UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

Universidade de São Paulo

Instituto de Química

-Departamento de Química Fundamental-

**Síntese e Caracterização de Compostos de Adição Entre
Tiocianatos de Terras Raras e Tripiperidino fosfinóxido.**

Mauro Francisco Pinheiro da Silva

Dissertação de Mestrado

B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
20488

Universidade de São Paulo

Instituto de Química

-Departamento de Química Fundamental-

**Síntese e Caracterização de Compostos de Adição Entre
Tiocianatos de Terras Raras e Tripiperidíniofosfinóxido.**

Mauro Francisco Pinheiro da Silva

Dissertação de Mestrado

Orientador
Prof. Dr. Paulo Celso Isolani

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005566

Ficha Catalográfica

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

Silva, Mauro Francisco Pinheiro da
S586si Síntese e caracterização de compostos de adição entre
tiocianatos de terras raras e tripiperidino fosfinóxido / Mauro
Francisco Pinheiro da Silva. -- São Paulo, 2003.
93p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Isolani, Paulo Celso

1. Terras raras 2. Espectroscopia : Terras raras 3.
Compostos de európio 4. Compostos de neodímio I. T.
II. Isolani, Paulo Celso, orientador.

546.4 CDD

***“Síntese e caracterização de compostos de
adição entre tiocianatos de terras raras e
tripiperidino fosfinóxido”***

MAURO FRANCISCO PINHEIRO DA SILVA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de Mestre em Química - Área: Química Inorgânica.

Aprovado por:

Prof. Dr. PAULO CELSO ISOLANI
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. WANDA DE OLIVEIRA
IQ - USP

Profa. Dra. MARIA CLÁUDIA FRANÇA DA CUNHA FELINTO
IPEN - SP

SÃO PAULO
11 DE JUNHO DE 2003.

...Quem semeia coisas materiais
não colhe nada que valha a pena.
S. Exupéry

...É pela suas virtudes que você é bem punido.
F. Nietzsche

...Se Deus vier,
que venha armado!
Lampião

Agradecimentos

*À memória de meu pai
À minha mãe*

Ao meu amor, Débora, pela mulher extraordinária que é e pelo apoio constante.

Aos meus irmãos Paulo e Guilherme.

Nenhum homem é uma ilha isolada; cada homem é uma partícula do continente, uma parte da terra. Assim, se um pedaço de terra da Europa é arrastado para o mar, a Europa não será mais a mesma; do mesmo modo, a morte de qualquer homem me diminui, porque sou parte da humanidade. E por isso, ao passar por um funeral, não pergunte por quem os sinos dobram; eles dobram por ti.

J. Donne

Ao Prof. Geraldo Vicentini, in memoriam, pelo exemplo de profissionalismo, liderança, orientação segura e amizade.

Ao Prof. Paulo Celso Isolani pelo comprometimento com o término deste trabalho, confiança, amizade e principalmente compreensão.

Ao prof. Jivaldo e o Grupo Latig pelas Análises térmicas.

Ao Prof. Julio Zukerman-Schpector pela coleta e resolução da estrutura do complexo de praseodímio.

Ao Prof. Shigueo Watanabe pela confiança e convívio.

Ao Joaquim Nóbrega pelo valioso estágio.

Aos Prof^s. Douglas Wagner Franco, Luiz Henrique Mazo pela iniciação à ciência.

Ao Prof.Dr. Wagner Polito pelas valiosas dicas.

Um agradecimento especial aos amigos Omara e Antônio, pela amizade e exemplos contínuos de solidariedade.

À Perpétua pelos carbonatos de terras raras.

Um agradecimento especial à amiga, Tereza pela contribuição na forma de tiocianatos.

À Graziela pela grande amiga que é e pela ajuda constante.

À Kiyoe pelas valiosas dicas, sem as quais não teria terminado este trabalho.

Ao pessoal do laboratório:, D. Fátima, Patrícia, Pedro, Marcelo, pelos momentos de alegria e descontração.

Ao IQ e todos seus integrantes que de uma maneira ou de outra contribuíram ao andamento desse trabalho.

Índice

Abstract	iV
Resumo	V

Capítulo 1. Introdução e Objetivos

2

1.1. Introdução	2
1.2. Objetivos	3
1.3. Referências Bibliográficas	4

Capítulo 2. Considerações Gerais

7

2.1. Terras Raras	8
2.1.1. Aspectos Gerais	8
2.1.2. Configurações Eletrônicas e Propriedades Físico Químicas	10
2.1.3. Considerações Espectroscópicas Sobre Lantanídeos 3+	13
2.2. Considerações Sobre o Ânion Tiocianato	14
2.3. Considerações Sobre o Ligante Tripiperidino fosfinóxido	15
2.4. Referências Bibliográficas	17

Capítulo 3. Parte Experimental

21

3.1. Materiais e Reagentes	21
3.2. Síntese dos Compostos de Adição	21
3.2.1. Preparação de Carbonatos Básicos de Lantanídeos	21
3.2.2. Preparação de Tiocianatos de Lantanídeos e Ítrio	21
3.2.3. Síntese dos Compostos de Adição Entre Tiocianatos de Lantanídeos e Tripiperidino fosfinóxido	22
3.3. Caracterização dos Compostos de Adição	24
3.3.1. Análise Elementar de Carbono Nitrogênio e Hidrogênio	24
3.3.2. Condutância Eletrolítica Molar	24

3.3.3. Testes de Solubilidade	24
3.3.4. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	24
3.3.5. Espectro de absorção na Região do Visível do composto de neodímio	25
3.3.6. Espectro de Emissão na Região do Visível do Composto de Európio	25
3.3.7. Difractogramas de Raios-X (método do pó)	25
3.3.8. Difractogramas de raios -X (método do monocristal)	26
3.3.9. Termogravimetria /Termogravimetria Derivada(Tg/DTg)	26
3.4. Referências Bibliográficas	27

Capítulo 4. Considerações Sobre as Técnicas Analíticas 29

4.1 Espectroscopia na região do infravermelho	29
4.2 Condutância Eletrolítica	30
4.3 Difração de Raios - X	32
4.4 Espectroscopia de Absorção e Emissão na Região do Visível	35
4.4.1. Transições Hipersensitivas	35
4.4.2. Regras de Seleção	36
4.4.3. Efeito Nefelauxético	37
4.4.4. Fator de Covalência	39
4.4.5. Parâmetro de Covalência de Sinha	39
4.4.7. Considerações Sobre o Espectro de Absorção do íon Neodímio	40
4.4.8. Considerações Sobre Espectroscopia de Emissão na Região do Visível	41
4.4.9. Considerações Espectroscópicas Sobre o Íon Európio	43
4.4.10. Considerações sobre Análises Térmicas	46
4.5 Referências Bibliográficas	48

Capítulo 5. Resultados e Discussão 51

5.1. Aspectos Gerais e Estequiometria dos Compostos	51
---	----

5.2. Medidas de Condutância	52
5.3. Difração de Raios –X (método do pó)	54
5.4. Espectroscopia no Infravermelho	58
5.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Visível do Composto de Neodímio	64
5.6. Espectroscopia de Emissão na Região do Visível	65
5.7. Difração de Raios –X (método do monocristal)	69
5.8. Análise Térmica	74
5.9. Referencia Bibliográficas	78
 Capítulo 6. Conclusão e Continuidade	 82
6.1. Considerações Finais	82
6.2. Continuidade	82

Abstract

In this work the synthesis and characterization of trivalent rare earth (La, Ce Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm Yb, Lu and Y) adducts between isothiocyanate with tripiperidinophosphin oxide (tpppO) are reported.

The rare earth adducts were prepared by the reaction between lanthanides thiocyanates and tpppO in ethanolic solution. The complexes were characterized by elemental analysis, thermo gravimetric analysis, conductance measurements in millimolar acetonitrile solutions, IR absorption spectroscopy, uv-vis absorption spectrum of the neodymium compound, emission spectrum of europium, dysprosium and terbium compounds, X-ray powder patterns and X-ray diffraction through the monocrystal method of the praseodymium compound.

Elemental analyses data strongly suggest the general formula $[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ for the complete series. Electrolytic conductivity measurements in millimolar acetonitrile solutions yielded values in range 75 to 22 S cm² mole⁻¹. These values suggest the non-electrolyte natures of the adducts.

X-Ray powder diffraction pattern suggest the existence of three isomorphous series: 1) La; 2) Ce, Nd Pr; 3) Sm, Gd, Eu, Ho, Er, Tb, Lu and Y.

All absorption spectra in IR region are similar and exhibit $\nu(\text{CN})$ in the region of 2050 cm⁻¹. This is indicative that the anion is coordinated through the nitrogen atom, or, in other words, the anion is in the isothiocyanate form. In addition, these bands are split into two components in all complexes (except for Eu and Tb), evidencing that these anions are not all equivalent. In the IR spectra it is also possible to observe $\delta(\text{NCS})$ at ca. 470-480 cm⁻¹ and this also point out coordination through the nitrogen atom.

In the IR spectra also $\nu(\text{PO})$ is shifted to lower energies by ca. 10 cm⁻¹ with respect to free tpppO. This indicates coordination through the phosphoryl oxygen. It is also noteworthy that $\nu(\text{PN})$ presents a consistent positive shift throughout the whole series of complexes.

Absorption spectra of a neodymium compound were recorded. The hypersensitive band $^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ appears, while the $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ could not be observed experimentally. The first transition was observed to be centered at 17124 cm⁻¹. From this value, the nephelauxetic parameter, $\beta = 0,989$, covalence factor, $b_{1/2} = 0,072$ and Sinha covalence parameter $\delta = 1,06$

were calculated. These value point out the essentially electrostatic nature of metal-ligand bonds.

The emission spectra of europium compound at 77 K presents one $^5D_0 \rightarrow ^7D_0$ peak (578 nm), three $^5D_0 \rightarrow ^7D_1$ peaks (593, 595, 597nm) and five for $^5D_0 \rightarrow ^7D_2$ band (611, 614, 617, 618, 620 nm). Taking into account the presence of $^5D_0 \rightarrow ^7D_0$ and the splits of $^5D_0 \rightarrow ^7D_2$ and $^5D_0 \rightarrow ^7D_1$ peaks the C_{3v} symmetry can be proposed for this coordination polyhedron.

Thermal analyses were carried out for Ce, Nd and Gd complexes. Tg-DTG curves show mass losses starting at 284-320 °C up to 1000 °C. At 1200 °C another mass loss occurs. The curves, however, are quite different whereas the Ce complex shows five non-resolved events between 300 and 400°C, the Nd adducts shows two non-resolved events and the Gd only a broad peak. The mass of the final residues (above 1300°C) are consistent with the corresponding lanthanide phosphate. Infrared spectra of these residues were recorded, confirming this assumption.

Single-crystal X-ray diffraction analysis of the Pr complex was carried out. The crystal system is the monoclinic, space group C_c , with four molecules per unit cell. The coordination polyhedron is a slightly distorted trigonal antiprism with C_{3v} symmetry. The coordination number is 6. All anion are in the thiocyanate form and coordinated through their nitrogen atoms in one base of antiprism whereas the ligand (tpppO) are bonded to the other base through their oxygen atoms.

Resumo

Neste trabalho a síntese e caracterização de adutos entre tiocianatos de terras raras trivalentes (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y) e tripiperidino-fosfinóxidos (tpppO) são reportados.

Os adutos foram preparados pela reação entre tiocianatos de lantanídeos e tpppO em soluções etanólicas. Os complexos foram caracterizados por análises elementares, análises termogravimétricas, medidas de condutância em soluções milimolares, espectroscopias de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do visível do complexo de neodímio, espectroscopia de emissão na região do visível do composto de európio, térbio e disprósio, difratograma de raios-X pelo método do pó e difratogramas de raios-X pelo método do mono cristal do composto de praseodímio.

As análises elementares sugeriram fortemente a fórmula $[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ como representativa de toda a série de complexos. As medidas de condutividade de soluções milimolares em acetonitrila resultaram em valores entre 22 e 75 $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$. Esses valores sugeriram a natureza não eletrolítica dos adutos.

Os difratogramas pelo método do pó sugeriram a existência de três séries isomorfas, formadas pelos seguintes elementos: 1) La; 2) Ce, Nd, Pr; 3) Sm, Gd, Eu, Ho, Er, Tb, Lu, Y.

Todos os espectros de absorção na região do infravermelho dos adutos são semelhantes e exibem $\nu(\text{CN})$ na região de 2050 cm^{-1} . Isso é indicativo da coordenação do ânion a através do átomo de nitrogênio. Os complexos são portanto da classe dos isotiocianatos. Adicionalmente esses picos estão desdobrados em dois picos (exceto para o Eu e Tb), evidenciando que esses ânions não são todos equivalentes. Nos espectros de infravermelho observou-se ainda o pico $\delta(\text{NCS})$ at ca. 470-480 cm^{-1} e isso indica também a coordenação através do átomo de nitrogênio.

O pico atribuído ao estiramento da ligação PO, $\nu(\text{PO})$, está deslocado para regiões menos energéticas do espectro quando comparado ao espectro do ligante não coordenado. Isso indica a coordenação do tpppO pelo átomo de oxigênio.

Nota-se também que os picos $\nu(\text{PN})$ apresentando um desvio consistente para regiões mais energéticas para toda a série de complexos sintetizados.

O espectro de absorção na região do visível do complexo de neodímio foi registrado e apresentou a banda atribuída à transição $^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$. A banda atribuída à transição $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ não pode ser observada. A primeira transição foi observada a 17124 cm^{-1} . Desse valor

foram calculados: o parâmetro nefelauxético, $\beta = 0,989$; o fator de covalência, $b1/2 = 0,072$; e o fator de covalência de Sinha $\delta = 1,06$. Esses valores mostram a natureza eletrostática das ligações entre o íon da terra rara e os ligantes.

O espectro de emissão do composto de európio, a 77 K, apresenta uma pico atribuído à transição $^5D_0 \rightarrow ^7D_0$ (578 nm), três picos à $^5D_0 \rightarrow ^7D_1$ (593, 595, 597 nm), e cinco à $^5D_0 \rightarrow ^7D_2$ (611, 614, 617, 618, 620 nm). Sabendo que a presença do pico $^5D_0 \rightarrow ^7D_0$ e os desdobramentos dos picos $^5D_0 \rightarrow ^7D_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7D_2$ a simetria C_{3v} é a mais provável para o poliedro de coordenação.

As análises térmicas foram conduzidas para os complexos de Ce, Nd, Gd. A curva de Tg-DTG mostra perdas de massa começando em 284 –320 °C e terminando em 1000 °C. Em 1200 °C, outra perda de massa ocorre. As curvas, no entanto, mostram algumas diferenças entre si. Enquanto o complexo de cério apresenta cinco eventos não resolvidos entre 300 e 400 °C, o complexo de Nd apresenta dois eventos não resolvidos e o complexo de Gd apresenta apenas um pico largo na mesma faixa de temperatura. As massas dos resíduos finais de aquecimento (temperaturas maiores que 1300 °C) são compatíveis com as de fosfatos dos respectivos lantanídeos e o espectro de absorção na região do infravermelho desses resíduos confirmam esses resultados.

A análise de difração de raios-X do composto de preceodímio mostrou como sistema cristalino o monoclinico, o grupo espacial é o Cc, com quatro moléculas por célula unitária. O Poliedro de coordenação é um prisma trigonal levemente distorcido com simetria de C_{3v} . O número de coordenação é seis com os ânions tiocianatos coordenados pelo nitrogênio, enquanto os tpppO estão coordenados pelos átomos de hidrogênios.

Capítulo 1.

1. Introdução e Objetivos

- 1. Introdução
- 1.2 Objetivos
- 1.3 Referências Bibliográficas

1. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

A química de coordenação dos lantanídeos (Ln) teve início a partir dos anos quarenta, embora a descoberta desses elementos date de meados do século XVIII, com a descoberta do mineral cerita, em 1751. Isso se deve principalmente às dificuldades tradicionais de separação destes metais pelos métodos pelos usuais[1,2].

No fim da década de 50, a química dos Ln experimentou um grande impulso devido a dois fatores: os conhecimentos científicos obtidos no desenvolvimento de métodos de separação, purificação e o interesse em compostos luminescentes. Dentre estes compostos, destacavam-se aqueles que possuíam comportamento Laser no estado sólido. Os esforços dispendidos nesse sentido resultaram, entre outros importantes avanços, em novas rotas de síntese de complexos de lantanídeos em meio não aquoso [3,4] e modelos teóricos cada vez mais precisos no que diz respeito à espectroscopia de absorção e emissão dos orbitais f semipreenchidos [5-16].

Na Universidade de São Paulo os estudos conduzidos por Giesbrecht, Vicentini, Zinner, Perrier, Valarelli e colaboradores são conseqüências desse desenvolvimento. Desde o início da década de sessenta, os referidos autores investigam aspectos fundamentais da química de coordenação dos Ln, estudando compostos resultantes da adição entre diversos tipos de sais de Ln, com ânions inorgânicos e orgânicos, e ligantes neutros [17,20].

Neste contexto, os estudos conduzidos por Vicentini e colaboradores enfocam a síntese, a caracterização, a investigação da natureza das ligações, envolvidas na formação dos compostos de coordenação, e a correlação entre as estruturas das espécies obtidas com espectros de absorção e emissão na região do visível do complexo de európio. Os desdobramentos dessas investigações resultaram em importantes avanços. Dentre muitos, destacaram-se a extensão das correlações de Foorsberg e o estabelecimento de rotas de síntese para diversos compostos de coordenação de terras raras.[4,21-33,37]

Compostos de adição entre sais hidratados de tiocinatos de terras raras [23,24,26,27,34,35,38-41] e de ligantes neutros contendo o grupo fosfinóxido como grupo doador [22,29,36,37] representam uma parte expressiva do trabalho conduzido por Vicentini.

1.2 Objetivos

Dando continuidade ao trabalho conduzido por Vicentini, Zinner e colaboradores, o presente trabalho teve por objetivo a síntese, caracterização de adutos entre tripiperidino-fosfinóxidos, (tpppO), e tiocianatos de terras raras, $\text{Ln}(\text{SCN})_3$, investigando os aspectos fundamentais da química de coordenação de lantanídeos.

Dentre esses aspectos, citam-se: a determinação das estequiometrias e número de coordenação das espécies obtidas, interpretação de espectros de emissão e absorção na região do visível, com o intuito de se determinar a microssimetria ao redor do íon central e natureza das ligações entre ligante – Ln, estabilidade térmica e determinação das estruturas das espécies obtidas.

1.3 Referências

- [1] T. Moeller, **"The Chemistry of the Lanthanides"**, Pergamon Press, N. Y., 1975.
- [2] R. B. Heslop, H. Jones, **"Química Inorgânica"**, Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa, 1988.
- [3] D. G. Karraker, **J. Chem. Educ.**, 47 (1970) 425.
- [4] G. Vicentini, M. Pierrie, C. Coutinho, J. V. Valarelli, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 36 (1964) 123.
- [5] G. S. Ofelt, **J. Chem Phys.**, 37 (1962) 511.
- [6] B. R. Judd, **Phys. Rev.**, 127 (1962) 750.
- [7] R. D. Peacock, **Struct. Bond.**, 22 (1975) 83.
- [8] S. P. Sinha, **Complexes of the Rare Earth**, Pergamon Press, N. Y. (1996).
- [9] S. F. Mason, R. D. Peacock and B. Stewart, **Chem. Phys.**, 29 (1975) 149.
- [10] K. C. Jørgensen and B. R. Judd, **Mol. Phys.**, 8 (1964) 281.
- [11] G. R. Chopin, D. E. Henrie and K. Buijs, **Inorg. Chem.**, 5 (1966) 1743.
- [12] B. R. Judd, **J. Chem. Phys.**, 44 (1966) 839.
- [13] F. H. Spending, **Phys. Rev.**, 37 (1931) 777.
- [14] O. L. Malta, **Chem. Phys. Lett.**, 88 (1982) 353.
- [15] C. M. Gruen, C. W. Debock and R. L. Mcbeth. **Lanth& Actin.**, Chem. Adv. In Chem. Series, 71. ACS, Washington (1967).
- [16] J. H. Forsberg, **Coord. Chem. Rev.**, 10 (1973) 195.
- [17] G. Vicentini, M. Perrier and E. Giesbrecht, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 24 (1962) 1351.
- [18] G. Vicentini, M. Perrier and E. Giesbrecht, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 26 (1964) 2207.
- [19] E. Giesbrecht, G. Vicentini and L. Barbieri, **An Acad. Brasil. Ciênc.**, 40 (1968) 453.
- [20] G. Vicentini, R. Forneris & M. Perrier, **An. Acad. Brasil de Ciênc.**, 38 (1966) 261.
- [21] G. Vicetini, L. B. Zinner and M. A. Da Silva, **An. Acad. Brasil Ciênc.**, 1 (1980) 52.

- [22] L. B. Zinner, G. Vicentini and L. Rotchild, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 2499 (1974) 2505.
- [23] F. A. Araujo, G. Vicentini and L. B. Zinner, **An. Acad. Brasil. Ciênc.**, 1 (1981) 53.
- [24] G. Vicentini, L. B. Zinner, E. M. Aricó, K. Zinner, J. R. Matos, **Thermoch Acta**, 228 (1993) 137.
- [25] G. Vicentini and A. M. S. Viera, **An. Acad. Bras. Ciênc.**, 45 (1973) 3.
- [26] A. M. P. Felicíssimo, L. B. Zinner, G. Vicentini, K. Zinner, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 40. (1978) 2071.
- [27] F. G. Nobre, G. Vicentini, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 41 (1979) 1487.
- [28] G. Vicentini, M. C. França da Cunha and L.B. Zinner, **J. L. Comm. Met.**, 149 (1989) 255.
- [29] J. R. Matos, L. B. Zinner, K. Zinner, G. Vicentini and O. Dunstan, **Thermoch. Acta**, 219 (1993) 173.
- [30] L. B. Zinner, G. Vicentini, and L. Rothchild, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 36 (1974) 2499.
- [31] G. Vicentini, L. B. Zinner, J. Zukerman-Shpector, K. Zinner. **Coord. Chem. Rev.**, 196 (2000) 353.
- [32] A. B. Nascimento, **Tese de Doutorado**, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1977.
- [33] G. Vicentini and A. M. S. Vieira, **An. Acad. Bras. Ciênc.**, 45 (1973) 3.
- [34] G. Vicentini, M. Perrier, L. B. Zinner and M. I. Amin, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 36 (1974) 771.
- [35] S. Braun, L. B. Zinner and G. Vicentini, **An. Assoc. Brasil. Quim.**, 41 (1992) 20.
- [36] L. B. Zinner, G. Vicentini and L. Rotchild, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 36 (1974) 1074.
- [37] A. B. do Nascimento, **“Composto de Adição entre Percloratos de Lantanídeos e Isoniazida”**, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1977).
- [38] F. G. Nobre **“Compostos de Adição entre Isotiocianatos de lantanídeos (III) e a N, N, N', N'' - Tetrametilapidamida (TMAA)”**, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1978).

- [39] M. C. F. Cunha “ Compostos de Adição entre Isotiocinatos de Lantanídeos (III) e a 3-Picolina-N-Oxido(3-picNO), Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1988).
- [40] G. Vicentini, M.C.F. Cunha, L.B. Zinner, **Eur. J. Sol. State Inorg.**, 28 (1991) 279.
- [41] M.C.F. Cunha, H.F. Brito, L.B. Zinner, G. Vicentini et al **Coord. Chem. Rev.**,1 (1992) 119.

Capítulo 2.

2. Considerações Gerais

- 2.1 Terras Raras
 - 2.1.1 Aspectos gerais
 - 2.1.2 Configurações Eletrônicas e Propriedades Físicas e Químicas
 - 2.1.3 Considerações Espectroscópicas Sobre Lantanídeos 3+
- 2.2. Considerações Sobre o Ânion Tiocianato
- 2.3. Considerações Sobre o Ligante Tripiperidino fosfinóxido
- 2.4 Referências Bibliográficas

2. Considerações Gerais

2.1. Terras Raras

2.1.1. Aspectos gerais

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define como metais das terras raras os elementos do La ($z = 57$), ao Lu ($z = 71$), incluindo o Sc e o Y. A série do lantânio é definida como sendo os elementos do La ao Lu, enquanto o termo terras raras se aplica aos elementos do Ce ao Lu.[1- 3].

A descoberta das terras raras é controversa. Alguns pesquisadores atribuem ao mineralogista suíço A. F. Cronstedt que, em 1751, descobriu um mineral pesado, a cerita; outros a Karl Axel Arrhenius que, em 1787, encontrou um outro mineral, a iterbita, em uma pequena vila próxima a Estocolmo, Ytterby. Apesar da ordem cronológica, Arrhenius é aceito como descobridor [4].

As terras raras são encontradas na natureza em aproximadamente três grupos principais: o grupo das terras raras leves (La, Ce, Pr, Nd), o grupo das terras raras médias (Sm, Eu, Gd, Tb e Dy), e o denominado das terras raras pesadas (Ho, Er, Yb, Lu). Estes três grupos são encontrados aproximadamente separados na forma de minerais tais como: bastnaesita, monazita, cerita, euxenita, xenotima, gadolinita e iterbita.

São conhecidos atualmente, aproximadamente cem minerais contendo terras raras. Poucos, porém, possuem teor alto o suficiente para a exploração comercial. Vale lembrar que o Brasil é o segundo maior produtor de terras raras, tendo como as principais fontes as areias monazíticas e a xenotima, minérios compostos por ortofosfatos de terras raras [3].

Apesar do nome, as terras raras não são tão raras. Esses elementos são encontrados em maiores quantidades na crosta terrestre do que muitos elementos, como o estanho, prata, bromo e cobalto. A origem desse nome está na grande dificuldade encontrada na obtenção dos metais em grau de pureza satisfatório às diversas necessidades [3].

A dificuldade de separação dos elementos entre si fez com que só 200 anos após a descoberta, em 1907, todos os elementos da série fossem completamente conhecidos. Até 1940, não se tinha notícias de complexos de terras raras, estando a química das mesmas quase exclusivamente voltada para a separação dos elementos entre si. Atualmente, este obstáculo já está completamente superado, dispõe-se comercialmente de terras raras isoladamente e em alto grau de pureza. O desenvolvimento dos processos envolvidos nas separações de terras raras mostrou que as técnicas de cromatografia de troca iônica, extração por solventes e eletrólise com formação de amálgama são as mais eficientes[1].

Em meados de 1960, o interesse por materiais sólidos luminescentes e, principalmente, os que possuíam comportamento laser, levou ao desenvolvimento de rotas de sínteses em meios não aquosos, meios menos básicos que a água e que os ligantes escolhidos para as sínteses. Isso deu um grande impulso à química de coordenação das terras raras[5].

A procura por materiais que exibissem comportamento laser resultou, também, em um grande avanço em espectroscopia dos elementos f. Em complexos e em materiais sólidos baseados em terras raras o problema foi entendido de maneira mais eficiente como o efeito de um campo cristalino de simetria conhecida em sistemas eletrônicos f. Dos elementos das terras raras com propriedades espectroscópicas luminescentes ativas, o mais estudado é o európio, devido às sua propriedade de luminescência com alto rendimento quântico.

Atualmente, as terras raras encontram aplicações nas mais diversas áreas. Elas são utilizadas na fabricação de vidros especiais [6,7], na metalurgia [8], em catálise heterogênea [9], em materiais magnéticos [10], em dispositivos eletroluminescentes [11], em pigmentos, na indústria de plásticos [12]. Além dessas aplicações, os elementos das terras raras continuam chamando a atenção para pesquisas básicas, escopo no qual está enserido este trabalho.

2.1.2 Configurações Eletrônicas e Propriedades Físicas e Químicas

As terras raras podem ser encontradas como íons no estado de oxidação 2+, 3+, 4+, porém, devido à estabilidade termodinâmica, o estado de oxidação tripositivo é o mais comumente encontrado em compostos destes metais. Este fato não é consequência apenas da configuração eletrônica, ele depende do balanço entre as energias de ligação e de solvatação, quando em solução. No estado de oxidação 2+, apenas os íons Eu^{2+} , Yb^{2+} e Sm^{2+} são suficientemente estáveis para serem estudados, devido à fácil oxidação para o estado 3+. No estado de oxidação 4+, apenas o Ce possui estabilidade suficiente para estudos em solução. Outras terras raras tetrapositivas como Pr, Nd, Tb e Dy são encontrados apenas no estado sólido em matrizes de metais alcalinos [13].

As terras raras possuem propriedades químicas e físicas muito semelhantes entre si. Isso é uma consequência de suas configurações eletrônicas e tamanhos semelhantes. Todos eles possuem em comum a configuração $6s^2$ e uma ocupação sequencial dos orbitais f, com exceção do lantânio que não possui elétrons na subcamada 4f em seu estado fundamental. Nos íons mono e bipositivos, com relação à ocupação dos orbitais 4f, existem dois tipos de configurações eletrônicas para a série: $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$ e $4f^n 6s^2$ que estão associadas à estabilidade das subcamadas 4f semipreenchidas. Nos íons tripositivo existe apenas a configuração $4f^{n-1} 6s^2$ [3], como mostra a Tabela 2.1.

Com o aumento da carga nuclear e consequente preenchimento sequencial dos orbitais 4f, é verificada uma diminuição dos raios iônicos e atômicos ao longo da série. Este fenômeno é bem conhecido e é denominado contração lantanídica [13]. Mayer mostrou que a função que descreve orbital 4f sofre um decréscimo do início para o fim da série lantanídica [14]. Entre os íons La^{3+} e Lu^{3+} , por exemplo, a redução nos raios iônicos é de aproximadamente 22 %. Isso faz com que o Y^{3+} , pertencente ao período imediatamente acima na tabela periódica, tenha propriedades químicas, tais como acidez, número de coordenação, bastante semelhantes aos terras raras. Por isso, ele é estudado, juntamente com a série, compondo a série das terras raras [15].

Além disso, quando se estuda o produto da série com o mesmo ligante, pode-se observar a formação de séries isomorfas, pois as diferenças nos raios cristalinos dos centros metálicos não são suficientemente grandes para produzir variações nas estruturas [3].

Outra consequência do decréscimo do raio iônico dos TR^{3+} ao longo da série pode ser verificado nas alterações nas propriedades físicas e químicas dos complexos formados. Entre outras propriedades, pode-se citar: aumento na estabilidade termodinâmica, aumento no caráter covalente da ligação metal-ligante, diminuição do número de coordenação, decréscimo na temperatura de decomposição térmica, entre outras.

Com relação aos íons metálicos de transição da série d, as terras raras são bem maiores, tornando possíveis números de coordenação de até 12, com números de coordenação entre 8 e 9 sendo os mais comuns. No entanto, não só o fator tamanho do íons terras raras define o número de coordenação. Muitos outros fatores são influentes. Dentre eles citam-se: tamanho do ligante, natureza do ligante, interação entre grupos doadores, competição entre o solvente e o ligante e a força de empacotamento em cristais [3,16].

Os elétrons dos orbitais f são protegidos do ambiente químico externo pelos elétrons da configuração $5s^2 5p^6$. Isso faz com que os orbitais f sejam pouco envolvidos na formação da ligação. Os espectros de emissão e de absorção e medidas de suscetibilidade magnética são evidência disso. Conseqüentemente, a natureza das ligações nos complexos são predominantemente eletrostáticas, com raríssimas exceções [3].

Os íons das terras raras tripositivas, segundo Pearson, são classificados como ácidos duros. Elas possuem carga alta, $3+$, e raio iônico pequeno, estabelecendo ligações preferencialmente com bases duras, através de ligações de caráter predominantemente iônico, altamente polarizadas. Vale lembrar que ácidos e bases moles estabelecem ligações predominantemente covalentes [17]. Assim, pode-se verificar que as terras raras formam complexos preferencialmente com ligantes que possuem oxigênio e nitrogênio como átomos doadores; ácidos tipicamente duros.

Considerando a acidez e basicidade dos íons das terras raras a preparação de complexos deve ser conduzida em solventes menos básicos que os ligantes. Isso evita a competição entre moléculas de solvente e ligante pela coordenação ao íon da terra rara, favorecendo a coordenação do ligante. O desenvolvimento de rotas de sínteses em solventes não aquosos deu um grande impulso à química de coordenação das terras raras [18-20].

Tabela 2.1 Configurações eletrônicas dos átomos e íons Ln (Ln- La-Lu,Y) no estado fundamental

N^0 Atômico	Símbolo	Configurações Eletrônicas			
		Ln^0	Ln^+	Ln^{+2}	Ln^{+3}
39	Y	$[Xe]4d^1 5s^2$	$[Xe]5d^1 5s^1$	$[Xe]4f^1$	$[Xe]4d^0$
57	La	$[Xe]5d^1 6s^2$	$[Xe]5f^1 6s^1$	$[Xe]5f^1$	$[Xe]4f^0$
58	Ce	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$	$[Xe]5f^1 5d^1 6s^1$	$[Xe]4f^2$	$[Xe]4f^1$
59	Pr	$[Xe]4f^3 6s^2$	$[Xe]5f^1 6s^1$	$[Xe]4f^3$	$[Xe]4f^2$
60	Nd	$[Xe]4f^4 6s^2$	$[Xe]5f^1 6s^1$	$[Xe]4f^4$	$[Xe]4f^3$
61	Pm	$[Xe]4f^5 6s^2$	$[Xe]5f^1 6s^1$	$[Xe]4f^5$	$[Xe]4f^4$
62	Sm	$[Xe]4f^6 6s^2$	$[Xe]5f^1 6s^1$	$[Xe]4f^6$	$[Xe]4f^5$
63	Eu	$[Xe]4f^7 6s^2$	$[Xe]5f^1 6s^1$	$[Xe]4f^7$	$[Xe]4f^6$
64	Gd	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe]5f^1 6d^1 5s^1$	$[Xe]4f^7 5d^1$	$[Xe]4f^7$
65	Tb	$[Xe]4f^8 6s^2$	$[Xe]5f^1 6s^1$	$[Xe]4f^8$	$[Xe]4f^8$
66	Dy	$[Xe]4f^{10} 6s^2$	$[Xe]5f^1 6s^1$	$[Xe]4f^{10}$	$[Xe]4f^9$
67	Ho	$[Xe]4f^{11} 6s^2$	$[Xe]5f^1 6s^1$	$[Xe]4f^{11}$	$[Xe]4f^{10}$
68	Er	$[Xe]4f^{12} 6s^2$	$[Xe]5f^1 6s^1$	$[Xe]4f^{12}$	$[Xe]4f^{11}$
69	Tm	$[Xe]4f^{13} 6s^2$	$[Xe]5f^1 6s^1$	$[Xe]4f^{13}$	$[Xe]4f^{12}$
70	Yb	$[Xe]4f^{14} 6s^2$	$[Xe]5f^1 6s^1$	$[Xe]4f^{14}$	$[Xe]4f^{13}$
71	Lu	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe]5f^1 5d^1 6s^1$	$[Xe]4f^{14} 6s^1$	$[Xe]4f^{14}$

2.1.3. Considerações Espectroscópicas Sobre os Terras Raras 3+

Como já mencionado, o desenvolvimento da espectroscopia das terras raras foi consequência da procura por novos materiais sólidos possuindo a propriedade laser (light stimulated emission of radiation). O estudo dos espectros ópticos do íons das terras raras fornece valiosas informações a respeito dos níveis de energia de configurações de estados fundamentais e do estados excitados além da simetria do ambiente químico ao seu redor.

Os níveis de energia de átomos multieletrônicos são determinados a partir da regra de Russel-Sanders: construídos a partir dos números quânticos n , l , m e s , fornecendo:

$$^{2S+1}L_J.$$

A partir dessa regra se obtém o número máximo de estados de energia:

$$2x!/n!(2x-n)!$$

Onde x é a degenerescência.

Considerando o íon da terra rara em um ambiente químico, o campo eletrostático produzido pelos íons ou moléculas polares circundantes ao centro metálico produz pequenas perturbações nos níveis de energia $^{2S+1}L_J$, característicos dos íons livres. Os efeitos observados nos espectros eletrônicos desses complexos são muito fracos, produzindo um desdobramento desses níveis: efeito Stark. Este efeito depende da simetria pontual do íon e desdobra os níveis de energia em $2J+1$ subníveis, se o número de elétrons for par e $J+1/2$ se o número de elétrons for ímpar [21].

2.2. Considerações Sobre o Ânion Tiocianato

O íon SCN^- é classificado como pseudo-halogênio, formando complexos com uma grande variedade de íons metálicos. Compostos de coordenação com este tipo de ligante são bem conhecidos [22]. Os aspectos que mais chamaram a atenção na química de coordenação desses complexos é a determinação da forma pela qual o tiocianato se coordena ao centro metálico. Ele é um ligante potencialmente bidentado, podendo se coordenar a ácidos de Lewis através do nitrogênio ou do átomo de enxofre. Ele pode, ainda, se coordenar a uma mesma espécie de íon metálico através de ambas as extremidades ou formando pontes entre dois centros metálicos [23].

Complexos em que o SCN^- coordena-se através do átomo de enxofre são denominados tiocianatos e complexos em que o SCN^- se coordena pelo átomo de nitrogênio, são denominados isotiocinatos [24].

A forma como que ele se coordena ao centro metálico está relacionada ao caráter ácido do metal. De acordo com Pearson[25], em ácidos duros, metais com elevada razão carga/raio, a coordenação pelo átomo de nitrogênio é mais provável. A coordenação pelo átomo de enxofre é observada mais comumente em ácidos moles, íons metálicos com baixa razão carga/raio. No entanto, dependendo dos ligantes já presentes no complexo ou do solvente utilizado na síntese, essa tendência acima pode ser invertida [26].

A determinação dos modos de coordenação pode ser verificada utilizando várias técnicas tais como: espectroscopia na região do infravermelho, na região do visível e ultravioleta, ressonância magnética nuclear de ^{14}N , espectrometria de massa, métodos químicos e ainda métodos cristalográficos por difração de raios-X. O critério mais utilizado para identificação do modo de coordenação do íon SCN^- , devido a sua praticidade, é a espectroscopia na região do infravermelho [27].

Nesta última, a presença de picos de absorção no espectro no infravermelho e os desvios dos mesmos fornecem informações precisas a respeito do modo de coordenação do íon tiocinato. O desvio da frequência do pico de absorção do estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ e a presença do pico de absorção relativo ao estiramento da ligação CS fornecem informações conclusivas. Enquanto em tiocianatos o pico de

absorção relativo ao estiramento da ligação C≡N estão situados em aproximadamente 2060 cm⁻¹, em tiocianatos o mesmo pico situa-se na região de 2140 cm⁻¹ [28]. Na região de 480 cm⁻¹ pode ser identificado o pico de absorção δ(NCS). Este pico quando presente no espectro de infravermelho, indica a coordenação pelo átomo de nitrogênio [29].

Os isotiocianatos de terras raras têm sido preparados desde o século XIX. Em compostos de íons de terras raras (III), considerados ácidos duros, a coordenação pelo átomo de nitrogênio é tida como estabelecida [30-36].

2.3. Considerações Sobre o Ligante Tripiperidíniofosfinóxido

Devido ao oxigênio possuir maior eletronegatividade que os átomos de fósforo os grupamentos químicos fosfinóxidos apresentam altas constantes dielétricas e momentos dipolares relativamente altos. Esta característica faz com que os fosfinóxidos possuam uma carga negativa parcial localizada sobre o átomo de oxigênio conferindo um caráter básico a estes tipos de moléculas, Figura 2.1.

Os grupos dessa natureza são bases duras, podendo estabelecer ligações estáveis com ácidos duros. Consequentemente, os compostos constituídos por íons terras raras, (ácidos duros), podem formar complexos termodinamicamente estáveis com essas moléculas.

Os fosfinóxidos do tipo O=P(NR₃) são conhecidos como aminofosfinóxidos. Eles mantêm aproximadamente as mesmas propriedades verificadas nos fosfinóxidos. São compostos quimicamente estáveis, obtidos pela oxidação de fosfinas análogas, são sólidos à temperatura ambiente e, aqueles de baixa massa molecular, solúveis em água e muito higroscópicos. Moléculas contendo o grupo fosfinóxido são comumente utilizados para a extração de íons das terras raras em solventes orgânicos[37,38].

Neste trabalho, utilizou-se como ligante a molécula de tripiperidíniofosfinóxido, (*tris*-piperidino, 1,1', 1''-fosfinidileno). Essa molécula é uma molécula volumosa, o que nos fornecerá informações estruturais a respeito da coordenação desse tipo de

molécula a compostos de terras raras. A molécula apresenta três grupos piperidinos que são anéis saturados heterogêneos ligados ao grupo fosfinico. A continuação desse trabalho envolverá a síntese e caracterização compostos de adição entre os mesmos sais e moléculas mais e menos volumosas, estabelecendo relações entre volume do ligante número de coordenação e força da ligação entre os íons das terras raras e o oxigênio do grupo fosfinóxido.

Figura 2.1. Fórmula estrutural plana do tripiperidino fosfinóxido: (*tris*-piperidino, 1,1', 1'' - fosfinidileno)

2.4. Referências Bibliográfica

- [1] A. Abrão, **Química e Tecnologia das Terras Raras**, Série Tecnológica Mineral, N^o 66, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro (1999).
- [2] Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry, **J. Americ. Chem. Soc.**, 82 (1960) 5523.
- [3] T. Moeller, **The Chemistry of Lanthanides**, Pergamon Press, Oxford (1975).
- [4] K. A. Gshneider, C. H. Ivans, **Two Hundred Years of Rare Earth**, North - Holland Amsterdam, (1987).
- [5] L. B. Zinner, **Produção e Aplicação das Terras Raras- Um Campo Pouco Explorado no Brasil**, anais do VI simpósio anual da ACIESP (1982).
- [6] J. C. Gadea, **L'industrie Céramique**, 1 (1990) 854.
- [7] P. Maestro, **J. Less Com. Met.**, 43 (1985) 111.
- [8] L. A. Luichkx, **A. C. S. Symp. Ser.**, 1 (1981) 101.
- [9] C. K. Loong, **J. Alloy. Comp.**, 250 (1997) 356.
- [10] D. Givord, **Europhys. News**, 18 (1987) 93.
- [11] J. P. Ziegler, B. M. Howard, **Interface**, 3 (1994) 27.
- [12] A. S. Pajakoff, B. Vendl, G. Banik, **Interceram.**, 4 (1980) 488.
- [13] N. M. Greenwood, A. Earnshaw, **Chemistry of The Elements**, Pergamon Press, Great Britain (1984).
- [14] M. G. Mayer, **Phys. Rev.**, 60 (1941) 184.
- [15] W. J. Evans, **Adv. Organomet. Chem.**, 24 (1985) 131.
- [16] S. P. Sinha, **Struct. and Bond.**, 25 (1976) 69.
- [17] R. G. Pearson, **J. Am. Chem. Soc.**, 85 (1963) 3533.
- [18] J. H. Foorsberg, **Coord. Chem. Rev.**, 10 (1973) 195.
- [19] S. P. Sinha, **Complex of Rare Earth**, Pergamon Press, New York (1966).
- [20] J. H. Foorsberg, and C. A. Wathen, **Inorg. Chem.**, 10 (1971) 1379.

-
- [21] A. B. Nascimento, **Tese de Doutorado** (1997) IQ-USP, São Paulo.
- [22] R. A. Baley, S.L. Kozac, T.W. Michelsen and M. W. N. Mills, **Coord. Chem. Rev.**, 6 (1971) 407.
- [23] M. N. Greenwood, A. Earnshaw, **Chemistry of the Elements**, Pergamon Press, Great Britain 1984.
- [24] R. A. Bailey, S. L. Kozac, T. W. Mills W. N. Michelsen, **Coord. Chem. Rev.**, 6 (1961) 407.
- [25] R. G. Pearson, **Am. Chem. Societ.**, 10 (1963) 195.
- [26] A. H. Norbury, **Adv. in Inorg. Chem.**, 17(1975) 231.
- [27] A. Sabatini And I. Bertini, **Inorg. Chem.**, 4 (1965) 959.
- [28] P. C. H. Mitchell and R. J. P. Willians, **J. Am. Soc.**, 5 (1960) 1912.
- [29] J. Lewis, R. S. Nyholm, P. W. Smith, **J. Chem. Soc.**, 10 (1961) 4590.
- [30] G. Vicentini, M. Perrier, L. B. Zinner and M. I. Amin, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 36 (1974) 771.
- [31] G. Vicentini and A. M. S. Vieira, **An. Acad. Brasil. Ciênc.**, 45 (1973) 3.
- [32] P. Clève, O. M. Hoeglund, **Socit. Chim. France**, 21 (1974) 1962.
- [33] S. Jolin, **Bull. Soc. Chim. France**, 21 (1974) 533.
- [34] P. Clève, **Bull. Soc. Chim. France**, 43 (1985) 166.
- [35] P. Clève, O. M. Hoeglund, **Bull. Soc. Chim. France**, 18 (1972) 198.
- [36] G. Vicentini, M. Perrier, L. B. Zinner and M. I. Amin, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 36 (1974) 771.
- [37] A. N. Laskorin, V. V. Yakshin, N. A. Lyubosve Tova, **Rus. Chem.**, 75 (1997) 255.
- [38] K. Farah, S. El-Bayoumy, A. T. Kandil, **J. Rad. Nucl. Chem. Ver.**, 50 (1981) 454.

Capítulo 3.

3. Parte Experimental.

- 3.1. Materiais e Reagentes
- 3.2. Síntese dos Compostos de Adição
 - 3.2.1. Preparação dos Carbonatos Básico de Lantanídeos
 - 3.2.2. Preparação de Tiocianatos de Lantanídeos e Ítrio
 - 3.2.3. Síntese dos Compostos de Adição entre Tiocianatos de Lantanídeos e Tripiperidino fosfinóxido.
- 3.3 Caracterização dos Compostos de Adição
 - 3.3.1. Análise Elementar de Carbono Nitrogênio e Hidrogênio
 - 3.3.2. Condutância Eletrolítica Molar
 - 3.3.3. Testes de Solubilidade
 - 3.3.4. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho
 - 3.3.5 Espectros de Absorção na Região do Visível do Composto de neodímio
 - 3.3.6. Espectro de Emissão na Região do Visível do Composto de Európio
 - 3.3.7. Difrátogramas de Raios-X (método do pó)
 - 3.3.8. Difrátogramas de Raios-X (método do monocrystal)
 - 3.3.9. Termogravimetria /Termogravimetria Derivada (TG/DTG)
- 3.4 Referências Bibliográficas

3. Parte Experimental

3.1 Materiais e reagentes

Os reagentes utilizados relacionados na Tabela 3.1 possuem pureza analítica, sendo utilizados sem qualquer purificação.

Tabelas 3.1. Reagentes e solventes utilizados e suas respectiva procedências.

Solventes	Procedência
Ln ₂ O ₃ , (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) CeCl ₃ .7H ₂ O, Pr ₆ O ₁₁ , Tb ₄ O ₇	Sigma – Aldrich Carlo Erba
Acetonitrila	Sigma - Aldrich
Tripiperidinofosfinóxido (TpppO)	Sigma - Aldrich
Acetona, etanol	Merck
Ácido clorídrico	Carlo Erba
Uréia	B Herzog
Piridina	Carlo Erba
Acetato de sódio	Carlo Erba
EDTA	Baker
Cloreto de cálcio	Carlo Erba
Tiocianato de amônio	Reagen
Molibdato de amônio	Synth

3.2. Síntese dos Compostos de Adição

3.2.1. Preparação de Carbonatos Básicos de Lantanídeos

Preparou-se os carbonatos básicos de terras raras segundo procedimento descrito na literatura[1]. Adicionou-se ácido clorídrico, concentrado, lentamente, sob agitação e aquecimento a uma suspensão aquosa de 10,0 g do óxido de lantanídeo desejado até quase completa dissolução do óxido. Ao final deste procedimento, o pH da solução deve estar em torno de 3. Em seguida, filtrou-se a solução, para retirada do óxido não dissolvido. Diluiu-se o filtrado com água deionizada para 800 mL. Aqueceu-se as soluções até a ebulição. Adicionou-se uréia lentamente as mesmas soluções. Notou-se uma leve turvação das soluções quando estas atingiram pH = 4. Continuou-se a adição de uréia até a solução atingir pH = 7.

Após a solução atingir pH = 7 testou-se o sobrenadante via reação de complexação com ácido oxálico. Quando a alíquota testada não apresentou turvação, cessou-se a agitação e aquecimento deixando o precipitado decantar. Separou-se, então, o sólido por filtração. Lavou-se o sólido até a água de lavagem não apresentar mais precipitado no teste com solução de AgNO_3 . [2] Secou-se os carbonatos básicos de lantanídeos ao ar, à temperatura ambiente.

3.2.2. Preparação de Tiocianatos de Lantanídeos e Ítrio

Dissolveram-se 8 g de tiocianato de amônio em 100 mL de água e percolou-se esta solução lentamente por uma coluna com resina de troca catiônica, Amberlite IR-120, fazendo a solução aquosa de ácido tiociânico eluída gotejar em um becker contendo 2 g de carbonato básico de lantanídeos sob agitação até que quase todo o sólido se dissolvesse, evitando excesso de ácido tiociânico. Filtrou-se a solução e deixou-se-a em banho maria até a secura. Guardou-se o sólido higroscópico em dessecador, sob cloreto de cálcio até sua posterior utilização[3].

3.2.3. Síntese dos Compostos de Adição entre Tiocianatos de Lantanídeos e Tripiperidino fosfinóxido.

A 5 mL de soluções etanólicas de isotiocianatos de lantanídeos, $4,0 \cdot 10^{-1}$ M/L, adicionaram-se soluções etanólicas de tripiperidino fosfinóxido, 1,6 M, até um ligeiro excesso de aproximadamente 3:1. Deixou-se algumas horas para completa reação e precipitação, lavou-se com porções de 5 mL de etanol e separou-se o sólido da mistura. Guardou-se os sólido não higroscópicos em dessecador.

Figura 3.1 Fluxograma de síntese dos complexos $\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{TpppO})_3$

3.3. Caracterização dos Compostos de Adição

3.3.1 Análise Elementar de Carbono Nitrogênio e Hidrogênio

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio do composto foram feitas utilizando-se de um aparelho microanalisador Perkin Elmer Modelo 2400 do laboratório da Central Analítica, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.3.2 Condutância Eletrolítica Molar

Para as medidas de condutância eletrolítica empregou-se uma ponte de condutividade composta de uma caixa de resistências acoplada a um galvanômetro de ponteiro, ambos Leeds e Northrup Co. e uma célula de condutividade de constante $K_c = 0,12231 \text{ cm}^{-1}$.

Efetuaram-se as medidas com soluções aproximadamente milimolares empregando como solvente acetonitrila. A temperatura foi mantida constante a $25,00^\circ\text{C}$ por intermédio de um termostato (Precision Scientific).[4]

3.3.3 Testes de Solubilidade

Foram realizados testes qualitativos de solubilidade dos sólidos obtidos, à temperatura ambiente. Foram utilizados os seguintes solventes: água destilada, etanol, metanol, acetona, nitrobenzeno, nitrometano, tolueno, hexano, acetonitrila, clorofórmio, ciclohexano, dimetilsulfóxido, benzeno e cloreto de metileno.

3.3.4 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Foram obtidos os espectros de Infravermelho na região de 450 a 4000 cm^{-1} . Para tanto, foram preparadas suspensões de Nujol dos compostos de adição, e dessas suspensões foram medidos os espectros de absorção na região do infravermelho. Foram utilizadas duas janelas de brometo de

potássio no processo. O aparelho utilizado foi um espectrômetro Nicolet FTIR- 510 da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.3.5 Espectros de Absorção na Região do Visível do Composto de Neodímio

Foi registrado o espectro de absorção do composto de neodímio, no estado sólido, à temperatura ambiente, na região de 560 a 610 nm. Utilizou-se um espectrômetro Zeiss DMR -10. O composto foi disperso em silicone e colocado em placas de quartzo com 0,5 mm de caminho óptico. A dispersão em silicone utilizada como branco foi confeccionada por óxido de gadolínio que é transparente na região investigada do espectro. A dispersão, porém, espalha luz com intensidade semelhante à dispersão utilizada na amostra.

3.3.6 Espectro de Emissão na Região do Visível do Composto de Európio, Térbio e Disprósio.

Foram registrados os espectro dos compostos de adição, no estado sólido, à temperatura ambiente e à temperatura de 77 K, dos composto de adição $[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{TpppO})_3]$, onde $\text{Ln} = (\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy})$. Foi utilizado um espectrofluorímetro Hitachi-Perkin Elmer MPF-4, com dois monocromadores, e excitação através de lâmpada de xenônio. As radiações utilizadas para a excitação dos sólido foram: $\lambda = 394 \text{ nm}$, para o complexo de európio; $\lambda = 360 \text{ nm}$ para o complexo de térbio e $\lambda = 350 \text{ nm}$ para o complexo de disprósio.

3.3.7 Difratogramas de Raios-X (método do pó)

Os difratogramas de raios-X (método do pó), para todos os compostos sintetizados, foram obtidos com um difratômetro Miniflex Rigaku, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do Cu de $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ e filtro de níquel.

3.3.8 Difratogramas de Raios-X (método do monocristal)

Efetuaram-se análises de difração de raios – X, pelo método do monocristal, em um cristal de $[\text{Pr}(\text{SCN})_3(\text{TpppO})_3]$, de dimensões aproximadas aproximadamente $0,2 \times 0,2 \times 0,25 \text{ mm}$, em um difratômetro CAD-4 da Enraf-Nonius FR, com radiação de $0,71073 \text{ \AA}$ correspondente à transição $K\alpha$ do Mo. O cristal foi obtido por evaporação de soluções saturadas do composto de adição, em acetona, em ambiente refrigerado.

3.3.9 Termogravimetria /Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas de TG foram obtidas no laboratório de análise térmica Prof. Dr. Ivo Giolito – LATIG do IQ-USP, utilizou-se uma termobalança modelo TGA-50 Shimadzu, na faixa de aquecimento de 25 a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera dinâmica de ar, com fluxo de 100 mL min^{-1} , e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. As curvas de DTG foram registradas simultaneamente àquelas de TG. Adicionalmente, aqueceram-se os complexos em forno até a temperatura de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de ar. Registraram-se os espectros de infravermelho dos resíduos em pastilha de KBr, de acordo com a literatura[5]. Complementarmente, dissolveram-se os resíduos proveniente do tratamento térmico em ácido clorídrico 6 M . Às soluções adicionou-se uma solução molibdato de amônio $0,1 \text{ M}$. Após aquecimento da solução resultante, a presença de cristais amarelos confirmou a presença do ânion fosfato.

3.4 Referências Bibliográficas

-
- [1] L. M. D'Assunção, “**Carbonatos Básico de Lantanídeos e Ítrio**”, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1976).
- [2] A. I. Vogel, **Análise Inorgânica Qualitativa**, Longmans, London-London, 1954.
- [3] G. Vicentini, M. Perrier, C. Coutinho, J.V. Valarelli, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 36 (1964) 123.
- [4] W. J. Geary, **Coord. Chem. Rev.**, 7 (1971) 81.
- [5] G. Vicentini, L. B. Zinner, E. M. Aricó, K. Zinner, Matos J. R and J. E. X. De Matos, **Thermochimica Acta**, 228 (1993) 137.

Capítulo 4.

4. Considerações Sobre as Técnicas Analíticas de Caracterização

- 4.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho
- 4.2. Condutância Eletrolítica
- 4.3. Difração de Raios – X
- 4.4. Espectroscopia de Absorção e Emissão na Região do Visível
 - 4.4.1. Transições Hipersensitivas
 - 4.4.2. Regras de Seleção
 - 4.4.3. Efeito Nefelauxético
 - 4.4.4. Fator de Covalência
 - 4.4.5. Parâmetro de Covalência de Sinha(δ)
 - 4.4.6. Considerações Sobre o Espectro de Absorção do Íon Nd^{3+}
 - 4.4.7. Espectroscopia de Emissão na Região do Visível
 - 4.4.8. Considerações Espectroscópicas Sobre o Íon Európio
 - 4.4.9. Análises Térmicas
- 4.5. Referências Bibliográficas

4. Consideração Sobre as Técnicas de Análíticas de Caracterização

4.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho tem sido uma das mais poderosas técnicas de identificação de grupos químicos em estruturas desconhecidas. Esta técnica faz uso da identificação do comprimento de onda das radiações absorvidas.

Absorção de radiações com esta faixa de energia implica em transições vibracionais, rotacionais em uma molécula [1]. Cada grupo funcional de uma estrutura absorve em uma região característica, o que permite a identificação do mesmo a partir do conhecimento do comprimento de onda da radiação absorvida.

Na química de coordenação, esta técnica tem sido de grande importância. Ela permite, entre outros aspectos, a investigação de sítios de coordenação através de alterações nas bandas de radiações absorvidas. Essas alterações são identificadas como desdobramento, alargamento e deslocamento. A comparação do espectro do ligante livre com o espectro dos compostos de adição permite esta identificação. Além disso, ela permite a verificação da presença de água e identificação dos modos de coordenação dos ligantes nos complexos [2].

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho para tiocianatos complexos de metais é muito útil, particularmente. Ela fornece informações importante na elucidação das estruturas de compostos de coordenação deste tipo. Na literatura, são descritos três tipos de complexos em que o ânion tiocianato aparece como ligante. A característica utilizada para a diferenciação entre eles é a forma com a qual o tiocianato se coordena ao centro metálico. Na classe a, de complexos de isotiocianato ele se coordena pelo átomo de nitrogênio; na classe b, a coordenação é feita através do átomo de enxofre e na classe c, o ânion se comporta como ponte.

Os espectros de infravermelho de compostos orgânicos de tiocianatos do tipo R-NCS e R-SCN mostram valores de absorção de radiação no infravermelho típicas: enquanto que no primeiro a faixa de absorção atribuída à ligação, $\nu(\text{C-N})$, está compreendida entre 2060 a 2105 cm^{-1} , no segundo tipo de moléculas, a mesma ligação absorve na faixa de 2140 cm^{-1} . Isso sugeriu que o espectro de absorção no infravermelho é útil na determinação do modo de coordenação do tiocianato em compostos de coordenação.

No entanto, em complexos de coordenação contendo esse tipo de ânion como ligante, muito fatores são influentes na determinação da região do espectro na qual se situa o pico de absorção $\nu(\text{C-N})$. Entre muitos, destacam-se: o cátion utilizado como contra íon, o número de coordenação do complexo formado, a valência do cátion, o caráter iônico da ligação metal-ligante, o ângulo formado entre o ânion SCN e o centro metálico.

De maneira geral, os picos de absorção na região do infravermelho de compostos de coordenação se apresentam na seguinte ordem crescente, considerando seus possíveis modos de coordenação: [4]

4.2 Condutância Eletrolítica

A técnica de determinação da condutância eletrolítica de solução é uma das mais desenvolvidas técnicas eletroquímicas e é considerada a de maior precisão[3]. A utilização desta técnica é de grande valia na elucidação da estrutura de complexos, fornecendo valiosas informações iniciais no que diz respeito ao comportamento do complexo em solução e da natureza das ligações cátion-ânion em solventes específicos.

Werner e Miolat [5] foram os pioneiros na utilização desta técnica eletroquímica para a elucidação de estruturas de compostos de coordenação em meio aquoso. A utilização de água, como solvente, no entanto, não é sempre

conveniente devido a hidrólise e dificuldade de solubilização de muitos complexos. Assim, com o avanço da química de coordenação a água foi sendo substituída por solventes orgânicos, com propriedades mais adequadas [6].

O solvente utilizado para medidas de condutância deve possuir algumas características tais como: baixa viscosidade, alta capacidade de solubilização, alta constante dielétrica, baixa capacidade doadora, baixa condutividade, fácil purificação e baixa toxicidade [5].

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

$$\Lambda_m = (1/R_a - 1/R_b)1000K_c/C_m \quad 4.1$$

Onde:

R_a = resistência da solução

R_b = resistência do solvente

K_c = constante da célula

C_m = concentração molar

Medidas de condutância de soluções em química de coordenação identificam possíveis dissociações de complexos em íons. Existem na literatura trabalhos[6] indicando o caráter eletrolítico das soluções em função dos valores de condutância medidos, de acordo com os equilíbrios, ilustrados na Figura 4.1:

Figura 4.1. Representação dos equilíbrios possíveis para o tiocianato de Ln^{3+} e a característica eletrolítica correspondente da solução.

Desse modo, os valores de condutância medidos fornecem informações a respeito do caráter eletrolítico da solução. Isso nos permite afirmar se o complexo se mantém íntegro em solução, ou se ele se dissocia em íons, consideravelmente. Porém, essa técnica não nos informa sobre esta situação se os ligantes não forem espécies iônicas ou se a dissociação não fornecer íons.

4.3. Difração de Raios – X

A difração de raios –X é uma técnica que envolve um fundamento teórico muito amplo, tendo em vista que ela envolve conhecimentos em cristalografia óptica e, conseqüentemente, a complexidade de suas leis. A técnica é aplicável tanto a monocristais como a substâncias sob a forma de pó, dependendo dos objetivos e das formas como são possíveis a obtenção da amostra.

O método aplicado em monocristais é a mais eficiente técnica de determinação de estruturas de moléculas mesmo considerando todas as outras técnicas em conjunto. Ela permite determinar as posições e, portanto, ângulos e comprimentos de ligações de moléculas em um monocrista, com a precisão de dezenas de picômetros,

A difração de raios – X, porém, tem suas limitações. Ela não permite a derminação de defeitos pontuais e/ou definir posições de pequenas quantidades de dopantes em estruturas cristalinas. Além disso, nem todos os compostos

As intensidades $I(hkl)$ dos feixes difratados pelos diversos planos (hkl) de um cristal são, portanto, as quantidades físicas mensuráveis nesta técnica. Estas intensidades são relacionadas às densidades eletrônicas dos planos envolvidos no processo de difração e dependem do tipo de átomo presente em cada plano. O tratamento físico-matemático dessas intensidades permite a determinação das posições dos diferentes átomos e discriminação dos mesmos dentro da cela unitária, o que consiste na determinação estrutural. A equação 4.3 formaliza o processo.

$$I(hkl) = K.L.P. |F_0(hkl)|^2 \quad 4.3$$

Onde:

$I(hkl)$ é a intensidade do feixe difratado;

K é fator de escala determinado pelo método “Wilson Plot”;

L é o fator de Lorentz $= 1/\sin 2\theta_b$;

P é o fator de polarização;

F_0 é o fator de estrutura observado.

Dessa forma, esta técnica é especialmente utilizada na determinação de estruturas desconhecidas na forma cristalina.

Dentre os métodos de difração de raios-X, o método do pó é considerado de utilização mais ampla. Este vem sendo empregado extensivamente na identificação de sólido desconhecidos, para análises qualitativas e quantitativas de misturas sólidas na forma de pó e na verificação de isomorfismo entre compostos de coordenação de diferentes centros metálicos que é a finalidade com que se utiliza esta técnica, neste trabalho. O método do pó fornece apenas as

dimensões da célula unitária, ou seja, as distâncias entre planos cristalinos e respectivos ângulos.

No estudo das substâncias inorgânicas cristalinas a radiação $K\alpha$ do cobre é a mais utilizada. Por não ser totalmente monocromática, adota-se o comprimento de onda médio 1,5405 Angstrom [7].

4.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Visível

4.4.1. Transições Hipersensíveis

As transições eletrônicas dos íons lantanídeos são muito pouco afetadas em função da variação do campo cristalino ao redor do íon metálico central. O fato é explicado considerando a blindagem efetiva dos elétrons 4f pelo octeto preenchido $5s^2 5p^6$. Os efeitos do meio circundante sobre as energias dos orbitais 4f são, portanto, extremamente pequenos. Consequentemente as variações de intensidades nas transições são mínimas.

Apesar da grande independência do espectro de sistemas 4f semi-preenchidos em relação ao meio externo, algumas transições apresentam intensificação da ordem de 10 até 100 vezes, dependendo da natureza do ligante [8,9]. Essas bandas são chamadas de hipersensíveis. Este tipo de transição é influenciada pela natureza dos ligantes e pela simetria do ambiente ao redor do íon da terra rara.

Judd [10] e Ofelt [11] desenvolveram independentemente uma teoria através da qual se pode calcular as intensidades de bandas hipersensíveis. A partir dessa época, as transições hipersensíveis foram alvo de muitas discussões teóricas. Peacock [12] revisou o problema, concluindo que o mecanismo estático contribui mais para o fenômeno que o mecanismo vibrônico [13].

Bases teóricas têm sido propostas para explicar a hipersensibilidade:

Heterogeneidade do dielétrico [14] Esta teoria supõe que há uma distribuição assimétrica dos dipolos induzidos pelo campo eletromagnético do meio que circunda o íon.

- 1) Inclusão do caráter covalente nas ligações metal-ligante [15].
- 2) Ausência de centro de inversão no complexo [16].
- 4) Mecanismo de acoplamento dinâmico no qual se considera que as funções de onda do ligante são perturbadas pelo íon metálico e vice –versa, levando os estados fundamental e excitados do íon a terem uma mistura de funções de onda em um certo grau [17].

4.4.2. Regras de Seleção

Geralmente, as transições envolvendo as bandas hipersensíveis ocorrem quando $\Delta J = \pm 2$ [18]. No entanto, essa regra não reflete com precisão absoluta os dados experimentais. As transições $^4I_{9/2} \longrightarrow ^2G_{7/2}$ no íon de Nd^{3+} são tidas como hipersensitiva e, no entanto possuem $\Delta J = 1$.

Pela regra de seleção de Laporte, as transições de dipolo elétrico, (D.E.), são proibidas entre estados de mesma paridade; entretanto, em virtude de interações não-centrossimétricas e dessas interações promoverem misturas de estados de paridades opostas, tais transições são observadas em grandes quantidades e intensidades. As transições não permitidas pela regra de Laporte são atribuídas a mecanismo de dipolo elétrico induzido, presentes em sistemas não possuidores de centro de simetria, criados por mecanismos estáticos e/ou vibrônicos.

O mecanismo estático é importante em sistemas (ambiente ao redor do íon) não possuidores de centro de simetria. O mecanismo vibrônico opera em situações nas quais as vibrações deslocam o centro de simetria da posição de origem, o que torna o sistema instantaneamente não-centrossimétrico, permitindo a transição [19,20].

As transições de dipolo magnético (D.M.) são permitidas entre estados de mesma paridade e, portanto, observa-se sua ocorrência em compostos com centro de inversão. De maneira geral, estas transições possuem intensidades fracas, embora existam casos em que elas contribuem de maneira significativa nas intensidades observadas [20].

As transições de quadrupolo magnético, da mesma forma que no caso anterior, são permitidas por paridade entre os estados de configuração f^n dos compostos dos íons das terras raras, devendo, entretanto, apresentar intensidades consideravelmente baixas [20]. Na tabela 4.1, tem-se o resumo da regras de seleção para as transições f-f.

Tabela 4.1: Regras de seleção para as transições eletrônicas em sistemas f-f.

Mecanismos de Transição	Regras de seleção
Dipolo elétrico	$\Delta J = 0, \pm 1$ (exceto 0-0) $\Delta S = 0$ $\Delta L = 0, \pm 1$ (exceto 0-0)
Quadrupolo Elétrico	$\Delta J \leq 2$ (exceto 0-0,1) $\Delta L \leq 2$ (exceto 0-0,1)
Dipolo Magnético	$\Delta J \leq 1$ (exceto 0-0) $\Delta L \leq 1$ (exceto 0-0)

4.4.3. Efeito Nefelauxético

Este efeito é caracterizado pelo deslocamento de bandas no espectro de absorção de compostos de coordenação para a região do vermelho, região de menor energia em relação ao íon livre.

O efeito nefelauxético é atribuído a uma expansão da nuvem eletrônica consequente do caráter covalente da ligação metal ligante. Segundo Jörgensen [21] essa expansão faz com que o valor numérico das integrais de repulsão

intereletrônica diminua, o que torna os níveis eletrônicos mais próximos energeticamente uns dos outros, como ilustra a figura 4.3.

Figura 4.3 Representação ilustrativa do efeito nefelauxético sobre níveis eletrônicos, $^{2S+1}L_J$, de compostos de coordenação.

O parâmetro nefelauxético é representado por β . Essa grandeza é a medida quantitativa do fenômeno observado e representa a relação entre o efeito nefelauxético no complexo e no padrão utilizado.

Qualitativamente, o efeito nefelauxético é representado por $(1-\beta)$ e representa a diminuição da repulsão eletrônica em função da expansão espacial da nuvem eletrônica. Isso causa uma diminuição das diferenças energéticas entre os níveis eletrônicos o que é evidenciado pelo deslocamento das posições da bandas de absorção no espectro de absorção regiões de menores energias do espectro.

Caro e Derouet [22] determinam experimentalmente o parâmetro β para os complexos de neodímio na fase sólida. Os autores utilizaram como padrão uma matriz de fluoreto de lantânio dopada com os íons Nd(III), para a comparação do efeito nefelauxético no espectro de absorção de compostos de Nd(III). A expressão que formaliza o processo é:

$$\beta = \frac{{}^{2s+1}L_J(\text{complexo})}{{}^{2s+1}L_J(\text{Nd:LaF}_3)} \quad 4.4$$

Onde G é a posição do baricentro do nível energético, dado em cm^{-1} [22].

O baricentro das bandas pode ser calculado através da integração numérica da curva, utilizando a regra de Simpson [23], levando em consideração a correção da linha base do espectro.

4.4.4. Fator de Covalência

O fator de covalência expresso por $(b^{1/2})$ quantifica a mistura entre orbitais dos lantanídeos, (orbitais f), e os orbitais dos ligantes, para ligantes possuindo O e N como átomos doadores (orbitais p). Esse fator é calculado a partir do efeito nefelauxético e é expresso por [24]:

$$b^{1/2} = [1/2(1-\beta)]^{1/2} \quad 4.5$$

Onde β é o efeito nefelauxético real.

4.4.5. Parâmetro de Covalência de Sinha(δ)

Este parâmetro (em porcentagem) expressa o caráter covalente nas ligações entre o metal e ligantes em composto de coordenação de lantanídeos[25].

$$\delta = \frac{1-\beta}{\beta} \cdot 100 \% \quad 4.6$$

segundo Sinha,

quando:

$\delta < 1,5$ os complexos apresentam caráter covalente muito fraco nas ligações metal-ligante;

se:

$\delta > 1,5$ os complexos apresentam caráter covalente considerável, nas ligações metal ligante.

4.4.6. Considerações Sobre o Espectro de Absorção do Íon Nd^{3+}

O estudos espectroscópicos de complexos de Nd^{3+} são efetuados com base nas transições hipersensíveis $^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2} \leftarrow ^4\text{I}_{7/2}$ ($\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$) e na região da transição $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ($\sim 23000 \text{ cm}^{-1}$).

É comum o espectro de absorção na região do visível apresentar as bandas $^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ muito convolucionadas, impedindo a distinção entre elas. A baixa temperatura, no entanto, é possível distinguí-las em alguns complexos. No presente caso, não foi possível.

A transição $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ no que concerne à simetria ao redor do íon Nd^{3+} , fornece valiosas informações. Devido ao nível $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ não sofrer desdobramento em função do campo cristalino, podemos ter o nível fundamental desdobrado de duas maneiras distintas. Uma maneira acontece quando o ambiente químico ao redor do íon central possui simetria cúbica, desdobrando o nível fundamental em três níveis. Isso dá origem a três transições no espectro relativas à transição $^2\text{P}_{1/2}$. A segunda maneira se verifica em centros de coordenação com simetrias não cúbicas, evidenciada pela presença de cinco transições no espectro.

Desse modo, com base na transição $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$, no espectro do Nd^{3+} , podemos distinguir entre as simetrias cúbicas e não cúbicas. (J fracionário)

4.4.7. Espectroscopia de Emissão na Região do Visível

O desenvolvimento de compostos de coordenação com íons lantanídeos que apresentem elevados rendimentos quânticos de luminescência é um dos mais importantes temas de pesquisa na química de coordenação de lantanídeos [26]. O estudo da espectroscopia de luminescência nos dá valiosas informações a respeito do número de coordenação, natureza da ligação e simetria dos compostos de coordenação das terras raras.

Os elétrons dos orbitais 4f são fracamente afetados pelo ambiente químico que rodeia o íon da terra rara. O efeito do campo cristalino, no entanto, produzem pequenas perturbações nos níveis $^{2s+1}L_J$.

O fenômeno de luminescência de lantanídeos é devido, em geral, à transição f-f de íons ou metais excitados pela absorção de luz ultravioleta. No entanto, Weissman [27] observou que, quando se irradia complexos de algumas terras raras na região do espectro ultravioleta na qual o ligante orgânico absorve, o resultado era a emissão de luz fluorescente característica das transições internas f-f dos íons Ln^{3+} . Observou também que a eficiência da excitação dependia da natureza do composto, da temperatura e do solvente utilizado.

Whan e Crosby [28] propuseram o modelo teórico mais aceito, explicando o mecanismo de luminescência de complexos de lantanídeos contendo ligantes que absorvem radiação ultravioleta em adição à absorção do íon metálico central.

O modelo admite uma excitação inicial do ligante que sofre uma transição eletrônica do estado singlete fundamental, (S_0) para um nível excitado de mesma multiplicidade (S_1), [$S_0 \longrightarrow S_1$]. O ligante excitado pode decair para o estado fundamental ou sofrer cruzamento intersistema. Sofrendo cruzamento intersistema, o estado triplete (T_0) pode decair para o estado fundamental S_0 o que consiste em fosforescência molecular. Alternativamente, em um processo competitivo pode ocorrer transferência de energia para o íon lantanídeo, que

dissipa a energia por processos radiativos e/ou térmicos. Em processos radiativos tem-se a luminescência. Nestes processos, há variações de multiplicidade dos níveis eletrônicos do ligante e do metal, caracterizando um processo de fosforescência, como mostra a Figura 4.4 abaixo. Para que isso ocorra, é necessário que o estado responsável pela emissão possua energia mais baixa que o estado tripleto do ligante.

Figura 4.4 Diagrama de Jablonski, proposto por Whan e Crosby para a dissipação de energia de compostos de coordenação das terras raras. Fluorescência (F), decaimento térmico (Dt), fosforescência (P), cruzamento intersistemas (CI).

Consequentemente, de acordo com o mecanismo proposto por Whan e Crosby para a luminescência, pode-se dividir os íons lantanídeos em três classes:

- Íons que não apresentam luminescência: La ($4f^0$), Gd ($4f^7$), Lu ($4f^{14}$). enquanto que para os íons La^{3+} , Lu^{3+} as configurações eletrônicas impedem a ocorrência de transições eletrônicas, para o Gd^{3+} , seu estado excitado de energia mais baixa está acima do estado tripleto do ligante, o que impede a transferência de energia.
- Íons com fraca luminescência: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . As pequenas diferenças de energia entre os níveis excitados e o estado

fundamental dos íons favorecem a dissipação de energia por processos não radiativos.

- c) Íons com forte luminescência: Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , e Dy^{3+} . Estes íons apresentam estados excitados abaixo do estado tripleto do ligante.

4.4.8. Considerações Espectroscópicas Sobre o Íon Európio

Nos estudos de luminescência o íon lantanídeo que apresenta o fenômeno de maneira mais intensa é o Eu^{3+} . Além disso esse íon possui as linhas de emissão fortes e bem resolvidas. Por isso mesmo é o íon mais estudado.

A origem da fluorescência desse íon está na transição entre os estados de energia ${}^5\text{D}_J \longrightarrow {}^7\text{F}_J$. Dentre todas as possibilidades, observa-se como as mais comuns as transições: ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_J$ onde $J = 0$ a 6. As emissões do nível ${}^5\text{D}_0$, por não se desdobrar sob efeito de um campo cristalino em componentes Stark, pois $J = 0$, fornecem informações a respeito do sítio de simetria ao redor do íon [29,30] o que torna os espectros simples de serem interpretados.

A Tabela 4.2 apresenta a correlação entre transição comprimento de onda e mecanismo das transições ${}^5\text{D}_0 \longrightarrow {}^7\text{F}_J$. As transições mais intensas são aquelas com $J = 0$ a 4. Essas transições são facilmente observáveis em espectrofluorímetros comerciais.

Tabela 4.2. Transições, região do espectro esperadas e mecanismo de transição.

Transições	Comprimento de onda (nm)	Mecanismo
$^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$	578 - 582	D. E.
$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	588 - 596	D. M.
$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	610 - 620	D. E., Q. E.
$^5D_0 \longrightarrow ^7F_3$	~650	D. E.
$^5D_0 \longrightarrow ^7F_4$	687 - 703	-D. E, Q. E..

Os espectros dos complexos do íon Eu^{3+} são registrados a baixas temperaturas (4 K ou 77K). Nestes casos há melhor resolução das linhas, pois os acoplamentos vibrônicos em grande parte são retirados, o que permite identificar com melhor precisão as transições.

Tabela 4.3. Desdobramentos dos níveis 7F_J e atividades das transições ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_J$ do Eu^{3+} em complexos não-centrossimétricos em algumas simetrias.

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_{4v}	A_1	+	-	A_2	-	+	A_1	+	-	A_2	-	+	$2A_1$	+	-
				E	+	+	B_1	-	-	B_1	-	-	A_2	-	+
							B_2	-	-	B_2	-	-	B_1	-	-
							E	+	+	2E	+	+	B_2	-	-
													2E	+	-
C_{3v}	A_1			A_2	-	+	A_1	+	-	A_1	+	-	$2A_1$	+	-
				E	+	+	E	+	+	$2A_2$	-	+	A_2	-	+
										2E	+	+	3E	+	+
C_{3h}	A_1			A_2	-	+	A'	+	-	A'	-	+	A'	-	+
				E	-	+	2E	+	+	E'	+	-	$2E'$	+	-
										$2A''_2$	-	+	$2A''$	+	-
										E''	-	+	E''	-	+
C_{2v}	A_1			A_2	-	+	$2A_1$	+	-	$2A_1$	+	-	$3A_1$	+	-
				B_1	+	+	A_2	-	+	A_2	-	+	$2A_2$	-	+
				B_2	+	+	B_1	+	+	B_1	+	+	$2B_1$	+	+
							B_2	+	+	B_2	+	+	$2B_2$	+	+
C₄	A_1	+	+	A	+	+	A	+	+	A	+	+	3A	+	+
				E	+	+	2B	-	-	2B	-	-	2B	-	-
							E	+	+	2E	+	+	2E	+	+
C₃	A_1	+	+	A	+	+	A	+	+	A	+	+	3A	+	+
				E	+	+	2E	+	+	2E	+	+	3E	+	+
C₂	A_1	+	+	A	+	+	3A	+	+	3A	+	+	5A	+	+
				2B	+	+	2B	+	+	2B	+	+	4B	+	+
C_s	A_1	+	+	A'	+	+	3A'	+	+	3A'	+	+	5A'	+	+
				$2A''$	+	+	2A''	+	+	2A'	+	+	4A'	+	+

No espectro de emissão de complexos de európio, devem ser notadas as transições do tipo: ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_J$. Segundo Porcher e Caro [30], a presença da banda ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_0$ no espectro indica as seguintes simetrias como as mais prováveis: C_n , C_s , ou $C_{n'v}$, onde ($n = 2,3,4$ e $n' = 2,3,4,6$). Os autores também observam também que quando a intensidade da banda ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$ é maior que ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_1$, o composto não possui centro de inversão.

Forsberg em seu trabalho [30], resumizou os desdobramentos dos níveis 7F_J e as atividades das transições ${}^5D_0 \longrightarrow {}^7F_2$ do Eu^{3+} com ligantes não-centrossimétricos, como mostra as Tabela 4.3. A partir das correlações de Forsberg e as observações de Porcher e Caro, as simetrias são atribuídas a partir de espectros de emissão de complexos de Eu^{3+} .

4.4.10. Análises Térmicas

A análise térmica abrange um conjunto de técnicas que consideram propriedades físicas e químicas de substâncias em função da temperatura ou de uma rampa de temperatura [31].

Os estudos da decomposição térmica têm possibilitado avanços significativos no desenvolvimento de processos de síntese de novos materiais e da produção de bens de consumo com qualidades diferenciadas, assim como a caracterização de materiais diversos.

O emprego de métodos térmicos, principalmente TG/DTG, DTA e DSC, têm sido uma poderosa ferramenta para o estudo de ligações e de estrutura de compostos de coordenação. Os trabalhos existentes utilizam-se da interpretação das curvas termoanalíticas para propor etapas de decomposição ou avaliar a estabilidade térmica dos compostos em estudo. A caracterização de intermediários de reação é realizada por técnicas de espectroscopia de absorção na região infravermelho, difração de raios – X (método do pó) e análises químicas [32].

A Termogravimetria ou termogravimetria derivada (TG/DTG) é baseada em variações de massa em função da variação programada de temperatura. A curva gerada por tal técnica é denominada termograma. Do termograma é possível obter informações a respeito da estabilidade da composição inicial da amostra inicial e dos intermediários formados durante o processo de aquecimento. A curva DTG é a primeira derivada da curva TG. Na curva DTG as inflexões correspondentes às variações de massa observadas na curva TG são substituídas por picos que delimitam áreas proporcionais às perdas de massa sofridas pela amostra. Essa última técnica é utilizada juntamente com a TG, pois representa de maneira mais visível as perdas de massa e, portanto, com uma maior resolução. Esta técnica a DTG permiti também a rápida determinação na

qual a velocidade de mudança na massa é maior, e com com maior precisão a determinação do início e final dos eventos [33].

4.5 Referências Bibliográficas

- [1] K. Nakamoto, **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, Second edition, New York, Wiley (1969).
- [2] L. B. Zinner and G. Vicentini, **Inorganica Chimica Acta.**, 15 (1975) 238.
- [3] J. B. Angew, **Chem. Internat.**, Edit., 7 (1968) 260.
- [4] P.C.H. Mitchell & R.P.J. Willians, **J. Chem. Soc.**, 1912 (1960).
- [5] A. Werner e A. Z. Miolati, **Phys. Chem.**, 12 (1893) 35.
- [6] W. J. Geary, **Coord. Chem. Rev.**, 7 (1971) 35.
- [7] L.V. Azároff e M. J. Buerger, **The powder Method in x- ray Crystallography**, McGraw W-Hill Book Company, N. Y. (1958).
- [8] S. P. Sinha, **Complex of the Rare Earths**, Pergamon Press, N. Y. (1966).
- [9] D. G. Karraker, **J. Chem., Ed.**, 47 (1970) 424.
- [10] B. R. Judd, **Physic. Rev.**, 127 (1962) 750.
- [11] G. S. Ofelt, **J. Chem. Phys.**, 37 (1962) 511.
- [12] R. D. Peacock, **Struct. And Bonding**, 22 (1975) 83.
- [13] S. F. Mason, R. D. Peacock and B. Stewart, **Chem. Phys. Lett.**, 29 (1975) 149.
- [14] K. C. Jørgensen and B. R. Judd, **Mol. Phys.**, 9 (1964) 281.
- [15] G. R. Choppin, D. E. Henrie and K. Buijs, **Inorg. Chem.**, 5 (1966) 1743.
- [16] B. R. Judd, **J. Mol. Struct.**, 46 (1978) 203.
- [17] F. H. Spending, **Phys. Rev.**, 37 (1931) 777.
- [18] D. M. Gruen, C. W. Debock e R.L. McBeth, **Lanth. & Actin. Chem. Adv. In Chem. Series**, 71, ACS, Washington (1967).
- [19] D. S. Mc Lure. **Solid State Phys.**, 9 (1959) 399.
- [20] L. J. F. Broer J. Hoogschagen and C. J. Gorter, **J. Phys.**, 11 (1945) 231.

- [21] P. Caro e J. Drouet, *Bull Soc. Chim. Fr.*, 1 (1972) 46.
- [22] D. D. McCracken e W. S. Dorn, *Numerical Methods and Fortran Programming*, N.Y., Wiley (1996).
- [23] D. E. Henric e G. R. Choppin, *J. Chem. Phys.*, 9 (1968) 477.
- [24] S. P. Sinha, *Spectrochim. Acta.*, 22 (1966) 57.
- [25] T. Moeller, *The Chemistry of Lantanides*, Pergamon, N. Y. (1975).
- [26] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, 8 (1962) 315.
- [27] R. E. Whan e G. A. Crosby, *J. Mol. Spec.*, 8 (1962) 315.
- [28] J. H. Forsberg, *Coord. Chem. Rev.*, 10 (1973) 195.
- [29] P. Porcher and P. Caro, *Seminaries de Chimie de L'état Solid*, 5 (1972) 141.
- [30] P. J. Haines, *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*, Glasgow: Blackie Academic & professional, London (1995).
- [31] I. Giolito, M. Ionashiro, *Ceramica*, 26 (1980) 17.
- [32] W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York (1986).

Capítulo 5.

5. Resultados e Discussão

- 5.1. Aspecto Gerais e Estequiometria
- 5.2. Medidas de Condutância
- 5.3.. Difração de Raios – X (método do pó)
- 5.4. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho
- 5.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Visível do Composto de Neodímio.
- 5.6. Espectroscopia de Emissão na Região do Visível
- 5.7. Difração de Raios-X (método do monocristal)
- 5.8 Análise Térmica
- 5.9. Referências Bibliográficas

5. Resultados e Discussão

5.1 Aspectos Gerais e Estequiometria dos Compostos de Adição.

Foram sintetizados complexos a partir dos tiocianatos hidratados de lantanídeos $[\text{Ln}(\text{SCN})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, (onde Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) Y, e tripiperidinofosfinóxido, segundo método descrito em 3.2.3.

Os sólidos obtidos possuem coloração semelhante aos sais (tiocianatos hidratados de lantanídeos). São solúveis em acetona, n-octanol, moderadamente solúveis em acetonitrila, insolúveis em nitrometano, benzeno, água e não são higroscópicos.

Tabela 5.1. Resultado da Análise Elementar dos Composto de Adição: $\text{Ln}(\text{SCN})_3 (\text{tpppO})_3$, onde Ln = (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu Y)

Ln	Carbono		Nitrogênio		Hidrogênio	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
La	47,6	48,6	13,9	13,6	7,4	7,7
Ce	47,6	47,6	13,9	14,1	7,4	7,2
Pr	47,5	46,7	13,9	13,8	7,4	7,3
Nd	47,4	47,5	13,8	13,6	7,4	7,8
Sm	47,2	46,9	13,8	13,7	7,4	7,2
Eu	47,1	47,3	13,7	13,3	7,4	7,1
Gd	46,9	47,4	13,7	13,8	7,3	7,1
Tb	46,8	46,5	13,7	13,7	7,3	7,0
Dy	46,7	46,1	13,6	13,5	7,3	7,2
Ho	46,6	46,2	13,6	13,5	7,3	7,0
Er	46,5	46,1	13,6	12,9	7,3	7,3
Tm	46,4	45,2	13,5	13,4	7,3	6,7
Yb	46,3	46,0	13,5	13,7	7,2	6,7
Lu	46,2	46,0	13,5	14,4	7,2	6,8
Y	49,7	49,4	14,5	14,1	7,8	7,3

Os sólidos sintetizados foram submetidos a análises elementares de carbono, nitrogênio e hidrogênio. Os resultados dessas análises, como mostra a Tabela 5.1, sugerem a fórmula geral $[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{TpppO})_3]$ como a representativa da esquiometria para toda a série de complexos do La ao Lu e Y. O resultado da determinação de

terras raras, através de titulação complexométrica com EDTA, não se apresentou satisfatório devido a solubilidade dos complexos sintetizados em água. A adição de acetonitrila como agente solubilizante torna a viragem do indicador muito pouco nítida, resultando em erros muito grandes, dificultando a determinação de terras raras de maneira satisfatória.

5.2 Medidas de Condutância

Efetuaram-se medidas de condutância de soluções aproximadamente milimolares dos compostos de adição, $[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$. Para tanto, utilizou-se a acetonitrila como solvente. Este solvente apresentou as propriedades físico químicas mais adequadas para o experimento. Dentre muitas, destacam-se as seguintes: baixa capacidade doadora, baixa viscosidade, alta constante dielétrica e poder de solubilização dos compostos de adição[1].

Os valores de condutância eletrolítica das soluções milimolares dos compostos de adição em acetonitrila são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Valores de condutância eletrolítica molar dos compostos de adição de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$, , onde Ln = (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu Y)

$[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{TpppO})_3]$	Concentração ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)	Λ ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
<i>La</i>	0.99	50,1
<i>Ce</i>	1.02	62,4
<i>Pr</i>	0.98	53,2
<i>Nd</i>	0.99	55,5
<i>Sm</i>	1.02	75,4
<i>Eu</i>	1.01	75,3
<i>Gd</i>	1.03	41,5
<i>Tb</i>	1.00	26,9
<i>Dy</i>	1.00	27,3
<i>Ho</i>	1.03	30,4
<i>Er</i>	1.02	40,1
<i>Tm</i>	1.01	30,8
<i>Yb</i>	0.99	35,6
<i>Lu</i>	0.99	20,5
<i>Y</i>	0.99	22,3

Observou-se que os valores de condutância, das soluções compostos de adição, medidos em acetonitrila, são todos menores que $92 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, como mostra a Tabela 5.2. Geary [2] discute o problema e propõe que soluções de complexos de lantanídeos em acetonitrila apresentando valores condutância eletrolítica molar abaixo do valor supracitado possuem característica não eletrolítica.

Trabalhos anteriores enfocando a síntese e caracterização de complexos de terras raras com o ânion tiocianato como ligante mostraram também que as respectivas soluções dos complexos sintetizados possuíam características não eletrolíticas, em acordo com este trabalho[45 – 47]. Desse modo, já era esperado que as soluções dos complexos em acetonitrila possuissem características não eletrolíticas.

Figura 5.1 Valores de condutância de soluções dos complexos $[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$, em função do Lantanídeos onde: Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y, em solução de acetonitrila em concentrações aproximadamente milimolares.

Observou-se, também, uma tendência de diminuição dos valores de condutância dos complexos, do início para o fim da série lantanídica, como mostra a Figura 5.1, sugerindo um aumento da estabilidade da ligação metal-tiocianato [31]. Isso é reflexo da energia da estabilização de campo cristalino que sofre um aumento, acompanhando de maneira inversamente proporcional a contração lantanídica. Uma confirmação desta possibilidade, observada nos dados experimentais, poderia ser obtida pela obtenção de difratogramas de raios-X pelo método do monocrystal, observando atentamente os comprimentos das ligações entre Ln e SCN⁻ e respectivos ângulos. Essa confirmação, no entanto, envolve o aprimoramento dos métodos utilizados para obtenção de monocristais, o que será discutido no decorrer desta dissertação.

5.3 Difração de Raios-X (método do pó).

Utilizou-se a técnica de difração de raios - X pelo método do pó, neste trabalho, apenas para a verificação da ocorrência de séries isomorfas entre os complexos da série lantanídica sintetizados. Com isso, pode-se correlacionar eventuais diferenças e semelhanças nas propriedades dos complexos sintetizados pertencentes às diferentes séries isomorfas.

Os difratogramas de raios - X, mostrados nas Figuras 5.2., 5.3. e 5.4. permitiram a identificação de duas séries isomorfas e um difratograma diferente das demais séries.

A primeira série isomorfas corresponde aos complexos dos íons Ce, Nd, Gd, Pr, Figura 5.3. A segunda série corresponde aos complexos de Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Figura 5.4. O lantânio, apresentou um difratograma de raios - X singular, Figura 5.2. O complexo de ítrio tem o comportamento semelhante ao da série Sm - Lu.

Figura 5.2 Difratoograma de raios -X, pelo método do pó, sólido $[\text{La}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$

Figura 5.3 Difratoograma de raios-X, pelo método do pó, dos sólidos $[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$: onde Ln = Ce, Nd, Pr, Gd.

Figura 5.4 Difratoograma de raios-X, pelo método do pó dos sólidos $[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$, onde Ln = Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tb, Tm, Lu.

Tabela 5.3 Intensidades relativas (I/I0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares(d) mostradas nos difratogramas de pó dos compostos de formula geral [Ln(SCN)3(tpppO)3] Onde Ln = Ce, Pr, Nd, Gd.

Ce			Pr			Nd			Gd		
I/I0	2θ	d(Å)	I/I0	2θ	d(Å)	I/I0	2θ	d(Å)	I/I0	2θ	d(Å)
95	8.7	10.1	100	8.6	10.2	100	8.6	10.1	100	8.6	10.1
46	15.1	5.8	24	15.0	5.8	25	15.1	5.8	22	15.1	5.8
32	16.4	5.4	35	16.3	5.4	36	16.3	5.4	34	16.3	5.4
50	19.7	4.5	42	19.5	4.5	47	19.6	4.5	44	19.6	4.5
100	20.3	4.3	52	20.2	4.3	55	20.2	4.3	58	20.2	4.3
100	21.0	4.2	69	20.9	4.2	70	20.9	4.2	65	20.9	4.2
40	23.6	3.7	29	23.5	3.7	29	23.6	3.7	37	23.6	3.7
37	28.4	3.1	28	28.3	3.1	30	28.3	3.1	33	28.4	3.1

Tabela 5.4 Intensidades relativas (I/I0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares(d) mostradas nos difratogramas de pó dos compostos de formula geral [Ln(SCN)3(tpppO)3] Onde Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu.

Sm			Eu			Tb			Dy			Ho			Er			Tm			Lu		
I/I0	2θ	d(Å)	I/I0	2θ	d(Å)	I/I0	2θ	d(Å)	I/I0	2θ	d(Å)	I/I0	2θ	d(Å)	I/I0	2θ	d(Å)	I/I0	2θ	d(Å)	I/I0	2θ	d(Å)
100	7.8	11.3	100	7.8	11.3	79	7.8	11.2	88	7.8	11.2	90	7.8	11.2	97	7.9	11.1	96	7.8	11.2	97	7.8	11.2
100	9.8	8.9	81	9.8	8.9	100	9.8	8.9	100	9.8	8.9	100	9.8	8.9	100	9.8	8.9	100	9.7	9.03	96	9.8	8.9
45	14.7	5.9	53	14.7	6.0	62	14.7	5.9	67	14.7	5.9	63	14.7	5.9	64	14.8	5.9	65	14.7	6.0	63	14.7	5.9
62	20.0	4.4	66	19.9	4.4	81	20.0	4.4	98	20.0	4.4	96	20.0	4.4	98	20.0	4.4	88	20.0	4.4	100	20.0	4.4
53	20.6	4.3	46	20.6	4.2	47	20.6	4.2	46	20.6	4.2	56	20.7	4.2	54	20.7	4.2	47	20.7	4.2	45	20.7	4.2
67	21.1	4.1	71	21.1	4.1	72	21.1	4.1	79	21.1	4.1	76	21.1	4.1	74	21.1	4.1	70	21.1	4.2	71	21.1	4.2
70	21.5	4.1	53	21.4	4.1	57	21.5	4.1	79	21.1	4.1	61	21.5	4.1	64	21.6	4.1	64	21.5	4.1	71	21.1	4.1

5.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

As atribuições dos picos de absorção relativos às frequências vibracionais nos espectros de absorção na região do infravermelho foram baseadas na grande quantidade de trabalhos presentes na literatura [3-11].

Os espectros dos compostos de adição se mostraram-se semelhantes entre si e semelhantes à sobreposição dos espectros do ligante ao dos sais hidratados de lantanídeos, $[\text{Ln}(\text{SCN})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})]$, respectivos, isto é, mostraram os principais picos de absorção que caracterizam os grupos funcionais presentes nos sais e nos complexos, indicando que os sólidos tratam-se de uma adição entre os sais de tiocianato de lantanídeos e ligantes neutros tpppO.

Para a verificação da coordenação ânion tiocianato e avaliação do modo como ela acontece, por esta técnica, especial atenção foi dada ao pico de absorção relativo ao estiramento da ligação $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, principalmente quanto à região do espectro na qual ele se situa.

Nos espectros registrados dos sólidos obtidos, o pico está presente na região de 2053 cm^{-1} . Isso sugere, em primeiro lugar, que o ânion está presente no sólido obtido. Em segundo lugar, a região em que o pico se encontra é descrita na literatura como característica de tiocianatos de complexos de metais de transição em que o grupo SCN^- se coordena pela extremidade do nitrogênio. De acordo com a literatura, isotiocinatos é o nome dado a esse tipo de complexos.

Íons de metais de transição com o grupo SCN^- coordenado pelo enxofre mostram espectros com o pico de absorção atribuído ao estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ em regiões de radiações de maior energia do espectro, aproximadamente 2100 cm^{-1} e são denominados tiocianatos. Para complexos com ânions tiocianato, formando pontes, o pico de absorção atribuído ao estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ encontra-se em aproximadamente 2180 cm^{-1} . Os dados obtidos da espectroscopia de infravermelho indicam, portanto, que os complexos de isotiocinatos de lantanídeos obtidos neste trabalho possuem os grupos SCN^- coordenados pelo átomo de nitrogênio, o que concorda com a teoria de ácidos e bases de Person[12,13].

Pôde, também, ser observado nos espectros obtidos a presença do pico relativo à deformação angular $\delta(\text{NCS})$ na região entre 476 e 478 cm^{-1} , para todos os complexos. Segundo Baddley e Weidenbaun [14], isso indica a coordenação do NCS^- pelo átomo de nitrogênio. O pico de absorção atribuído ao estiramento da ligação $\nu(\text{C-S})$, centrado na região de aproximadamente 860 a 790 cm^{-1} , como descrita na literatura [16-24] não pôde ser identificado nos espectros, pois nessa região não é possível distinguir entre picos do ânion ou do do ligante tpppO do nujol.

Pôde-se observar, também, que o pico de absorção atribuído ao estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ está desdobrado nos complexos dos íons Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Er, Tm e Lu em dois ou mais picos, indicando a falta de simetria regular dos sólidos nesses complexos. Isso indica que, nos compostos de adição supracitados existem tiocianatos coordenados ao íon lantanídeo com diferentes forças de ligação e/ou posições diferentes o que é confirmado pelo difratograma de raios-X pelo método do monocristal para o complexo de praseodímio, que será discutido no transcórre desta dissertação [15]. Portanto, nem todos grupos tiocianatos são equivalentes no complexo.

Não se pode dizer, no entanto, que um ou mais tiocianatos não estejam coordenados, pois os valores de condutância obtidos para todos os compostos são muito menores que os esperados para eletrólitos 1:1, como discutido no item 3.2 [2] e como é comum para isotiocinatos de lantanídeos reportados em estudos anteriores. [16-24].

Os espectros dos sólidos obtidos sugerem, portanto, a coordenação do tiocianato pela extremidade do nitrogênio como é comumente observado em compostos de coordenação envolvendo o ânion tiocinato e íon metálicos lantanídicos [16-24].

O ligante tpppO, descrito no capítulo 2, é uma molécula da classe dos aminofosfóxidos. Os espectros de absorção na região do infravermelho de tais moléculas apresentam em comum alguns picos de absorção característicos. São eles: um pico de absorção centrado na região de 1113 – 1220 cm^{-1} atribuído ao estiramento $\nu(\text{P=O})$, outro pico centrado na região de 958 cm^{-1} , relativo ao estiramento $\nu(\text{P-N})$ e mais dois picos de absorção atribuídos à deformação simétrica δ_s e deformação fora

do plano assimétrica δ_{ass} da ligação C-N-C. O pico de absorção relativo à deformação simétrica, δ_s , é comumente encontrado em 718 cm^{-1} , enquanto que, o assimétrico é identificado em aproximadamente em 1000 cm^{-1} [25-30].

A identificação de tais picos característicos nos espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos e dos ligantes é baseada em algumas propriedades intrínsecas ao ligante como molécula, descritas no parágrafo imediatamente anterior, e, também, em função da consequência da coordenação do ligantes dessa natureza tpppO a metais de transição e das terras raras. [25-27].

Dentre as consequência da coordenação da moléculas a metais das terras raras evidenciadas pela técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, destacam-se os deslocamentos dos picos de absorção, considerando os picos análogos do ligante livre.

O primeiro pico de absorção identificado no espectro é o do estiramento da ligação P=O. Ele apresenta-se deslocado para regiões de menores energias no espectro dos complexos. No presente trabalho, pôde-se observar um deslocamento médio, $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$ para regiões de menor energia. Apesar do valor reduzido do deslocamento absoluto, dos valores de picos de absorção, considerou-se que todos os picos tiveram valores bem próximos um dos outros e distantes do valor do referido pico para o ligante livre. Vicentini e colaboradores [16-27] estudaram o problema em muitos sistemas envolvendo adutos de sais hidratados de lantanídeos e ligantes com oxigênio como átomo doador, propondo que desvios desta natureza e amplitude são resultado da coordenação de ligantes pelo átomo de oxigênio.

Os deslocamentos $\Delta\nu$ observados ao longo da série lantanídica não apresentaram uma tendência perceptível para a $\nu(\text{PO})$. Para os $\nu(\text{PN})$, os deslocamentos são maiores que os observados para $\nu(\text{PO})$; igualmente não se observou uma tendência ao longo da série. As figuras a seguir mostram os espectros representativos de cada série isomorfa. A Tabela 5.5 a seguir mostra os valores dos picos de absorção no infravermelho dos complexos e ligantes livres.

Tabela 5.5 Valores dos números onda dos picos de absorção na região do infravermelho selecionados dos espectros dos compostos de adição $[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ em (cm^{-1}) , onde Ln = (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu Y)

	$\nu(\text{P=O})$	$\nu(\text{P-N})$	$\nu(\text{C-N-C})$	$\nu(\text{N}\equiv\text{C})$	$\delta(\text{SCN})$
SCN⁻				2053s	486w
TPPPO	1220m	951s	1027m		
La	1213m	954s	1027m	2053s	474w
Ce	1209m	959s	1025m	2050-2031s	474w
Pr	1210m	960s	1025m	2051-2032s	474w
Nd	1213m	955s	1027m	2056-2034s	474w
Sm	1211m	957s	1025m	2055-2035s	474w
Eu	1210m	955s	1026m	2033s	474w
Gd	1209m	959s	1026m	2056-2037s	474w
Tb	1209m	957s	1026m	2039s	474w
Dy	1211m	958s	1027m	2061-2041s	474w
Ho	1211m	957s	1026m	2064-2041s	474w
Er	1211m	958s	1026m	2067-2048s	474w
Tm	1211m	957s	1026m	2065-2045S	474w
Yb	1211m	959	1026m	2065-2041s	474w
Lu	1211m	957s	1026m	2064-2045s	480w
Y	1211m	958	1027m	2064-2043s	474w

Figura 5.5 Espectro de absorção na região de Infravermelho do sólido $[\text{Lu}(\text{SCN})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ em dispersão de nujol.

Figura 5.6 Espectro de absorção na região do infravermelho do sólido $[\text{La}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$.

Figura 5.7. Espectro de Absorção na região do Infravermelho do sólido $[\text{Pr}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ em dispersão de nujol.

Figura 5.8. Espectro de Absorção na região do infravermelho do sólido $[\text{Lu}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ em dispersão de nujol.

5.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Visível do composto de Neodímio.

Foram registrados os espectros de absorção na região do visível do composto de adição $[\text{Nd}(\text{SCN})_3(\text{TpppO})_3]$, como descrito no item 3.3.5. A região do espectro de interesse aos nossos objetivos é aquela compreendida entre 560 nm e 610 nm. Nesta região, situam-se as bandas hipersensíveis $^4G_{5/2}, ^2G_{7/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$. [31]. A análise da região de ocorrência do baricentro destas bandas, no espectro de complexos de neodímio, fornece informações importantes no estudo da natureza da ligação Ln — ligantes.

Sinha discutiu o problema mais profundamente e propôs que a quantização do desvio para o vermelho desta banda (efeito nefelauxético) é relacionada de maneira diretamente proporcional à influência do caráter covalente das ligações metal e ligantes.

A partir dessas bandas, observando a regra de Simpson [32], pode-se calcular o efeito nefelauxético, (β), fator de covalência, ($b^{1/2}$), e o parâmetro de Sinha, (δ). Os valores calculados, desses parâmetros estão listados na Tabela 5.6. O resultado dos cálculos, sugere que o composto de adição de neodímio possui ligações Ln e ligantes predominantemente iônico. É descrito na literatura que adutos entre tiocianatos de lantanídeos e ligantes neutros contendo oxigênio como átomo doador possuem de maneira geral caráter predominantemente iônico.

Tabela 5.6. Parâmetros obtidos do espectro de absorção na região do visível do sólido $[\text{Nd}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ à temperatura ambiente.

G_{com}	G_{matrix}	β	$b^{1/2}$	δ	Composto	Referência
17124	17329	0,989	0,072	1,06	$\text{Nd}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3$	
17053	17329	0,984	0,087	1520	$\text{Nd}(\text{SCN})_3(2,6\text{LNO})_3$	45
17079	17329	0,986	0,089	1,626	$\text{Nd}(\text{SCN})_3(3\text{picNO})_3$	46
17153	17329	0,989	0,080	1,32	$\text{Nd}(\text{SCN})_3(\text{TMAA})_2$	47
17227	17329	0,991	0,067	0,908	$\text{Nd}(\text{SCN})_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$	47

A figura 5.9 mostra o espectro de absorção na região do visível do sólido $[\text{Nd}(\text{SCN})_3(\text{TpppO})_3]$ à temperatura ambiente. Na figura, podemos identificar 10

bandas provenientes do nível stark de base $^4I_{9/2}$, sugerindo que a simetria ao redor do íon central não é cúbica.

Não foi possível a identificação da banda atribuída a transição $^2P_{1/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$.

Figura 5.9. Espectro de absorção na região do visível do sólido do complexo $[Nd(SCN)_3(tpppO)_3]$, à temperatura ambiente, obtido em dispersão em silicone.

5.6 Espectroscopia de Emissão na Região do Visível

Foram registrados os espectros de emissão dos compostos de adição $[Ln(SCN)_3(TpppO)_3]$, onde $Ln = (Eu, Tb, Dy)$, conforme o procedimento descrito no item 3.3.6. Os espectros dos compostos são mostrados nas figuras 5.10, 5.11 e 5.12. A ênfase da espectroscopia de emissão na região do visível é dada ao composto de európio. O espectro de complexos desse íon, como discutido no item 4.4.8, fornece informações a respeito da simetria da primeira esfera de coordenação de complexos de európio, o que auxilia na elucidação da estrutura de complexos desse íon.

O espectro do sólido $Eu(SCN)_3(tpppO)_3$ a 77 K é mostrado na figura 3.12. Neste espectro identificaram-se as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$).

O espectro do composto de európio apresentou a banda correspondente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com intensidade maior que a banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, indicando que o complexo não apresenta centro de simetria. A presença da banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indica,

segundo Porcher e Caro [33], que somente as simetrias C_n , C_{nv} e C_s são compatíveis com tal espectro. A presença de mais de uma banda $^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$ em um espectro implica na existência de mais de um centro de coordenação. No espectro em discussão apenas uma banda pôde ser identificada evidenciando a existência de um centro de coordenação unicamente. Interpretando o espectro de acordo com as correlações de Forsberg [34], sugere-se a simetria C_{3v} . Vale lembrar que a interpretação do espectro de emissão de Eu^{3+} é facilitada pelo fato de o nível emissor (5D_0) ter $J = 0$ e, portanto, não ser desdobrado pelo campo cristalino.

Figura 5.10. Espectro de emissão do sólido $[\text{Eu}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$, a 77K, $\lambda = 395$ nm.

Tabela 5.7: Transições, número de picos e valores dos picos de absorção do espectro de emissão na região do visível

Transição	Número de Picos	Pico de Absorção (nm)
$^5D_0 \longrightarrow ^7F_0$	1	578
$^5D_0 \longrightarrow ^7F_1$	3	593, 595, 597
$^5D_0 \longrightarrow ^7F_2$	5	610, 614, 616, 618, 620

Figura 5.11. Espectro de emissão do sólido $[Tb(SCN)_3(tpppO)_3]$, à temperatura de 77 K, $\lambda_{exc} = 350$ nm.

Figura 5.12. Espectro de emissão do sólido $[\text{Dy}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$, à temperatura de 77 K, $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$.

As figuras 5.11 e 5.12 mostram o espectro de emissão na região do visível dos complexos $[\text{Tb}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ e $[\text{Dy}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$. O espectro do complexo do íon samário não mostrou luminescência detectável nas condições do experimento. Estes espectros foram registrados com a finalidade de caracterização apenas. A limitação da utilização destes espectros com a finalidade de investigação da simetria ao redor do íon central reside no fato de que os níveis de energia: emissores e do estado fundamental sofrem desdobramento como consequência da influência da simetria do campo cristalino $J \neq 0$. Isso torna a interpretação e atribuição de simetrias do poliedro de coordenação muito difícil.

O espectro do complexo $\text{Tb}(\text{SCN})_3(\text{TpppO})_3$ mostra as transições $^5\text{D}_4 \longrightarrow ^7\text{F}_J$ onde $J = (4, 5, 6)$ [35]. O espectro do complexo $\text{Dy}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3$ mostra apenas uma banda oriunda da transição $^4\text{F}_{9/2} \longrightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ [36,37]

5.7 Difração de Raios-X (método do monocristal)

Foi determinada a estrutura do composto de $[\text{Pr}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ pela técnica de difração de raios -X (pelo método do monocristal). O complexo pertence a série isomorfa $[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ onde $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Pr}, \text{Ce}$.

Foram utilizados os programas SHELXL-86 [38], para a determinação da estrutura, através do método de Patterson[39], o programa SHELXL-97 [40] para o refinamento da estrutura e o programa ZORTEP [41] na obtenção da figura.

O sistema cristalino é monocíclico e o grupo espacial é Cc , como mostra a Tabela 5.8. O poliedro de coordenação se aproxima de um antiprisma trigonal, o que caracteriza a simetria C_{3v} , confirmando o que sugere o espectro de emissão do complexo de Eu^{3+} .

A estrutura determinada mostra que o número de coordenação do complexo é seis, confirmando os dados obtidos pela microanálise. Pôde-se observar que todos os tiocianatos estão coordenados ao íon central pelo átomo de nitrogênio, como sugeriu a técnica de infravermelho e de condutância eletrolítica molar respectivamente.

A determinação da estrutura mostrou, ainda, que os tiocianatos possuem comprimentos de ligação Ln-N diferentes e, portanto, não possuem simetria regular. Isso está de acordo com o que mostram os espectros de absorção na região do infravermelho nos quais os picos de absorção atribuídos ao estiramento da nitrila, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, estão desdobrados em mais de um pico.

Um outro aspecto observado na estrutura é que os tiocianatos estão coordenados em um lado do íon metálico, enquanto que os ligantes fosfinóxidos no lado oposto. Isso evidencia a falta de centro de simetria do poliedro de coordenação,

como sugere o espectro de emissão do composto de Eu^{3+} , mostrando a banda de emissão $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_2$ mais intensa que a $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_1$.

Quanto à coordenação dos grupos fosfinóxidos, a estrutura determinada mostra que são três e se coordenam pelo átomo de oxigênio, como sugere a análise elementar e a espectroscopia no infravermelho respectivamente.

Um outro aspecto observado na estrutura do composto foram os ângulos de ligação formados pelos átomos de nitrogênio dos tiocinatos e os átomos de oxigênio dos fosfinóxidos. Os três ângulos entre os nitrogênios se mostraram menores que os análogos dos grupos fosfinóxidos, o que pode ser atribuído ao maior volume das moléculas dos fosfinóxidos (efeito estérico).

Tabela 5.8: Parâmetros cristalinos do composto [Pr(NCS)₃(tpppO)₃]

Parâmetros	Pr(SCN)₃(tpppO)₃
Fórmula empírica	C₄₈H₉₀N₁₂O₃P₃S₃Pr
Massa molecular	1213,32
Temperatura	293(2) K
Radiação, λ	0,71073 Å (Mo Kα)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	Cc
Constantes da Cella	
a (Å)	22,9020(20)
b (Å)	14,7792(10)
c (Å)	18,1760(20)
β (°)	90,178(9)
Volume (Å³)	6152,1(1)
Moléculas por cela, Z	4
Densidade (calculada), (g/cm³)	1,310
Coefficiente de absorção (mm⁻¹)	1,019
F(000)	2552
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	9874
Número de reflexões únicas	9127 [R(int) = 0,0473]
Número de reflexões acima de 3 σ(I)	8512
Número de variáveis	631
S	0,993
h_{min}, h_{max}	0, 32
k_{min}, k_{max}	-20, 0
l_{min}, l_{max}	-25, 25
índices R [$I > 2 \sigma$ (I)]	R1 = 0,0463, wR2 = 0,1040
índices R (total)	R1 = 0,1340, wR2 = 0,1269

Figura 5.13. Estrutura cristalina do complexo $[\text{Pr}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ em representação esquemática, gerada pelo programa ZORTEP.

Figura 5.14. Poliedro de coordenação do complexo $[\text{Pr}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ em representação esquemática, gerada pelo programa ZORTEP.

Tabela 5.9: Distâncias (Å) e ângulos (°) em torno do íon Pr(III).

Ligação	Distância
Pr-O2	2,309 (5)
Pr-O3	2,334 (5)
Pr-O1	2,348 (5)
Pr-N3	2,461 (9)
Pr-N2	2,463 (8)
Pr-N1	2,476 (8)
Átomos envolvidos	Ângulos (°)
O2-Pr-O3	90,2 (2)
O2-Pr-O1	90,0 (2)
O2-Pr-N3	83,5 (2)
O2-Pr-N2	99,5 (3)
O2-Pr-N1	170,1 (2)
O3-Pr-O1	93,2 (2)
O3-Pr-N3	97,0 (3)
O3-Pr-N2	169,5 (3)
O3-Pr-N1	83,4 (2)
O1-Pr-N3	168,0 (2)
O1-Pr-N2	83,0 (2)
O1-Pr-N1	97,9 (3)
N3-Pr-N2	88,1 (3)
N3-Pr-N1	89,7 (3)
N2-Pr-N1	87,4 (3)

5.8. Análise Térmica

Registraram-se termogramas de compostos representativos das séries isomorfas identificadas pela técnica de raios – X, pelo método do pó. A razão de se analisar apenas um complexo por série isomorfa reside no fato que os termogramas exploratórios mostraram que os complexos continuam a perder massa até a temperatura de 1300 °C. Esta faixa de temperatura esta muito próxima das temperaturas máximas recomendadas pelo fabricantes das termobalanças podendo possivelmente danificá-las.

Investigou-se, desse modo, os comportamentos térmicos dos compostos de adição $\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{TpppO})_3$ onde ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Gd}$). Os termogramas e termogramas derivados obtidos se mostraram muito semelhantes uns aos outros.

Os inícios dos processos de perda de massa ocorreram em regiões muito próximas, dando origem a um pico largo ou a picos não muito bem resolvidos observados com a técnica de termogravimetria derivada. As perdas de massa têm início em temperaturas entre 284 a 320 °C, têm seu máximo nas temperaturas entre 380 °C e 400 °C e decaem lentamente até 1000°C. Após esta temperatura, evidencia-se uma perda de massa um pouco mais acentuada em aproximadamente 1200 °C voltando a apresentar uma lenta perda de massa após esse processo.

Os termogramas, no entanto, apresentam algumas diferenças não muito acentuadas. O termograma derivado do sólido $[\text{Gd}(\text{SCN})_3(\text{TpppO})_3]$ mostra 5 picos não resolvidos totalmente na região de 300°C a 400°C. O termograma derivado do sólido $[\text{Nd}(\text{SCN})_3(\text{TpppO})_3]$ mostra, no mesmo intervalo de temperatura, apenas um pico largo. O termograma derivado do sólido de $[\text{Er}(\text{SCN})_3(\text{TpppO})_3]$ apresenta dois picos não resolvidos.

Os valores das perdas de massa, para todos os termogramas, não são compatíveis, no entanto, com as massas de tiocianato ou TpppO e nem com qualquer tipo de combinação entre os dois valores de massas. Assim, não foi possível a identificação dos processos de perdas de massa com a utilização desta técnica apenas. Uma identificação mais precisa envolveria a utilização das técnicas de Tg - CG – MS.

Os experimentos efetuados mostraram que as perdas de massa total sofridas pelos complexos, submetidos às análises térmicas em temperaturas de até 1300 °C, eram sempre inferiores às esperadas para óxidos de lantanídeos, como produto final do aquecimento. Considerou-se, portanto, a formação de produtos finais de aquecimento diferentes dos óxidos de lantanídeos. A literatura [42,43] mostra que o produto final de aquecimento dos complexos fosfinóxidos de lantanídeos pode gerar $\text{Ln}(\text{PO}_4)$ ou $\text{Ln}(\text{P}_2\text{O}_5)$ quando aquecidos até a temperatura utilizadas neste experimento.

Os complexos foram, então, submetidos à temperatura de 1400 °C, por 3 h, em forno. Os resíduos foram submetidos à espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os espectros obtidos revelaram-se muito semelhantes aos reportados na literatura para $\text{Ln}(\text{PO}_4)$ [42,43]. Como experimento complementar, os resíduos foram diluídos em ácido nítrico 6 M e nestas soluções adicionou-se algumas gotas de solução 0,1 M de molibdato de amônio. Foi observada a formação de cristais amarelos depois de alguns minutos. Esses cristais foram atribuídos à formação de fosfomolibdato de amônio indicando a presença de fosfatos no sólido [44]. Além disso, calculou-se através da quantidade de metal presente nas amostras iniciais, as massas moleculares dos resíduos como mostra e comparou-se com as massas moleculares inicialmente esperadas obtendo-se boa aproximação, como mostra a Tabela 5.10.

Os resultados dos experimentos indicam, portanto, a formação de $\text{Ln}(\text{PO}_4)$ como produto final de aquecimento.

Figura 5.15.: Curva TG/DTG para o composto $[\text{Ce}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ em atmosfera de ar, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, vazão de 50 mL/min, cadinho de platina e massa de amostra de aproximadamente 24 mg.

Figura 5.16.: Curva TG/DTG para o composto $[\text{Nd}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ em atmosfera de ar, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, vazão de 50 mL/min, cadinho de platina e massa de amostra de aproximadamente 25 mg.

Figura 5.17.: Curva TG/DTG para o composto $[\text{Gd}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ em atmosfera de ar, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, vazão de $50\text{ mL}/\text{min}$, cadinho de platina e massa de amostra de aproximadamente 25 mg .

Tabela 5.10. Resultado das análises térmicas dos sólidos $[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$, onde $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}$ em forno.

	Perda de Massa		M. M. Residuo	
	Cal. (LnPO_4) %	Exp. %	Calc (LnPO_4) %	Exp. %
Ce	80,2	80,6	235	237
Nd	80,4	79,3	239	251
Gd	79,5	80,0	252	258

5.9. Referências Bibliográficas

- [1] R. K. Bogges, and D. A. Ztko, **J. Chem. Educ.**, 52, (1975) 649.
- [2] W. J. Geary, **Coord. Chem. Rev.**, 81 (1971) 7.
- [3] B. E. Douglas & C. H. Hollingsworth, **Symmetry Bonding and Spectra An Introduction**, Academic Press Inc.(London), Ltd. 1985.
- [4] J. Lewis, R. S. Nyholm & P. W. Smith, **j. Americ. Chem. Soc.**, (1961) 4590.
- [5] A. Sabatini & A. Bertini, **Inorg. Chem.**, 4 (1965) 959.
- [6] C. Percile, **Inorg. Chem.**, 5 (1966) 210.
- [7] D. A. Ramsay, **J. Americ. Chem. Soc.**, 74 (1952) 72.
- [8] R. Lewis, S. J. Nyholm & P. W. Smith, **j. Americ. Chem. Soc.**, (1961) 4590.
- [9] A. Sabatini & A. Bertini, **Inorg. Chem.**, 4 (1965) 959.
- [10] C. Percile, **Inorg. Chem.**, 5 (1966) 210.
- [11] D. A. Ramsay, **J. Americ. Chem. Soc.**, 74 (1952) 72.
- [12] P. C. H. Mitchell, R. J. P. Williams, **J. Chem. Soc.**, 2 (1960) 1912.
- [13] A. Sabatini, and I. Bertini, **Inorg. Chem.**, 4 (1965) 959.
- [14] W. H. Bailey, B. Baddley and K. J. Weidenbaum, **J. Am. Chem. Soc.**, 1576 (1966) 88.
- [15] G. F. Knox, and T. M. Brown, **Inorg. Chem.**, 8 (1969) 1401.
- [16] G. Vicentini and A. M. S. Vieira, **An. Acad. Brasil. Ciênc.**, 45 (1973) 3.
- [17] G. Vicentini, and F. G. Nobre, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 41 (1979) 1487.
- [18] G. Vicentini, L. B. Zinner, E. M. Aricó, K. Zinner, Matos J. R and J. E. X. De Matos, **Thermoch. Acta**, 228 (1993) 137.
- [19] A. M. P. Felicissimo, L. B. Zinner, G. Vicentini, K. Zinner, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 40 (1978) 2067.
- [20] F. A. Araujo, G. Vicentini and L. B. Zinner, **An. Acad. Brasil. Ciênc.**, 1 (1981) 53.

-
- [21] G. Vicentini, M. Perrier, L. B. Zinner and M. I. Amin, **J. Inorg. Chem.**, 36 (1974) 771.
- [22] G. Vicentini, L. B. Zinner and M. A da Silva, **An Acad, Brasil. Ciênc.**, 1 (1980) 52.
- [23] G. Vicentini and L. B. Zinner, **An. Acad. Brasil. Ciênc.**, 2 (1973) 45.
- [24] G. Vicentini, M. C. França da Cunha, and L. B. Zinner, **J. Europ.Inorg. Chem.**, 149 (1989) 255.
- [25] G. Vicentini and L. S. P. Braga, **XXI Reunião Anual da SBPC**, Porto Alegre, Ciênc. Cult., 21(1969) 179.
- [26] G. Vicentini and J. C. Prado, **XXI Reunião Anual da SBPC**, Porto Alegre, Ciênc. Cult, 21(1969)180.
- [27] G. Vicentini, and. P. O. Dustan, **XXIII Reunião annual da SBPC**, Paraná, Ciênc. Cult. 23(1971)47.
- [28] S. Braun, L. B. Zinner and G. Vicentini, **An. Assoc. Brasil. Quim.**, 20 (1992) 41.
- [29] L. B. Zinner, G. Vicentini and L. Rotchild, **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 36 (1974) 1074.
- [30] J. R. Matos, L. B. Zinner, K. Zinner, G. Vicentini and P. O. Dustan, **Thermochim. Act.**, 219 (1993) 173.
- [31] S. P. Sinha, **Complexes of the Rare Earth**, Pergamon Press, N. Y. (1966).
- [32] D. D. Mc Craken and W. S. Dorn, **Numerical Methods and Fortran Programming**, N. Y., Wiley (1966).
- [33] P. Porcher and P. Caro, **Seminaries de Chime de L'état Solid**, 5 (1972) 141.
- [34] J. H. Forsberg, **Coord. Chem. Rev.**, 10 (1973) 195.
- [35] A. K. Trikha, S. Kaur, R. Rittner, L. B. Zinner, K. Zinner, P. C. Isolani and G. Vicentini, **J. Coord. Chem.**, 47 (1999) 499.
- [36] P. Christopherselvam, S. Selvasekarapandian, **J. Luminec.**, 68 (1996) 217.
- [37] D. Zhao, **Synthetic Metal**, 112 (2000) 43.
- [38] G. M. Sheldrix, **SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structure**, University Gottingen, Germany (1990).

- [39] A. L. Patterson, **Phys. Rev.**, 46 (1943) 372.
- [40] G. M. Sheldrick, **SHELXL-97, Program for The Refinement of Crystal Structure**, University Gottingen, Germany (1993).
- [41] L. Zsolnai Zortep, L., **An Interactive Molecular Graphics Program**. Universyt of Heidelberg, Germany (1995).
- [42] C. A. Fantin, A. M. L. da Silva, J. R. Matos & G. Vicentini, **An. Assoc. Brasil. Quim.**, 45 (1996) 1130.
- [43] S. A. Jardino, P. C. Isolani, G. Vicentini, **J Alloy Comp.**, 249 (1997) 91.
- [44] A. I. Vogel. **A Text-book of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis**, 4 ed., Longmans, London, 1954.
- [45] F. A. Nobre, “**Compostos de Adição entre Isotiocianatos de lantanídeos(III) e a N, N, N', N'- Tetremetilapida-mida (TMAA)**”, Tese de Doutorado, Instituto de Química Universidade de São paulo, (1978).
- [46] M. C. F. Cunha, “**Compostos de Adição Entre Isotiocianatos de Lantanídeos (III) e a 3-Picolina –N- oxido**” Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1988.
- [47] E. M. Arico “**Complexos de Isotiocianatos de Lantanídeos (III) e Ítrio (III) e a 2,6 – Lutidina –N-Óxido(2,6-LNO)**”, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1990.

Capítulo 6.

1. Considerações Finais e Continuidade

6.1. Considerações Finais

6.2. Continuidade

6. Conclusão e Continuidade

6.1 Conclusão

Foram sintetizados adutos entre tripiperidino fosfinóxido e tiocianatos de terras raras. Os complexos se mostraram não higroscópicos, solúveis em acetona e n-octanol. As análises elementares indicaram fortemente a estequiometria $[\text{Ln}(\text{SCN})_3(\text{tpppO})_3]$ como a mais provável. Os espectros na região do infravermelho mostraram que os tiocianatos se coordenam através do nitrogênio, enquanto que os tripiperidino fosfinóxidos pelo átomo de oxigênio. A espectroscopia de emissão do composto de európio e absorção na região do visível do composto de neodímio mostraram respectivamente que a microsimetria ao redor do íon lantanídeo é C_{3v} e que as ligações no complexo de neodímio são predominantemente iônicas. As análises térmicas mostraram como principal informação que o complexo de lantânio é estável até 334 °C, o érbio representativo da primeira série isomorfa, é estável até 284 °C e o Neodímio representativo da terceira série isomorfa é estável até 398 °C.

A estrutura do complexo de praseodímio confirmou o sugerido pelas demais técnicas mostrando que o complexo se cristaliza no sistema monoclinico e o grupo espacial é o C_c .

6.2 Continuidade

Uma possível continuação envolve um estudo estrutural mais detalhado das séries isomorfas e da estrutura do lantânio através da obtenção de cristais adequados para medidas de difração de raios - X.

Adicionalmente, a procura de possíveis relações entre a configuração eletrônica do complexo de lantânio e a estrutura singular em relação aos elementos da série sintetizada pode fornecer informações relevantes, considerando que o íon central deste complexo não apresenta elétrons nos orbitais f

Um outro aspecto a ser considerado é a continuação do trabalho. Nesta, considera-se as sínteses e caracterização de adutos entre tiocianatos de terras raras

e os ligante MAPO e DPPA. Esses ligante são aminofosfinóxidos, diferindo do ligante tpppO no aspecto volumétrico, no caso do MAPO e espectroscópico no caso do DPPA, considerando que o DPPA possui o grupo arila em sua composição. Assim para adutos de MAPO o aspecto a ser considerado é o estrutural, envolvendo distâncias de ligação entre o íon da terra rara e o oxigênio do grupo fosfinóxido. No mcaso do DPPA espera-se, além dos aspectos estruturais, um possível aumento da luminescência dos íons das terras raras que apresentam esse fenômeno devido à possíveis transferências de energia entre ligante e íon central.