81	187	-	303	23,62	552
Lu	2,40	122	58,14	205	-	311	23,98	583
Y	2,54	123	54,12	206	-	307	32,07	577

As temperaturas obtidas e os valores das energias de desidratação medidas sugerem que as moléculas de água da estrutura estão coordenadas ao íon metálico central^[42], fato este já verificado na resolução da estrutura do monocristal de Ho.

O pico da fusão foi observado somente para os compostos de La (203°C) e Ce (193°C), sendo que esse evento não é distinto da decomposição. As curvas DSC desses elementos assemelham-se muito à curva DSC do ligante cis-DTSO₂ (Figura V.10) que funde e decompõe simultaneamente, não havendo retorno para linha base.

Para os demais compostos não foi observado nenhum pico endotérmico referente à fusão, o que indica que a fusão ocorre simultaneamente à decomposição, fato este já observado ao medir as temperaturas de fusão desses compostos em capilares, onde os

mesmos sofriam fusão e decomposição simultâneas, decompondo-se em um líquido viscoso enegrecido.

A decomposição é altamente exotérmica, ocorrendo em três eventos simultâneos no intervalo aproximadamente de 180 a 400°C.

Para os valores de ΔH de desidratação não se observa alguma relação no decorrer da série lantanídica. Os valores são relativamente próximos entre si, ao redor de 120 a 150 kJ mol⁻¹, com exceção dos compostos de Pr e Ho que apresentam menores valores.

Na decomposição também não se verifica alguma relação dos valores de ΔH com o decorrer da série, mas observa-se que os valores também apresentam-se relativamente próximos, ao redor de 3000 kJ mol⁻¹.

Tabela VI.28: Temperatura dos picos e energias envolvidas nas curvas DSC dos compostos da série cis-DTSO₂.

Ln	desidratação		decomposição			
	T (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
La	-	-	210	243	295	-3008
Ce	-	-	203	242	290	-2806
Pr	115	80	196	243	297	-3440
Nd	118	106	197	237	297	-3225
Sm	120	164	191	238	297	-2989
Eu	122	187	193	246	296	-3481
Gd	123	171	193	239	301	-3597
Tb	126	136	191	246	299	-2738
Dy	123	174	190	237	301	-3356
Ho	122	58	191	238	302	-3691
Er	126	134	189	240	302	-3143
Tm	123	125	188	236	305	-3356
Yb	120	149	181	234	307	-3620
Lu	125	159	189	239	305	-3084
Y	124	148	190	236	302	-3191

Figura VI.53: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 3\text{cis-DTSO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}$ e Ce) e $\text{Pr(pic)}_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura VI.54: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm} \text{ e } \text{Eu}$).

Figura VI.55: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy).

Figura VI.56: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$ e Tm).

Figura VI.57: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 4\text{cis-DTSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Yb, Lu e Y}$).

VI.10.3. Série trans-DTSO₂

As curvas TG/DTG e DSC, para os compostos da série trans são apresentadas nas Figuras VI.58 a VI.62. Verifica-se que a decomposição térmica de todos os compostos é semelhante.

Observa-se que os compostos dessa série não apresentam perda de massa correspondente à desidratação, como observado nas curvas dos compostos da série cis, evidenciando que estes não apresentam moléculas de água em suas estruturas, confirmando os resultados obtidos por outras técnicas.

A decomposição ocorre em duas etapas para todos os compostos, com exceção dos compostos de Ce e Tb que apresentam uma terceira etapa adicional. Os eventos são sequenciais, entre as etapas não se observa a formação de patamares na curva TG, indicando a não formação de intermediário estável.

A primeira etapa ocorre em dois eventos, no intervalo aproximadamente de 200°C a 400°C, com exceção dos compostos do início da série La - Nd que ocorre como único evento.

Verifica-se que as temperaturas dos picos das curvas DTG diminuem no decorrer da série lantanídica e a temperatura do pico da curva do Y situa-se próxima ao do Dy e Ho. Essas observações são explicadas em termos de raio iônico dos Ln(III). Vários estudos sobre o comportamento térmico de compostos de lantanídeos indicam que a estabilidade térmica diminui com o raio iônico; e o raio do Y(III) situa-se próximo aos raios de Dy(III) e Ho(III).

A segunda etapa da decomposição ocorre como único evento que finaliza ao redor de 750-800°C; exceto para os compostos de Ce e Tb, onde o evento adicional ocorre entre 650 a 750°C. Para todos os compostos observa-se a formação de um produto estável acima de 800°C.

A Tabela VI.29 relaciona as porcentagens de perda de massa e as respectivas temperaturas na curva DTG para os eventos observados.

Tabela VI.29: Porcentagem de perda de massa nas curvas TG e os picos das temperaturas nas curvas DTG para os compostos da série trans-DTSO₂.

Ln	%	T (°C)	T (°C)	%	T (°C)
La	45,56	299	-	34,03	560
Ce	46,01	283	-	30,33	515
Pr	47,69	279	-	32,97	549
Nd	49,02	279	-	32,52	548
Sm	47,11	286	311	32,88	561
Eu	49,25	261	299	30,38	549
Gd	51,20	283	311	30,11	565
Tb	47,40	265	299	29,11	564
Dy	46,27	277	313	34,84	569
Ho	47,93	275	313	34,55	582
Er	48,99	256	304	32,35	561
Tm	48,36	268	316	34,88	570
Yb	51,66	252	303	29,54	563
Lu	46,91	263	318	32,81	586
Y	54,16	271	314	31,91	580

Os picos das curvas DSC com os das curvas DTG dos respectivos compostos, se relacionam. Os valores das temperaturas dos picos e as respectivas energias envolvidas nas curvas DSC são apresentadas na Tabela VI.30.

O composto de La é o único que apresentou pico referente à fusão (146°C e 19,85 kJ mol⁻¹), enquanto que para os outros compostos não foram observados, indicando que os mesmos fundem e se decompõem simultaneamente. A decomposição é altamente exotérmica, ao redor de 2500-3000 kJ mol⁻¹, ocorrendo em dois eventos simultâneos no intervalo aproximadamente de 230 a 400°C.

Verifica-se também o mesmo comportamento em relação ao raio iônico dos lantanídeos e ítrio ao compararmos o valores dos picos mais energéticos nas curvas DSC.

Tabela VI.30: Temperatura dos picos e energias envolvidas nas curvas DSC dos compostos da série trans-DTSO₂.

Ln	T (°C)	T (°C)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
La	273	290	-2588
Ce	286	297	-2928
Pr	282	301	-3039
Nd	279	302	-2829
Sm	280	301	-2236
Eu	263	300	-2434
Gd	276	304	-2200
Tb	266	301	-2851
Dy	267	303	-2381
Ho	265	303	-2509
Er	252	305	-3019
Tm	253	302	-2554
Yb	248	306	-2785
Lu	255	307	-2703
Y	261	304	-2342

Figura VI.58: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2 \text{ trans-DTSO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ e Pr).

Figura VI.59: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ e Eu).

Figura VI.60: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy).

Figura VI.61: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$ e Tm).

Figura VI.62: Curvas TG/DTG e DSC dos $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 2\text{trans-DTSO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$, Lu e Y).

A estabilidade térmica dos compostos das três séries para um mesmo lantanídeo, de um modo geral, é bastante semelhante. Pode-se verificar pequenas diferenças quando, por exemplo, analisamos as curvas TG na Figura VI.63 para os compostos de Y, podemos verificar que o composto da série cis é o menos estável, decompondo-se numa temperatura mais baixa em relação aos outros dois que apresentam estabilidade semelhante.

A mesma constatação pode ser feita ao analisarmos as curvas DSC na Figura VI.64, no intervalo de temperatura analisada. Neste caso a diferença de estabilidade térmica fica mais nítida; os compostos da série cis se decompõem a uma temperatura mais baixa. Pode-se verificar ainda que os compostos da série cis liberam uma maior quantidade de energia na decomposição, seguidos pelos compostos da série trans e DTSO (Tabela VI.31).

Tabela VI.31: ΔH (kJ mol⁻¹) de decomposição para os compostos das séries estudadas.

	DTSO	cis-DTSO ₂	trans-DTSO ₂
La	-2340	-3008	-2588
Ce	-2294	-2806	-2928
Pr	-2505	-3440	-3039
Nd	-2277	-3225	-2829
Sm	-2338	-2989	-2236
Eu	-2453	-3481	-2434
Gd	-2438	-3597	-2200
Tb	-2354	-2738	-2851
Dy	-2586	-3356	-2381
Ho	-2706	-3691	-2509
Er	-2344	-3143	-3019
Tm	-2347	-3356	-2554
Yb	-2481	-3620	-2785
Lu	-2295	-3084	-2703
Y	2281	-3191	-2342

Figura VI.63: Curvas TG dos compostos Y(III) das séries DTSO, cis-DTSO₂ trans-DTSO₂.

Figura VI.64: Curvas DSC dos compostos Y(III) das séries DTSO, cis-DTSO₂ trans-DTSO₂.

Moura^[43] no estudo da decomposição térmica de metanossulfonatos de lantanídeos com aminóxidos aromáticos obteve como resíduos a 900°C dioxissulfatos de lantanídeos. Santos^[44] no estudo dos sais p-toluenossulfonatos de terras raras hidratados, também obteve como resíduos da decomposição térmica, na mesma temperatura, oxissulfatos com diferentes estequiometrias.

Da mesma maneira, foi investigado nesse trabalho os resíduos obtidos da termogravimetria a 900°C. As amostras foram submetidas à análise elementar e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Obteve-se como produtos da decomposição térmica, dioxissulfatos dos respectivos elementos ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$), sugeridos a partir de cálculos estequiométricos. A presença de íon sulfato foi verificada por testes qualitativos com $\text{Ba}^{2+}/\text{HCl}$ e análise dos espectros de absorção na região do infravermelho.

Analizando os espectros de absorção na região do infravermelho dos produtos da decomposição térmica dos compostos de Ho(III) apresentados na Figura VI.65, observam-se bandas características ao estiramento do íon sulfato.

A Tabela VI.32 relaciona as frequências dos estiramentos do íon sulfato nos produtos da decomposição térmica dos compostos de Ho estudados e a de outros compostos da literatura.

Tabela VI.32: Frequências (cm^{-1}) observadas do estiramento do íon sulfato.

Compostos	ν_1	ν_3	ν_4
série DTSO	1000	1218, 1130 e 1066	665, 614 e 561
série cis-DT SO_2	1004	1218, 1130 e 1065	667, 620 e 562
série trans-DT SO_2	1004	1215, 1130 e 1066	612 e 564
$\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3$ ^[45]	1001	1211, 1130, 1061	660, 618, 606
$\text{Ho}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ^[46]	997	1200, 1140, 1085	680, 651, 607
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ^[43]	1000	1215, 1120, 1059	665, 620, 604

Figura VI.65: Espectro de absorção na região do infravermelho dos produtos da decomposição térmica a 900°C dos compostos de Ho.

A termobalança utilizada na obtenção das curvas TG limita a análise até 900°C, não sendo possível a continuidade da decomposição térmica até obtenção dos respectivos óxidos.

Leskelä e Niinistö^[46, 47] reportam que os dioxissulfatos de lantanídeos se decompõem acima de 1000°C.

Santos^[44] estudou a faixa de temperatura em que os oxissulfatos são termicamente estáveis, decompondo-se em seguida para os respectivos óxidos. Os oxissulfatos de La, Pr e Sm são estáveis até aproximadamente 1200°C.

A não formação de patamares nas curvas TG, evidenciou a não formação de intermediários estáveis, não possibilitando o estudo mais detalhado da decomposição térmica.

Alguns estudos da decomposição térmica de sistemas contendo picratos têm sido reportados.

Matos et alli^[6], estudando as curvas TG dos compostos de Ln(pic)₃ e dimetilsulfóxido, propuseram que a decomposição térmica inicia-se com a perda dos

ligantes, em duas etapas, com formação do intermediário $\text{Ln}_2\text{O}(\text{pic})_4$ a 300 C. A formação do óxido se dá entre 400 - 700 C.

A formação do mesmo intermediário foi observada por Vicentini et alli ^[48] ao estudarem a decomposição térmica do $\text{Ln}(\text{pic})_3$ e 4-picolina-N-óxido.

Silva et alli ^[9] estudaram o comportamento térmico de compostos de $\text{Ln}(\text{pic})_3$ e rac-bis(etilsulfinil)metano e observaram também que a perda parcial dos ligantes se dá logo após a fusão. Uma parte de ligante sofre decomposição juntamente com o picrato, resultando num resíduo a 750°C de dioxissulfato.

Zinner et alli ^[4] estudaram a decomposição térmica de $\text{Ln}(\text{pic})_3$ e tetrametilenossulfóxido e observaram que, dos três ligantes coordenados, dois são liberados inicialmente em duas etapas. Os picratos e o terceiro ligante são decompostos concomitantemente, resultando num resíduo a 800°C que contém íons sulfato. A 900°C obtiveram os óxidos dos lantanídeos pesados e a 1150°C os óxidos dos lantanídeos leves.

Melo et alli ^[3] no estudo dos complexos de $\text{Ln}(\text{pic})_3$ e benzil-t-butil-sulfóxido observaram que a perda de massa inicia-se também com o ligantes, sendo liberados três ligantes dos quatro ligantes coordenados, obtendo dioxissulfatos como resíduo a 900°C,.

Santos ^[44] estudou a obtenção de dioxissulfeto de terras raras a partir da redução dos dioxissulfatos. Os dioxissulfatos foram obtidos pela decomposição dos p-toluenossulfonatos de terras raras hidratados em atmosfera de ar. Após a obtenção dos dioxissulfatos, continuou-se o aquecimento em atmosfera redutora ($\text{Ar} + \text{H}_2$) até a obtenção dos respectivos dioxissulfetos.

Os dioxissulfetos de terras raras são fósforos com propriedades luminescentes com diversas aplicações.^[49] A síntese desses materiais não é simples, são preparados a partir da reação de óxidos de terras raras com agentes sulfurizantes.^[50, 51] Santos, com o seu trabalho, contribuiu com uma nova rota de síntese desses fósforos.

Assim como no trabalho de Santos, os compostos obtidos neste trabalho, a partir de estudos de decomposição térmica, poderão também vir a ser utilizados como precursores para obtenção dos dioxissulfetos de terras raras.

Os compostos desse trabalho apresentaram comportamento semelhante ao relatado na literatura no que se refere à decomposição térmica, o que permite estabelecer algumas similaridades entre esses sistemas.

Com base nos resultados obtidos nas análise térmica e relacionando com os dados da literatura é possível sugerir que a decomposição dos ligantes e dos picratos são

simultâneas até a formação de um resíduo a 900°C que foi identificado como dioxissulfato de lantanídeos.

Para verificar a composição dos compostos intermediários, haveria a necessidade de se fazer ensaios que permitissem o aquecimento até valores de temperaturas pré-estabelecidas pelas curvas TG; em seguida, caracterizando essas amostras com análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios-X do pó e testes quantitativos para nitratos, sulfatos e sulfetos.

Os estudos desses pseudos intermediários, como também dos voláteis poderão ser feitos em trabalhos futuros, utilizando as técnicas termoanalíticas simultâneas TG/DTG acopladas a cromatografia gasosa e espectrometria de massa: TG/DTA-CG/MS. Esse sistema, único no país, já vem sendo aplicado nesses três últimos anos, na caracterização dos intermediários e de voláteis em estudos termoanalíticos de alguns trabalhos^[44, 52 - 54] realizados no LATIG.

VI.11. Referências bibliográficas

- [1] MIRANDA Jr., P., CARVALHO, C. C., ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., ISOLANI, P. C., VICENTINI, G. and ZINNER, L. B., **J. Alloys Comp.**, 303-304 (2000) 162.
- [2] MELO, W. C., BARRIENTOS ASTIGARRAGA, R. E., ISOLANI, P. C., ZINNER, L. B., ZAIM, M. H. and VICENTINI, G., **An. Assoc. Bras. Quim.**, 44 (1995) 18.
- [3] MELO, W. C., ZAIM, M. H., MATOS, J. R., ISOLANI, P. C., ZINNER, K. and ZINNER L. B., **J. Alloys Comp.**, 225 (1995) 344.
- [4] ZINNER, L. B., MATOS, J. R., SILVA, M. A. A. and MATOS, J. E. X., **Thermochim. Acta**, 242 (1994) 253.
- [5] ZINNER, L. B., AYALA, J. D., SILVA, M. A. A., BOMBIERI, G. and DEL PRA, A., **J. Crystallogr. Spectrosc. Res.**, 24 (1994) 445.
- [6] MATOS, J. R., ZINNER, L. B., and VICENTINI, G., **Thermochim. Acta**, 214 (1993) 361.
- [7] VICENTINI, G., ZINNER, L. B. and ZINNER, K., **Koord. Khim.**, 17 (1991) 422.
- [8] MATOS, J. R., FARIA, Z. F., GIOLITO, I., ZINNER, L.B. and VICENTINI, G., **Thermochim. Acta**, 205 (1992) 253.
- [9] SILVA, M. A. A., MATOS, J. R., ZAIM, M. H. and ZINNER, L. B., **An. Assoc. Bras. Quim.**, 46(1997)1.
- [10] SILVA, M. A. A., ZAIM, M. H., ISOLANI, P. C., WLADISLAW, B., ZINNER, L.B. and ZINNER, K., **J. Coord. Chem.**, 36 (1995) 311.
- [11] AYALA, J. D., ZINNER, L. B., VICENTINI, G., DEL PRA, A. and BOMBIERI, G., **Inorg. Chim. Acta**, 211 (1993) 161.
- [12] AYALA, J. D., VICENTINI, G., DEL PRA, A. and BOMBIERI, G., **Acta Crystallogr.**, C50 (1994) 1458.
- [13] WERNER, A. and MIOLATI, A. Z., **Phys. Chem.**, 12 (1893) 35.
- [14] GEARY, W. J., **Coord. Chem. Rev.**, 7 (1971) 81.
- [15] HENRIE, D. E., FELLOWS, R. L. and CHOPPIN, G. R., **Coord. Chem. Rev.**, 18 (1976) 199.
- [16] BÜNZLI, J.-C. G., in **Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Sciences Theory and Practice**, Bünzli, J.-C. G. & Choppin, G. R. eds., Elsevier, New York (1989).
- [17] CARO, P. and DEROUET, J., **Bull. Soc. Chim Fr.**, 1 (1972) 46.
- [18] Mc GRAKEN, D. D. and DORN, W. S., **Numerical methods and fortran programing**, Wiley, N.Y., Int. Ed. (1966).
- [19] HENRIE, D. E. and CHOPPIN, G. R., **J. Chem. Phys.**, 49 (1968), 477.
- [20] SINHA, S. P., **Spectrochim. Acta**, 22 (1966) 57.
- [21] JUDD, B. R., **Phys. Rev.**, 127 (1962) 750.

- [22] OFELT, G. S., **J. Chem. Phys.**, **37** (1962) 511.
- [23] PORCHER, R. and CARO, P., **Seminaires de Chimie de l'état solide**, **5**, (1972) 141.
- [24] PEACOCK, R. D., **The intensities of lanthanide f-f transitions. Struct. Bond.**, Springer - Verlag, New York v. **22** (1975) 84.
- [25] FOSBERG, J. H.; **Coord. Chem. Rev.**, **10** (1973) 195.
- [26] BUONO-CORE, G. E. and LI, H., **Coor. Chem. Rev.**, **70** (1990) 60.
- [27] MELO, C.V.P., **Síntese, Caracterização, Estudos Espectroscópicos e Termoanalíticos de Compostos de Picratos de Lantanídeos com o Ligante N,N-Dimetilacetamida (DMA)**, São Paulo (1997) [Tese de Doutorado, IQ-USP].
- [28] BLASSE, G. and BRIL, A., **Phil. Tech. Rev.**, **31** (1970) 312.
- [29] SINHA, S. P., **Europium**, Springer-Verlag New York Inc. (1967).
- [30] LUMB, M. D., **Luminescence Spectroscopy**; Academic Pres, London (1978) 109.
- [31] SHELDRIK, G. M., **SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures**, University Gottingen, Germany (1990).
- [32] PATTERSON, A. L., **Phys. Rev.**, **46** (1943) 372.
- [33] SHELDRIK, G. M., **SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structure**, , University Gottingen, Germany 1(993-7)
- [34] ZSOLNAI ZORTEP, L., **An Interactive Molecular Graphics Program**. University of Heidelberg, Germany (1995).
- [35] ISOLANI, P. C., OLIVATO, P. R., RUIZ-FILHO, R., VICENTINI, G and ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., **J. Coord. Chem.**, **48** (1999) 391.
- [36] BARBERATO, C., CASTELLANO, E. E., VICENTINI, G. ISOLANI, P. C. and LIMA, M. I. R., **Acta Crystallogr.**, **C50** (1994) 351.
- [37] MELO, C. V. P., VICENTINI, G., CASTELLANO, E. E. and ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., **J. Alloys Comp.**, **225** (1995) 350.
- [38] SILVA, A. G., VICENTINI, G., ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. and CASTELLANO, E. E., **J. Alloys Comp.**, **225** (1995) 354.
- [39] MARINHO, E. P., MELO, D. M. A., ZINNER, L. B., ZINNER, K., CASTELLANO, E. E., ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., ISOLANI, P. C. and VICENTINI, G., **Polyhedron**, **16** (1997) 3519.
- [40] NUNES, F. C. C., ZINNER, K., ZINNER, L. B., CARVALHO, C. C. ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. and VICENTINI, G., **Inorg. Chim. Acta**, **292** (1999) 249.
- [41] DREW, M. G. B., **Coord. Chem. Rev.**, **24** (1977) 179.
- [42] PERLEPES, S. P., KABANOS, T., LAZARIDOU, V. and TSANGARIS, J. M., **Inorg. Chim. Acta**, **117** (1986) 27.
- [43] MOURA, M.F.V., **Estudo Comparativo da Decomposição Térmica de Alguns Metanossulfonatos de Lantanídeos Hidratados e seus Compostos de Adição com Aminóxidos Aromáticos**, São Paulo (1998) [Tese de Doutorado, IQ-USP].

- [44] SANTOS, A.V., **p-Toluenossulfonatos de Terras Raras Hidratados: Síntese, Caracterização e Estudo Termooanalítico em Diferentes Atmosferas**, São Paulo (1998) [Tese de Doutorado IQ-USP].
- [45] SURGUTSKII, V. P., GAIVORONSKII, V. I. and SEREBRENNIKOV, V. V., **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 13 (4) (1968) 527.
- [46] NIINISTÖ, L. and LESKELÄ, M., in **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, Gschneider, K. A. and Eyring, L., eds., Elsevier, Amsterdam (1987) 91.
- [47] LESKELÄ, M. and NIINISTÖ, L., **J. Thermal Anal.**, 18 (1980) 307.
- [48] VICENTINI, G., SILVA, E. M., MATOS, J. R. and ZINNER, K. **Thermoch. Acta**, 195 (1992) 39.
- [49] BAYBARS, A R. D., FAHEY, J. A. and HAINE, R. G., **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 36 (1974) 2023.
- [50] LUIZ, J.M., **Oxissulfetos de Lantânio e de Ítrio Ativado por Európio: Síntese e Caracterização**, Araraquara (1989) {Dissertação de Mestrado UNESP}.
- [51] RETAMERO, R. C., STUCCHI, E. B., LUIZ, J. M., **Química Nova**, 14(1) (1991) 4.
- [52] MERCURI, L. P., SANTOS, A.V, MIYANO, M.H. e MATOS, J.R. **I CBRATEC "Análise Térmica e Calorimetria: Potencialidades e Versatilidades"- Poços de Caldas - MG** (1998) 96.
- [53] MIYANO, M. H., MERCURI, L. P., AQUINO, A. R., IONASHIRO, M., MELIOS, C. B. e MATOS, J. R., **Anais Assoc. Bras. Quím.**, 47(4) (1998) 301.
- [54] SANTOS, A. V., MERCURI, L. P., MIYANO, M. H. e MATOS, J. R., **Anais Assoc. Bras. Quím.**, 47(4) (1998) 373.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foram sintetizados o ligante 1,3-ditiano-1-óxido (DTSO) a partir da oxidação do 1,3-ditiano com metaperiodato de sódio, e os ligantes cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido (cis-DTSO₂) e trans-1,3-ditiano-1,3-dióxido (trans-DTSO₂) a partir da oxidação do DTSO com o ácido m-cloroperoxibenzóico.

Comprovou-se a obtenção dos ligantes, inicialmente com análise elementar de C, H e S e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com o surgimento da banda do estiramento do grupo sulfóxido. Mediu-se o intervalo de fusão, verificando-se que os ligantes fundem em temperaturas diferentes. Os isômeros cis e trans apresentaram comportamentos bem diferentes quanto à fusão e testes de solubilidade, sendo o isômero cis muito menos solúvel que o trans, característica esta que possibilitou a separação desses isômeros por diversas recristalizações com álcool etílico.

A distinção entre os ligantes também foi feita por RMN de ¹H e de ¹³C. A estrutura do ligante DTSO no estado cristalino resolvida por difração de raios-X do monocristal indicou a conformação equatorial. A diferença de estabilidade térmica foi estabelecida por análises TG/DTG e DSC.

Os picratos de lantanídeos hidratados, Ln(pic)₃ · xH₂O, já foram parcialmente caracterizados em outros trabalhos e o estudo do seu comportamento térmico não é tão abrangente nos trabalhos da literatura, devido às suas propriedades explosivas quando aquecidos. Essa Tese veio a contribuir no estudo da decomposição térmica dos picratos por análise TG/DTG e DSC. O número de moléculas de água de hidratação foi quantificado por TG associado a análise elementar de C, H, N e Ln.

Com os ligantes e os picratos de lantanídeos hidratados, foram sintetizadas três séries de compostos de adição. Com base na análise elementar e posteriormente associada à análise térmica, foi possível a obtenção da estequiometria dos compostos: Ln(pic)₃ · 3DTSO (Ln = La-Lu e Y); Ln(pic)₃ · 3cis-DTSO₂ (Ln = La e Ce) e Ln(pic)₃ · 4cis-DTSO₂ · 2H₂O (Ln = Pr-Lu, Y) e Ln(pic)₃ · 2trans-DTSO₂.

A coordenação dos ligantes aos lantanídeos foi verificada por estudos dos espectros de absorção na região do infravermelho, que indicaram o deslocamento do estiramento S=O nos compostos para regiões de menor frequência quando comparados ao ligante livre.

A coordenação dos picratos foi estudada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Como existe mais de um modo de coordenação, a análise dos

espectros não é tão simples. A difração de raios-X do monocristal foi uma ferramenta importantíssima nesse estudo.

Os ânions picratos encontram-se coordenados ao íon lantanídeo de maneira bidentada nos compostos da série DTSO. Na série trans-DT₂SO₂, somente um picrato coordenou-se de maneira bidentada. Já na série cis-DT₂SO₂ os picratos não estão coordenados, fazendo parte do empacotamento por meio de ligações de hidrogênio.

Todos os compostos apresentaram-se como não-eletrólitos nos ensaios de condutância eletrolítica molar em acetonitrila e nitrometano. O caráter não-eletrólito dos compostos da série cis-DT₂SO₂, nos solventes examinados, deve-se provavelmente à formação de pares iônicos.

As características luminescentes dos compostos foram examinadas por espectroscopia de emissão do európio. Ao incidir a luz ultravioleta nas amostras de Eu, já foi possível perceber as diferenças entre eles. As intensidades luminescentes dos compostos de Eu-DT₂SO e Eu-trans são relativamente semelhantes, enquanto que o composto Eu-cis praticamente não apresentou essa propriedade.

Os sítios de simetria ao redor do Eu nesses compostos são diferentes: C_{4v} para o Eu-DT₂SO, C₄ para o Eu-cis e C_{2v} para o Eu-trans.

Para cada série de compostos de adição foi resolvida, por difração de raios-X do monocristal, a estrutura de um composto. Com estudos de difração de raios-X do pó, determinaram-se as séries isomorfas.

Os compostos da série DT₂SO apresentaram número de coordenação nove, com os átomos de oxigênio arranjados num antiprisma quadrado monoencapuzado. Os compostos da série cis e trans apresentaram número de coordenação oito, com os átomos de oxigênio arranjados num antiprisma quadrado e prisma trigonal biencapuzado, respectivamente.

O comportamento térmico dos compostos de adição foi examinado por TG/DTG e DSC. Os compostos das séries trans-DT₂SO₂ e DT₂SO apresentaram-se anidros; já os compostos da série cis-DT₂SO₂ apresentaram-se diidratados.. Os valores de energia, medidos por DSC, como também a temperatura da perda de massa correspondente à desidratação, indicaram tratar-se de moléculas de água coordenadas ao lantanídeo. A estrutura resolvida por raios-X (método do monocristal) comprovou essas observações da análise térmica.

A estabilidade térmica foi estudada e os compostos da série cis-DTSO₂ são os menos estáveis, decompondo-se numa temperatura mais baixa em relação aos compostos das séries DTSO e trans-DTSO₂, que apresentaram estabilidade térmica semelhante.

Obteve-se, como resíduo a 900°C, Ln₂O₂SO₄, que foi identificado por testes qualitativos de sulfato e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os dioxissulfatos de lantanídeos apresentam importância tecnológica, pois podem ser usados como precursores na obtenção do Ln₂O₂S, que é um fósforo que apresenta diversas aplicações.

A estrutura do monocristal do composto de Eu da série trans-DTSO₂ indicou que os compostos dessa série são poliméricos. Testes de solubilidade desses compostos indicaram que eles são muito pouco solúveis em etanol, nitrometano, acetonitrila, acetona e metanol, quando comparados com os compostos das séries cis-DTSO₂ e DTSO.