UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Fundamental

**Compostos de adição entre
iodetos de ítrio e
lantanídeos (III) e a
N, N, N', N' - tetrametilmalonamida**

Lilian Rothschild Franco de Carvalho

TESE DE DOUTORAMENTO

Orientador:

Prof. Dr. Geraldo Vicentini

SÃO PAULO - 1978

Ao meu marido,
ã minha filha e
aos meus pais.

Ao Prof. Dr. Geraldo Vicentini,

o meu sincero agradecimento
pela orientação dedicada e
eficiente e ainda, pelo estí-
mulo, interesse e amizade de-
monstrado durante todo o tra-
balho.

À Profa. Dra. Lélia B. Zinner,

o meu muito obrigado pelas va-
liosas sugestões, pela gran-
de colaboração e pelo constan-
te incentivo oferecido em to-
das as circunstâncias.

Agradeço:

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelas Bolsas concedidas e pela ajuda financeira;

Ao Prof. Dr. Klaus Zinner, pela obtenção dos espectros de fluorescência e pela colaboração nos cálculos matemáticos;

Ao colega Francisco de Assis Araújo pela colaboração na redação do texto;

Ao Sr. Paulo Ernesto Mori, do Instituto de Geociências, pelas determinações dos diagramas de raios-X;

Aos Professores, bolsistas e funcionários do Instituto de Química, que contribuíram para a realização deste trabalho.

INDICE

	pág.
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Objetivo e Apresentação da Tese	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 - A N,N,N',N'-tetrametilmalonamida e seus compos - tos de adição com lantanídeos	3
2.2 - Compostos de adição entre sais dos lantanídeos e a N,N,N',N'-tetrametiladipamida	6
2.3 - O Ânion Iodeto e seus Complexos com Lantanídeos.	9
3 - PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1 - Matérias Primas	18
3.1.1 - Óxidos dos elementos lantanídeos e Ítrio	18
3.1.2 - Iodeto de potássio	18
3.1.3 - Ácido malônico, cloreto de tionila e di- metilamina	18
3.1.4 - Solventes	19
3.1.5 - Outros reagentes	19
3.2 - Preparação dos Compostos	20
3.2.1 - Preparação do dicloreto de malonila	20
3.2.2 - Preparação da N,N,N',N'-tetrametilmalona mida	20
3.2.3 - Preparação da solução de ácido iodídrico	21
3.2.4 - Preparação dos carbonatos básicos de lan- tanídeos e de Ítrio	21
3.2.5 - Preparação dos iodetos de lantanídeos e de Ítrio	22
3.2.6 - Preparação dos sais de neodímio e eurô - pio (cloretos, nitratos, percloratos)...	22
3.2.7 - Preparação dos sais de neodímio e eurô - pio (tiocianatos, hexafluorofosfatos)....	22

3.2.8 - Preparação dos compostos de adição: iodetos de lantanídeos e ítrio coordenados pela N,N,N',N'-tetrametilmalonamida	22
3.2.9 - Preparação dos compostos de adição: nitratos e percloratos de neodímio e európio e a TMMA	23
3.2.10 - Preparação dos compostos de adição: cloretos e tiocianatos de neodímio e európio e a TMMA	23
3.2.11 - Preparação dos compostos de adição: hexafluorofosfatos de neodímio e a TMMA ...	23
3.3 - Caracterização dos Compostos de Adição	24
3.3.1 - Procedimento analítico	24
3.3.1.1 - Determinação quantitativa dos íons de lantanídeos(III) e ítrio	24
3.3.1.2 - Determinação quantitativa do nitrogênio	24
3.3.2 - Medidas da temperatura de decomposição dos compostos de adição	25
3.3.3 - Testes de solubilidade	25
3.3.4 - Medidas de condutância eletrolítica ...	25
3.3.5 - Difrátogramas de raios-X pelo método do pó	26
3.3.6 - Espectros de absorção na região do infra-vermelho	26
3.3.7 - Espectros de absorção eletrônica na região do visível	27
3.3.7.1 - Espectros em solução	27
3.3.7.2 - Espectros no estado sólido ..	27
3.3.8 - Medidas de índice de refração	28
3.3.9 - Espectros de fluorescência	28

4 - RESULTADOS e DISCUSSÃO	29
4.1 - Alguns Aspectos Gerais dos Compostos de Adição..	29
4.2 - Dados Analíticos	29
4.3 - Espectros de Absorção na Região do Infra-vermelho	31
4.3.1 - Bandas do grupo funcional amida	31
4.3.2 - Bandas metal-ligante	34
4.3.3 - Bandas encontradas nos compostos de adição $\text{LnI}_3 \cdot x\text{TMMA}$, no estado sólido	35
4.3.4 - Considerações gerais sobre os espectros no infra-vermelho	38
4.4 - Medidas de condutância eletrolítica	39
4.5 - Diagramas de Difração de Raios-X	41
4.6 - Considerações sobre o Número de Coordenação e a Esterioquímica dos Compostos de Adição	47
4.7 - Espectros de Absorção Eletrônicos	50
4.7.1 - Introdução	50
4.7.1.1 - Força do oscilador.....	53
4.7.1.2 - Parâmetro nefelauxético	54
4.7.1.3 - Fator de covalência.....	56
4.7.2 - Considerações sobre os espectros de absorção na região do visível do composto de fórmula $\text{NdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	57
4.7.2.1 - Espectro no estado sólido, à temperatura ambiente	57
4.7.2.2 - Espectro no estado sólido, à temperatura do N_2 líquido	60
4.7.2.3 - Espectro em solução, à temperatura ambiente	62
4.7.3 - Espectros de absorção dos compostos de $\text{NdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$, $\text{HoI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$ e $\text{ErI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$ em várias concentrações	63

4.7.4 - Considerações sobre os espectros de absorção dos compostos de fórmula NdX_3 . .yTMMA	68
4.7.4.1 - Espectros dos compostos NdX_3 . .yTMMA no estado sólido, à temperatura ambiente	68
4.7.4.2 - Espectros dos compostos NdX_3 . .yTMMA, no estado sólido à temperatura de N_2 líquido ...	75
4.7.4.3 - Espectros dos compostos NdX_3 . .yTMMA, em solução	76
4.8 - Espectros de Emissão na Região do Visível	78
4.8.1 - Considerações Gerais.....	78
4.8.2 - Espectros de fluorescência do composto de fórmula $EuI_3.4TMMA$	82
4.8.3 - Espectros de fluorescência dos compostos de fórmula $EuX_3.yTMMA$	86
4.8.3.1 - $EuCl_3.2TMMA$	87
4.8.3.2 - $Eu(NCS)_3.3TMMA$	90
4.8.3.3 - $Eu(ClO_4)_3.4TMMA$	92
4.8.3.4 - $Eu(NO_3)_3.2TMMA$	95
4.8.3.5 - Análise comparativa dos compostos de európio contendo TMMA	95
5 - RESUMO - ABSTRACT	99
5.1 - Resumo	99
5.2 - Abstract	101
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivo e Apresentação da Tese

Os primeiros estudos sobre compostos de adição entre sais de elementos lantanídicos e amidas como ligantes tiveram início em 1946. As pesquisas objetivavam o aperfeiçoamento dos processos de separação e de purificação desses elementos.

Atualmente a investigação dos modelos de ligação em tais complexos é assunto de primordial interesse dos pesquisadores, sendo escopo de constantes estudos os seguintes aspectos : os fatores envolvidos na formação das espécies complexas, a natureza da ligação metal-ligante, o provável número de coordenação do íon metálico, a influência dos ligantes sobre a estrutura eletrônica dos íons, a correlação entre estrutura e espectros de absorção e emissão, o efeito da contração lantanídica, etc.

A química dos compostos de adição de sais dos lantanídeos com a N,N,N',N'-tetrametilmalonamida, uma amida dissustituída, foi iniciada em 1969 com o trabalho de VICENTINI e PERIER⁽⁹⁵⁾, os quais prepararam e caracterizaram compostos de percloratos e nitratos de alguns lantanídeos com a N,N,N',N'-tetrametilmalonamida (TMMA). Posteriormente Vicentini e colaboradores^(86,87,88,97) estenderam esse estudo a outros compostos de adição, provenientes de diversos sais de lantanídeos, contendo diferentes tipos de ânions, tais como: NO_3^- , ClO_4^- , Cl^- , NCS^- e

PF_6^- , com o objetivo de verificar os efeitos dos diferentes ânions sobre a capacidade coordenante dessa amida.

Este trabalho descreve a preparação e a caracterização dos compostos de adição entre iodetos de lantanídeos e a TMMA.

O interesse no emprego do ânion iodeto, no trabalho em tela, foi despertado em face a sua fraca tendência coordenante. Esta propriedade permite tanto o estudo do comportamento de ligantes orgânicos frente aos íons lantanídeos, haja vista que a coordenação é pouco, ou não é, influenciada pelo ânion, como também a montagem de um quadro comparativo com sais de outros ânions pouco coordenantes, tais como, perclorato, hexafluorofosfato e perrenato.

A revisão bibliográfica, apresentada a seguir, mostra as principais características dos compostos de adição entre os íons lantanídeos tripositivos incluindo ítrio com as amidas de ácidos dicarboxílicos, em particular a N,N,N',N'-tetrametilmalonamida; relata ainda, os trabalhos relacionados com os compostos de adição de lantanídeos contendo iodeto como ânion.

Na parte referente ao trabalho experimental, os diversos métodos empregados, são expostos de maneira sucinta.

No último capítulo estão inclusos os resultados experimentais, interpretação e discussão dos mesmos e ainda as conclusões obtidas.

Cumprе mencionar, que parte dos resultados contidos nesta Tese foram publicados recentemente⁽⁹¹⁾.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - A N,N,N',N'-tetrametilmalonamida e seus compostos de adição com lantanídeos

A TMMA é um tipo de composto que contém dois oxigênios carbonílicos como principais pontos de coordenação⁽⁹⁵⁾ e os íons lantanídeos por serem ácidos duros, formam complexos, preferencialmente com ligantes contendo oxigênio como átomos doadores (bases duras).

VICENTINI e colaboradores, prosseguindo a pesquisa sistemática a respeito do comportamento dos lantanídeos frente as amidas, estudaram as diamidas, inicialmente a N,N,N',N'-tetrametilmalonamida. Os compostos de adição obtidos entre sais dos lantanídeos com a TMMA e as correspondentes propriedades estão apresentados na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 - Complexos de lantanídeos nos quais a TMMA atua como ligante

ÂNION	RESUMO	REFERÊNCIA
NO_3^-	<p>$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TMMA}$ (Ln = La - Lu, Y)</p> <p><u>Espectro IV</u>: coordenação através dos dois oxigênios.</p> <p><u>Condutância</u>: são praticamente não eletrólitos em nitrometano.</p> <p><u>Difração de raios-X</u>: existência de 5 séries isomorfas: (a) La-Pr,Sm; (b) Nd-Dy; (c) Y e Ho; (d) Tm e Yb; (f) Er e Lu.</p> <p><u>Espectro de fluorescência (Eu)</u>: simetrias possíveis - C_2, C_s e C_1.</p>	<p>VICENTINI e PERRIER</p> <p>Ref. 95 1969</p> <p>VICENTINI Ref. 86,87 1971 e 1972</p> <p>SERRA, Ref. 82 1976</p>
ClO_4^-	<p>$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$ (Ln = La - Lu, Y)</p> <p><u>Espectro IV</u>: coordenação através dos dois oxigênios.</p> <p><u>Condutância</u>: eletrólitos 1:3 em nitrometano.</p> <p><u>Difração de raios-X</u>: existência de 3 grupos isomorfos: (a) La; (b) Ce - Ho; (c) Er - Lu, Y.</p> <p><u>Espectro de fluorescência</u>: simetrias possíveis - C_4 e/ou C_2.</p>	<p>VICENTINI e PERRIER</p> <p>Ref. 95 1969</p> <p>VICENTINI Ref. 86,87 1972</p> <p>SERRA, Ref. 82 1976</p>
Cl^-	<p>$\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{TMMA}$ (Ln = La - Lu, Y, exceto Tm)</p>	<p>VICENTINI et al.</p> <p>Ref. 97 1974</p>

- continuação

ÂNION	RESUMO	REFERÊNCIA
Cl^-	<p><u>Espectro IV</u>: coordenação através dos dois oxigênios.</p> <p><u>Condutância</u>: eletrólitos 1:2 em metanol.</p> <p><u>Difração de raios-X</u>: isomorfos os compostos de Pr - Er, Y e diferentes entre si e dos demais compostos La, Ce, Yv e Lu.</p> <p><u>Espectros de fluorescência (Eu)</u>: simetrias possíveis - C_2, C_s e C_1.</p>	SERRA, Ref.82 1976.
NCS^-	<p>$\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot x\text{TMMA}$ $\begin{pmatrix} x = 3 & \text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}, \text{Y} \\ x = 2 & \text{Ln} = \text{Lu} \end{pmatrix}$</p> <p><u>Espectro IV</u>: coordenação através dos dois oxigênios; 7ons NCS^- coordenados através do nitrogênio.</p> <p><u>Condutância</u>: eletrólitos 1:1 em metanol e nitrometano (o composto de Lu é não eletrólito em nitrometano).</p> <p><u>Difração de raios-X</u>: são isomorfos os compostos de La - Yb, Y e o composto de Lu é diferente dos demais.</p>	VICENTINI et al. Ref. 97 1974
PF_6^-	<p>$\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot x\text{TMMA}$ $\begin{pmatrix} x = 5 & \text{Ln} = \text{La} \\ x = 4 & \text{Ln} = \text{Ce} - \text{Lu}, \text{Y} \end{pmatrix}$</p> <p><u>Espectro IV</u>: coordenação através dos dois oxigênios; 7ons PF_6^- não coordenados.</p> <p><u>Condutância</u>: eletrólitos 1:3 em acetoneitrila, nitrometano e nitrobenzeno.</p> <p><u>Difração de raios-X</u>: existência de 3 tipos de estruturas - (a) La; (b) Ce-Tb; (c) Dy - Lu, Y.</p> <p><u>Espectro eletrônico (Nd)</u>.</p> <p><u>Espectro de fluorescência (Eu)</u>: simetria D_{2d}.</p> <p>DTA, TG.</p>	VICENTINI e BECKER Ref. 88 1977

2.2 - Compostos de adição entre sais dos lantanídeos e a N,N,N',N'-tetrametiladipamida

Em 1974 LIMA⁽⁴⁹⁾ ampliou o estudo dos compostos com as diamidas e sais de lantanídeos sintetizando e caracterizando compostos de adição entre nitratos de lantanídeos e a N,N,N',N'-tetrametiladipamida (TMAA), outra amida dissustituída. Mais tarde, outros sais de lantanídeos foram empregados no preparo e caracterização dos compostos de adição contendo essa substância.

A Tabela 2.2 apresenta as principais características dos vários compostos de adição preparados com a TMAA.

TABELA 2.2 - Compostos de adição entre sais de lantanídeos e a TMAA

LIGANTE	ÂNION	RESUMO	REFERÊNCIA
<p>N,N,N',N'-tetrametiladipamida (TMAA)</p>	NO_3^-	<p>$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{TMAA}$ $(x = 2 \quad \text{Ln} = \text{La})$ $(x = 1,5 \quad \text{Ln} = \text{Ce} - \text{Lu}, \gamma)$</p> <p><u>Espectro IV</u>: coordenação através dos dois oxigênios; Ions NO_3^- coordenados.</p> <p><u>Condutância</u>: eletrólitos 1:1 em nitrometano, nitrobenzeno e acetoneitrila; eletrólitos 1:2 em metanol.</p> <p><u>Peso molecular em nitrobenzeno</u>: La se apresenta como um monômero e os demais são dímeros em soluções concentradas.</p> <p><u>Titulações condutométricas</u>: existência de espécies $1 \text{ Ln}^{3+} \cdot 4\text{TMAA}$.</p> <p><u>Difração de raios-X</u>: existência de 4 séries isomorfos - (a) La; (b) Ce-Er; (c) Tm e Lu; (d) Yb e Y.</p>	<p>LIMA Ref. 49 1974</p>
	ClO_4^-	<p>$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{TMAA}$ $(x = 4 \quad \text{Ln} = \text{La} - \text{Nd})$ $(x = 3 \quad \text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}, \gamma)$</p> <p><u>Espectro IV</u>: coordenação através dos dois oxigênios; Ions ClO_4^- não coordenados.</p> <p><u>Condutância</u>: eletrólitos 1:3 em nitrometano e acetoneitrila.</p> <p>DTA.</p> <p><u>Difração de raios-X</u>: existência de 2 séries isomorfos - (a) La - Nd e (b) Sm - Lu, Y.</p>	<p>VICENTINI^e ISUYAMA Ref. 92 1975</p>
	PF_6^-	<p>$\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot x\text{TMAA}$ $(x = 4 \quad \text{Ln} = \text{La} - \text{Nd})$ $(x = 3 \quad \text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}, \gamma)$</p>	<p>ISUYAMA et al. Ref. 34-1978</p>

-continuação-

LIGANTE	ÂNION	RESUMO	REFERÊNCIA
	PF_6^-	<p><u>Espectro IV</u>: coordenação através dos oxigênios carbonílicos; atribuição das bandas M-L.</p> <p><u>Condutância</u>: eletrólitos 1:3 em nitrometano e acetonitrila.</p> <p><u>Difração de raios-X</u>: existência de 2 séries isomorfos, correspondendo aos compostos com 4 e 3 ligantes.</p> <p><u>Espectro eletrônico</u> (Pr, Nd, Ho e Er) em várias concentrações em acetonitrila.</p> <p><u>Espectro de fluorescência</u> (Eu e Tb): simetria D_{3h} para o Eu^{3+}.</p>	
	NCS^-	<p>$\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 2\text{TMAA}$ (Ln = La - Lu, Y)</p> <p><u>Espectro IV</u>: coordenação através dos dois oxigênios; íons NCS^- coordenados pelo átomo de nitrogênio.</p> <p><u>Condutância</u>: não eletrólitos em acetonitrila e eletrólitos 1:1 em metanol.</p> <p><u>Difração de raios-X</u>: existência de uma única série isomorfa, exceto La.</p> <p><u>Espectro eletrônico</u> (Nd): determinação de β e $b^{1/2}$.</p> <p><u>Espectro de fluorescência</u> (Eu): simetrias possíveis: C_{4h}, C_{4v}, C_4.</p>	<p>VICENTINI e NOBRE Ref. 94 1978</p>

2.3 - O Ânion Iodeto e seus Complexos com Lantanídeos

Todos os Íons haletos são capazes de funcionar como ligantes e formar complexos com Íons metálicos. Vários fatores explicam a afinidade desses ânions com os Íons metálicos. Os complexos-haletos em solução, apresentam em geral, a seguinte ordem de estabilidade: $F > Cl > Br > I$; entretanto, com certos Íons metálicos, a estabilidade aumenta seguindo a ordem: $F < Cl < Br < I$ (17). A relação carga/raio, a polarizabilidade, a habilidade de utilizar orbitais vazios do tipo d, f para efetuar a ligação, são fatores importantes mas não suficientemente elucidativos para esclarecer a razão da sequência e ou a existência dessas duas classes de aceptores.

Apesar dos complexos com o Íon iodeto apresentarem, geralmente, menor estabilidade em relação aos outros haletos e serem dissociados ou instáveis em solução aquosa, existe um grande número de compostos contendo este ânion.

Os complexos com iodetos de terras-raras são ainda muito pouco estudados e nos casos conhecidos o iodeto parece apresentar fraca tendência coordenante em relação aos Íons lantanídeos tripositivos. Entre os haletos, o iodeto é o que possui maior tamanho (raio iônico = 2,16 Å) e provavelmente esta característica contribui para sua posição no grupo dos ânions pouco-coordenantes.

A Tabela 2.3 mostra os complexos que foram sintetizados com sais de iodetos de lantanídeos e vários ligantes orgânicos e ainda um resumo das principais características dos mesmos.

TABELA 2.3 - Compostos de adição contendo o ânion iodeto

LIGANTE	RESUMO	REFERÊNCIA
<p>Piramidona (pd)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot 3 \text{ pd}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Er)</p>	<p>RYABCHIKOV e TERENT'EVA Ref. 76 1949</p>
<p>Antipirina (ap)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot 6 \text{ ap}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Er, Y)</p> <p>$\text{LnI}_3 \cdot 6 \text{ ap}$ (Ln = lantanídeos pesados) Uso: purificação dos Ln através de cristalização fracionada.</p> <p>Propriedades magnéticas: $\text{LnI}_3 \cdot 6 \text{ ap}$ - simetria D_{3d} (Ln = Ce, Tb, Er, Tm, Yb) $\text{HoI}_3 \cdot 6 \text{ ap}$ - simetria D_{3h}</p>	<p>RYABCHIKOV e TERENT'EVA Ref. 76 1949</p> <p>MARSH Ref. 52, 53 1950, 1951</p> <p>GERLOCH e MACKEY Ref. 24-29 1970-1971- 1972</p>
<p>Dimetilformamida (DMF)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot 8 \text{ DMF}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd)</p> <p>Condutância: eletrólitos fracos em DMF</p> <p>Difração de raios-X: decomposição dos compostos por ação de radiação.</p>	<p>MOELLER e GALASYN Ref. 56 1960</p>
<p>Piridina-N-óxido (pyNO)</p>	<p>$\text{EuI}_3 \cdot 8 \text{ pyNO}$</p> <p>Espectro de luminescência: simetria D_{4d}, ligeiramente distorcida para D_{2d}.</p>	<p>BUTTER e SEIFERT Ref. 7 1969</p>

-continuação-

LIGANTE	RESUMO	REFERÊNCIA
	$\text{LnI}_3 \cdot 8 \text{ pyNO}$ $(\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb} \text{ e } \text{Y})$ Peso molecular Condutância: eletrólitos 1:3 em DMF e acetonitrila. Espectros IV: coordenação através do oxigênio. Espectros $^1\text{HRMN}$: confirma a conclusão acima e sugere uma geometria, antiprisma quadrado distorcido em solução.	RAMAKRISHNAN e SOUNDARARA JAN Ref. 67 1975
0-hidroxiquinolína N-óxido(L)	$\text{LnI}_3 \cdot 2\text{L}$ $(\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y})$ Temperatura de decomposição: $60-80^\circ\text{C}$ sem fusão, com um máximo em $315-25^\circ\text{C}$ correspondendo a decomposição do resíduo orgânico. Espectro IV DTA	SHEVCHENKO et al. Ref. 79 1973 Ref. 80 1975
$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ Uréia (U)	$\text{LnI}_3 \cdot 5\text{U}$ $(\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr} \text{ e } \text{Nd})$ Espectro IV: coordenação através do oxigênio.	ALIKBEROVA et al. Ref. 1 1975
1,1'-dimetil-2,2'-bipiridina (D)	$\text{LnI}_3 \cdot 3\text{D}$ $(\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce} \text{ e } \text{Y})$ Espectro IV e eletromigração de íons: coordenação através dos dois oxigênios.	KOLMYKOVA et al. Ref. 39 1975

-continua -

-continuação-

LIGANTE	RESUMO	REFERÊNCIA
<p>2,2'-bipiridin N,N'-dioxido (bpyO₂)</p>	<p>CeI₃.4(bpyO₂).nH₂O Momento magnético Condutância: eletrólitos 1:3 em nitrometano e acetonitrila. Espectro IV: coordenação através dos dois oxigênios Estudo térmico: desidratação inicia em ≈ 60°C.</p> <p>LaI₃.4(bpyO₂).3H₂O Condutância: eletrólito 1:3 em nitrometano e acetonitrila. Espectro IV: coordenação através dos dois oxigênios.</p>	<p>PASTOREK Ref. 61 1976</p> <p>Ref. 62 1977</p>
<p>3-metilpiridina- 1-óxido=3-pico- lina-N-óxido (3-pic NO)</p>	<p>LnI₃.8(3-picNO).xH₂O x = 0 Ln = La, Tb x = 1 Ln = Pr x = 2 Ln = Nd, Sm, Dy, Yb, Y</p> <p>Espectro IV: coordenação através do oxigênio; o espectro de Tb é muito semelhante ao dos outros complexos podendo indicar H₂O não-coordenante.</p> <p>Espectro ¹HRMN: confirma a conclusão acima; o espectro de Yb sugere uma rotação restrita do anel piridínico sobre a ligação N-O.</p> <p>Condutância: eletrólitos 1:1 em nitrobenzeno e 1:2 em acetonitrila; provável formação de par iônico em solução.</p> <p>DTA : comportamento térmico diferente para os compostos hidratados e anidros.</p>	<p>RAMAKRISHNAN e SOUNDARARA - JAN Ref. 68 1976</p>

-continua -

-continuação -

LIGANTE	RESUMO	REFERÊNCIA
<p>Dimetilsulfôxi- do (DMSO)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot 8\text{DMSO}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Ho, Er e Y) Espectro IV: coordenação através do oxigênio. Condutância: eletrólitos 1:3 em H_2O, DMF e DMSO; eletrólitos 1:2 em acetonitrila; nº de coordenação aparente: nove. DTA</p>	<p>KOPPIKAR e SOUNDARARAJAN Ref. 44 1976</p>
<p>Difenilsulfôxido (DPSO)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot 6\text{DPSO}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Ho, Er e Y) Espectro IV: coordenação através do oxigênio. Condutância: eletrólitos 1:3 em DMF e DMSO; eletrólitos 1:1 em acetona e praticamente comportamento de eletrólito 1:1 em acetonitrila. DTA</p>	<p>KOPPIKAR e SOUNDARARAJAN Ref. 44 1976</p>
<p>4-metilpiridina N-óxido=4-picolina N-óxido (4-picNO)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot 8(4\text{-picNO})$ (Ln = La, Pr, Nd, Tb, Dy, Er e Yb) Espectro IV: coordenação através do oxigênio. Condutância: formação de par iônico Espectro $^1\text{HNMR}$: geometria antiprisma quadrado.</p>	<p>RAMAKRISHNAN e SOUNDARARAJAN Ref. 69 1977</p>
<p>2-metilpiridina N-óxido=2-picolina N-óxido (2-picNO)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot 5(2\text{-picNO})$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb) Espectro IV: coordenação através do oxigênio. Espectro $^1\text{HNMR}$: indica uma curvatura do grupo M-O-N e uma rotação restrita do ligante sobre a ligação N-O resultante provavelmente do impedimento estérico causado pelo grupo 2-metila.</p>	

-continua-

-continuação-

LIGANTE	RESUMO	REFERÊNCIA
<p>Dimetilacetamida (DMA)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot x\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$</p> <p>$x = 6 \quad \text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb}$ $x = 4 \quad \text{Ln} = \text{Y, Er, Yb}$</p> <p>Espectro IV: coordenação através do oxigênio; La, Pr e Nd tem H_2O coordenada e de cristalização; Y, Er e Yb apenas H_2O coordenada; Sm, Gd e Tb somente H_2O de cristalização.</p> <p>$\text{LnI}_3 \cdot x\text{DMA} \cdot y\text{H}_2\text{O}$</p> <p>$x = 6 \quad y = 4 \quad \text{Ln} = \text{La-Er, Y}$ $x = 4 \quad y = 3 \quad \text{Ln} = \text{Tm-Lu}$</p> <p>Espectro IV: coordenação através do oxigênio.</p> <p>Condutância : praticamente eletrólitos 1:3 em acetonitrila ($\text{LnI}_3 \cdot 6\text{DMA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e praticamente 1:2 ($\text{LnI}_3 \cdot 4\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); praticamente 1:2 em nitrometano e DMA; formação de pares iônicos em soluções concentradas.</p> <p>Espectro eletrônico em solução</p> <p>Espectro de fluorescência (Eu): simetria C_{3v}.</p> <p>Difração de raios-X: existência de 2 series isomorfas a) La-Nd e b) Sm-Lu, Y.</p>	<p>KOPPIKAR e SOUNDARARAJAN Ref. 45 1977</p> <p>VICENTINI et al Ref. 101 1977</p>
<p>2,6-dimetilpiridina-1-óxido=2,6-lutidina-N-óxido (2,6 LTNO)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot x \text{ 2,6-LTNO}$</p> <p>$x = 5 \quad \text{Ln} = \text{La, Tb, Yb}$ $x = 4 \quad \text{Ln} = \text{Pr, Nd, Er}$</p> <p>Espectro IV e condutância: estruturas dimeras ou polímeras envolvendo pontes através dos grupos aminóxidos.</p> <p>Condutância: eletrólitos 1:2 em acetonitrila.</p>	<p>RAMAKRISHNAN e SOUNDARARAJAN Ref. 70 1977</p>

-continua-

-continuação-

LIGANTE	RESUMO	REFERÊNCIA
<p>Quinolina N-óxido (QNO)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot x\text{QNO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$</p> <p>$x = 5 \quad y = 4 \quad \text{Ln} = \text{La}$ $x = 5 \quad y = 3 \quad \text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ $x = 6 \quad y = 0 \quad \text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$</p> <p>Espectro IV: coordenação através do oxigênio, porém $\nu_{\text{N-O}}$ praticamente não se altera. Moléculas de H_2O não estão coordenadas.</p> <p>Condutância: eletrólitos 1:1 em nitrobenzeno; nº de coordenação aparente: sete (para Ln mais leves) e oito (para Ln mais pesados).</p> <p>Peso molecular em H_2O.</p>	<p>RAMAKRISHNAN e SOUVARAJAN Ref. 71 1977</p>
<p>Tetrametileno sulfóxido (TMSO)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot x\text{TMSO}$</p> <p>$x = 8 \quad \text{Ln} = \text{La-Nd}$ $x = 7,5 \quad \text{Ln} = \text{Sm-Lu}, \text{Y}$</p> <p>Espectro IV: coordenação através do oxigênio.</p> <p>Condutância: praticamente eletrólitos 1:3 em acetonitrila e nitrometano; pares iônicos em solução.</p> <p>Difração de raios-X: existência de 2 séries isomorfos - a) La-Nd e b) Sm-Lu, Y.</p> <p>Espectro de fluorescência (Eu): baixa simetria.</p> <p>$\text{LnI}_3 \cdot 5\text{TMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La-Lu, Y)</p> <p>Espectro IV: coordenação através do oxigênio; presença de bandas de H_2O.</p> <p>Condutância: eletrólitos 1:2 em acetonitrila e praticamente 1:2 em nitrometano; nº de coordenação aparente: nove.</p> <p>Difração de raios-X: existência de apenas uma série isomorfa</p> <p>Espectro de fluorescência (Eu): simetrias possíveis - C_s e C_2.</p>	<p>ZINNER e VICENTINI Ref. 104 1978</p> <p>Ref. 103 1977</p>

-continua-

-continuação-

LIGANTE	RESUMO	REFERÊNCIA
<p>Óxido de tioxalato (TSO)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot x\text{TSO}$</p> <p>$x = 8,5 \quad \text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ $x = 7,5 \quad \text{Ln} = \text{Sm-Lu}, \text{Y}$</p> <p>Espectro IV: coordenação através do oxigênio do grupo $\text{S}=\text{O}$.</p> <p>Condutância: eletrólitos 1:2 em acetonitrila e metanol e eletrólitos 1:1 em nitrometano; formação de pares iônicos em solução; eletrólitos fracos em soluções metanólicas mais concentradas e eletrólitos 1:3 em concentrações mais baixas; nº de coordenação aparente: nove ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) e oito ($\text{Ln} = \text{Sm-Lu}, \text{Y}$).</p> <p>Difração de raios-X: existência de 2 séries isomorfas - a) $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ e b) $\text{Ln} = \text{Sm-Lu}, \text{Y}$.</p> <p>Espectro de fluorescência (Eu): simetria baixa.</p>	<p>VICENTINI et al. Ref. 100 1977</p>
<p>Pirazina N-óxido (pyzNO)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot 3\text{pyzNO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$</p> <p>($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Y}$)</p> <p>Espectro IV: coordenação através do oxigênio; presença de bandas de H_2O.</p> <p>Condutância: eletrólitos 1:2 em metanol e acetonitrila; nº de coordenação aparente: doze.</p> <p>Difração de raios-X: existência de apenas uma série isomorfa.</p> <p>Espectro eletrônico (Nd): ligação Ln-L essencialmente iônica (cálculo de β e $b^{1/2}$).</p> <p>Espectro de fluorescência (Eu): simetria D_{2d} distorcida.</p>	<p>VICENTINI et al. Ref. 99 1977</p>

- continua -

-continuação-

LIGANTE	RESUMO	REFERÊNCIA
<p>2,5-Piperazina- diona (pdo)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot 4\text{pdo}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Y) Espectro IV: coordenação através do oxigênio; $\nu_{\text{Ln-L}} = 520\text{cm}^{-1}$. Difração de raios-X: existência de apenas uma série isomorfa. Espectro eletrônico (Nd): simetria não cúbica; ligação Ln-L essencialmente eletrostática (cálculo de β e $b^{1/2}$). Espectro de fluorescência (Eu): simetria D_4.</p>	<p>ZINNER et al. Ref. 106 1977</p>
<p>Isoniazida (INH)</p>	<p>$\text{LnI}_3 \cdot 5\text{INH}$ (Ln = La, Nd, Eu, Tb, Ho e Y) Espectro IV: coordenação através do oxigênio carbonílico e grupo NH_2. Condutância: eletrólito 1:2 em metanol; existência de pares iônicos. Espectro eletrônico (Nd): interação Ln^{3+}-L essencialmente eletrostática (cálculo de β, $b^{1/2}$ e δ). Espectro de fluorescência (Eu): simetria D_{4d}.</p>	<p>ZINNER et al. Ref. 105 1978</p>

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Matérias Primas

3.1.1 - Óxidos dos elementos lantanídeos e ítrio

Os óxidos utilizados na preparação dos carbonatos básicos de lantanídeos foram de 99,9% de pureza e de procedência da Sigma Chemical Co., com as seguintes composições: M_2O_3 ($M = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ e Y), Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 . No caso do cério foi empregado cloreto de cério (III) hidratado procedente da C.Erba.

3.1.2 - Iodeto de potássio

O iodeto de potássio usado na obtenção do ácido iodídrico foi de procedência da J.T.Baker Chemical Co.

3.1.3 - Ácido malônico, cloreto de tionila e dimetilamina

Na preparação do ligante N,N,N',N' -tetrametilmalonamida (TMMA) foram utilizados o ácido malônico e a dimetilamina da C.Erba e o cloreto de tionila da E.Merck.

3.1.4 - Solventes

O éter etílico anidro de procedência da J.T. Baker Chemical Co. usado na preparação da TMMA foi purificado pelo tratamento com sódio metálico e por destilação posterior (P.E. = 34,7°C a pressão ambiente).

Acetona de procedência da B.Herzog, foi empregada na preparação dos compostos de adição.

Metanol (C.Erba), nitrometano e acetonitrila (Aldrich Chemical Co.) foram utilizados em medidas de condutância eletrólítica e, apenas os dois últimos, na obtenção dos espectros na região do visível; a condutância específica dos mesmos apresentou valores em torno de $4,6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $2,5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $3,2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectivamente.

Os demais solventes utilizados nas outras fases dos trabalhos de laboratório foram todos de pureza analítica e de várias procedências.

3.1.5 - Outros reagentes

A resina de troca iônica utilizada na transformação do iodeto de potássio em ácido iodídrico, foi a espécie catiônica Amberlite IR-120H⁺ de procedência da QUEEL, Química Especializada da Erich Loewenberg.

3.2 - Preparação dos Compostos

3.2.1 - Preparação do dicloreto de malonila

O dicloreto de malonila foi obtido a partir da reação de ácido malônico com cloreto de tionila, conforme o procedimento descrito por RAHA⁽⁶⁶⁾. Foram adicionados 52g de ácido malônico e 120 ml de cloreto de tionila num balão; deixou-se a mistura refluxar durante 72 horas, mantendo o balão num banho aquecido entre 45-50°C. Após este período, o sistema permaneceu a 60°C durante 5-6 horas. Em seguida foi feita uma destilação a pressão reduzida e o produto amarelo-pálido destilou a aproximadamente 60°C/28mm de Hg.

3.2.2 - Preparação da N,N,N',N'-tetrametilmalonamida

O ligante, N,N,N',N'-tetrametilmalonamida, foi preparado segundo o processo descrito por Brederick e Brederick⁽⁶⁾.

A diamida foi obtida pela reação de dicloreto de malonila com dimetilamina. Foram colocados 400 ml de dimetilamina num balão mantido em banho de acetona e gelo seco a aproximadamente -25°C. A mistura, que permaneceu sob agitação constante, foi adicionado lentamente 60 g de dicloreto de malonila dissolvidos em 300 ml de éter etílico anidro, previamente purificado. Houve a formação de uma massa amarela. A agitação foi prolongada por mais 2 horas, à temperatura ambiente e depois o sistema permaneceu em repouso cerca de 15 horas. A mistura foi filtrada, lavando-se o resíduo com éter anidro. O filtrado, líquido amarelado, foi submetido a uma destilação simples, para remoção

do éter e em seguida a uma destilação a pressão de 4 mm de Hg e temperatura de 140-145°C. O destilado constituído de TMMa se apresentou como um líquido claro. Para recuperação da TMMa, contida no resíduo, foi feita uma extração com éter em Soxhlet, no qual a TMMa fica fortemente retida. Em seguida o éter foi destilado e também a TMMa. O rendimento final da reação foi de 58%.

3.2.3 - Preparação da solução de ácido iodídrico

As soluções de ácido iodídrico foram preparadas percolando-se lentamente soluções de iodeto de potássio em uma coluna de resina catiônica, Amberlite IR-120 H⁺. A eluição prosseguiu até teste neutro com papel indicador universal. A reação é quantitativa.

3.2.4 - Preparação dos carbonatos básicos de lantanídeos e de ítrio

Os carbonatos básicos de lantanídeos e de ítrio, com exceção do cério, foram obtidos dissolvendo-se os óxidos correspondentes com ácido clorídrico diluído e fervendo-se a solução com uréia até atingir pH≈7. O produto foi separado por filtração e lavado com água até eliminar todo o cloreto. O carbonato básico de cério foi obtido tratando-se a solução de cloreto de cério com uréia e depois seguiu-se o mesmo tratamento empregado para os demais.

3.2.5 - Preparação dos iodetos de lantanídeos e de Ítrio

Os iodetos dos lantanídeos e de Ítrio, foram obtidos pelo tratamento de uma suspensão aquosa dos respectivos carbonatos básicos, em excesso, com uma solução de ácido iodídrico recentemente preparada. A solução de iodeto de lantanídeo formada foi concentrada em banho-maria até secura. O produto foi mantido em ambiente protegido da luz⁽¹⁰¹⁾.

3.2.6 - Preparação dos sais de neodímio e európio(cloretos, nitratos, percloratos).

Os sais foram obtidos através da reação do óxido de neodímio e európio com os ácidos clorídrico, nítrico e perclórico, respectivamente^(57,89,93).

3.2.7 - Preparação dos sais de neodímio e európio(tiocianatos, hexafluorofosfatos).

Os sais foram preparados tratando-se os carbonatos básicos de neodímio e európio com os respectivos ácidos tiocianico e hexafluorofosfórico, os quais foram recentemente preparados^(96,98).

3.2.8 - Preparação dos compostos de adição: iodetos de lantanídeos e Ítrio coordenados pela N,N,N',N'-tetrametilmalonamida⁽⁹¹⁾

Cerca de $\approx 0,5$ g de iodeto de lantanídeo hidratado foram dissolvidos na menor quantidade possível de acetona. À es-

ta solução foi adicionada, sob agitação, a 0,5g de TMMA. O sistema foi mantido em dessecador permanecendo em repouso durante aproximadamente 2 horas. Os cristais foram separados por meio de um funil de placa porosa e lavados com pequenas porções de acetona. O produto foi seco em dessecador a vácuo sobre cloreto de cálcio anidro.

3.2.9 - Preparação dos compostos de adição: nitratos e percloratos de neodímio e európio e a TMMA^(87,95)

Os nitratos e percloratos hidratados de neodímio e európio foram dissolvidos numa pequena quantidade de álcool etílico absoluto e tratados com um pequeno excesso de TMMA. O produto foi separado por um funil de placa porosa, lavado com etanol e seco a vácuo sobre cloreto de cálcio anidro.

3.2.10 - Preparação dos compostos de adição: cloretos e tiocianatos de neodímio e európio e a TMMA⁽⁹⁷⁾

Os compostos foram obtidos de acordo com o procedimento descrito no item acima, exceto que, no caso, é necessário a adição de trietil-ortoformiato.

3.2.11 - Preparação dos compostos de adição: hexafluorofosfatos de neodímio e a TMMA⁽⁸⁸⁾

A solução concentrada de hexafluorofosfato de neodímio foi adicionado pequena quantidade de álcool etílico absoluto e

um excesso de TMMA. O precipitado foi separado, lavado com etanol absoluto e a secagem foi feita em dessecador a vácuo sobre cloreto de cálcio anidro.

3.3 - Caracterização dos Compostos de Adição

3.3.1 - Procedimento analítico

3.3.1.1 - Determinação quantitativa dos Íons de lantanídeos(III) e Ítrio

O teor dos Íons Ítrio e lantanídeos (III) foi determinado por titulação com EDTA, usando alaranjado de ortoxilenol, como indicador, segundo técnica descrita por LYLE e RAHMAN⁽⁵⁰⁾. Cerca de 0,0200g de amostra são dissolvidos em água deionizada. São adicionados aproximadamente 3,0 ml de solução tampão (pH $\approx$ 5,8), uma gota de piridina e 5 gotas de indicador. Em seguida, faz-se a titulação com EDTA (0,0100 N) até viragem do indicador.

3.3.1.2 - Determinação quantitativa do nitrogênio

O nitrogênio foi determinado pelo método micro-Kjedahl, de acordo com o procedimento descrito por HORWITZ e colaboradores⁽³³⁾. O método baseia-se fundamentalmente em duas etapas. A primeira constitui a destruição da matéria orgânica através de uma digestão do produto; para tal usa-se ácido sulfúrico concen-

trado, sulfato de potássio anidro como agente salino e óxido de mercúrio como catalisador. A outra etapa consiste em submeter o produto digerido à destilação por arraste com vapor; a amônia liberada é recebida numa solução saturada de ácido bórico contendo indicador e é titulada posteriormente, como uma solução padronizada de ácido sulfúrico. O indicador utilizado é constituído de uma mistura de azul de metileno e vermelho de metila numa proporção 1:2.

3.3.2 - Medidas da temperatura de decomposição dos compostos de adição

As temperaturas de decomposição foram determinadas no aparelho "Melting Point Apparatus", de procedência da Fisher-Johns, provido de termometro de graduação mínima de 0,5°C.

3.3.3 - Testes de solubidade

Estes testes foram feitos qualitativamente colocando pequenas quantidades de amostra em tubos de ensaio e adicionando-se alguns dos solventes mais comuns, tais como: água, acetonitrila, nitrometano, metanol, etanol, nitrobenzeno, benzeno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, éter do petróleo, acetona e a própria TMMA.

3.3.4 - Medidas de condutância eletrolítica

Foram feitas medidas de condutância de soluções aproximadamente milimolares de todos os compostos da série lantaní-

dica, usando como solventes, acetonitrila, nitrometano e metanol. A temperatura foi mantida constante a $25,00 \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ por meio de um banho termostático Precision Scientific (cat. 66600, Série 17 -AC-10). Empregou-se um equipamento da Leeds e Northrup Co., constituído de uma caixa de resistência (cat 4760, série 1561424) acoplada a um galvanômetro de ponteiro (cat. P-1-29-C, série 1604387, resistência interna de 250 ohm) e de uma cela de condutividade de constante $K_C = 0,1070_8 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.5 - Difractogramas de raios-X pelo método do pó

Os difractogramas foram obtidos por meio de um equipamento Norelco, da Phillips Electronic Instruments usando-se alvo de cobre e filtro de níquel, dando a radiação CuK_{α} ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$).

Os ângulos medidos⁽²⁰⁾ foram convertidos a distâncias interplanares utilizando-se a tabela "Tables for Conversion of X-ray Diffraction Angles to Interplanar Spacing", Ed. National Bureau Standards, U.S.A. (1950).

3.3.6 - Espectros de absorção na região do infra-vermelho

Os espectros na região do infra-vermelho foram obtidos por meio do espectrofotômetro Perkin-Elmer, IR-180 ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$), usando um filme do ligante e dispersões dos compostos de adição em Nujol e Fluorolube, entre placas de iodeto de césio.

3.3.7 - Espectros de absorção eletrônica na região do visível

3.3.7.1 - Espectros em solução

Os espectros de absorção eletrônica foram obtidos na região do visível, na faixa de comprimento de onda de 400 a 700 nm, empregando-se um espectrofotômetro automático Cary, modelo 14. Foram registrados espectros de absorção para os compostos de adição de Nd, Ho e Er empregando-se soluções em diferentes concentrações, desde aproximadamente 0,05 M até cerca de 0,0005M, em acetonitrila. Para obtenção dos espectros foram utilizadas cubas de vidro de 1,00, 2,00 e 5,00 cm de caminho ótico e algumas vezes foi necessário o uso da escala 0,1. Foram também obtidos espectros eletrônicos em solução de nitrometano dos vários compostos de neodímio contendo a TMMA e ânions tais como I^- , ClO_4^- , PF_6^- , NO_3^- e NCS^- . Os espectros foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro automático Cary, modelo 17. As concentrações das soluções empregadas se encontram entre 0,01 e 0,02 M e as cubas de vidro usadas foram de 1,00 e 2,00 cm de caminho ótico. Todos os registros de espectros foram realizados à temperatura de 20°C.

3.3.7.2 - Espectros no estado sólido

Foram obtidos espectros eletrônicos na região do visível na faixa de comprimento de onda de 350 a 850 nm, por meio de um espectrofotômetro automático Cary, modelo 17. Utilizou-se dispersões em Fluorolube e fez-se uso de janelas de 0,5 mm

de caminho ótico. Foram registrados espectros dos compostos de adição contendo Nd e a TMMA, tendo como ânions, o I^- , ClO_4^- , PF_6^- , NO_3^- , NCS^- e Cl^- . Foram registrados espectros à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido ($77^{\circ}K$).

3.3.8 - Medidas de Índice de refração

Foram feitas medidas de Índice de refração em soluções de nitrometano de vários compostos de neodímio com a TMMA, em pregando-se o refratômetro Abbe, modelo G, Jena, à temperatura de $20^{\circ}C$.

3.3.9 - Espectros de fluorescência

Os espectros de fluorescência foram registrados à temperatura de $77^{\circ}K$, no aparelho Perkin-Elmer MPF-4, o qual possui dois monocromadores (excitação e emissão) e permite resolução de $\pm 3\text{\AA}$. A excitação é dada pela lâmpada de xenônio de 150 W e a radiação utilizada apresenta um comprimento de onda de 394 nm. Foram obtidos espectros dos compostos de adição contendo Eu e a TMMA, tendo como ânions, I^- , ClO_4^- , NO_3^- , NCS^- e Cl^- .

4 - RESULTADOS e DISCUSSÃO

4.1 - Alguns Aspectos Gerais dos Compostos de Adição

Os compostos de adição entre iodetos de lantanídeos e a N,N,N',N'-tetrametilmalonamida apresentam aspecto cristalino e colorações correspondentes aos cátions hidratados porém com tonalidades menos pronunciadas. Os mesmos são anidros mas uma ligeira higroscopicidade aparece nos compostos contendo os últimos elementos da série lantanídica. Todos demonstram apreciável solubilidade em água, nitrometano e acetonitrila, menor solubilidade em metanol e etanol, muito pouca solubilidade em nitrobenzeno e acetona e praticamente nenhuma solubilidade em benzeno, tetracloreto de carbono e clorofórmio; são ainda solúveis num excesso de TMMA. Os compostos se decompõem na faixa entre 200 e 250°C sendo que em alguns casos não é possível a determinação exata da temperatura de decomposição.

4.2 - Dados Analíticos

Os resultados analíticos dos compostos de adição apresentados na Tabela 4.1 são concordantes com as seguintes estequiometrias: $\text{LnI}_3 \cdot 5\text{TMMA}$ (Ln = La, Ce) e $\text{LnI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$ (Ln = Pr-Lu, Y). Tais dados mostram diminuição da capacidade de coordenação na série lantanídica em ordem decrescente dos raios iônicos^(42, 57).

TABELA 4.1 - Dados Analíticos (%)

Composto	Ln		N	
	Teor.	Obs.	Teor.	Obs.
$\text{LaI}_3 \cdot 5\text{TMMA}$	10,60	10,18	10,69	10,45
$\text{CeI}_3 \cdot 5\text{TMMA}$	10,68	10,55	10,68	10,40
$\text{PrI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	12,20	11,79	9,71	9,67
$\text{NdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	12,46	12,15	9,68	9,47
$\text{SmI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	12,92	12,74	9,63	9,59
$\text{EuI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	13,04	12,82	9,61	9,23
$\text{GdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	13,43	13,22	9,57	9,34
$\text{TbI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	13,55	13,17	9,56	9,47
$\text{DyI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	13,82	13,80	9,53	9,33
$\text{HoI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	13,99	14,07	9,51	9,54
$\text{ErI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	14,16	14,10	9,49	9,11
$\text{TmI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	14,29	14,13	9,48	9,26
$\text{YbI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	14,58	14,38	9,44	9,20
$\text{LuI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	14,72	14,70	9,43	9,24
$\text{Y I}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	8,06	8,06	10,16	10,17

4.3 - Espectros de Absorção na Região do Infra-vermelho

Algumas considerações sobre as bandas características do grupo funcional amida e da ligação metal-ligante serão mencionadas antes da discussão e interpretação dos resultados obtidos, visto que, alterações nas frequências destas bandas podem levar eventualmente a algumas conclusões a respeito da estrutura dos compostos de adição.

4.3.1 - Bandas do grupo funcional amida

As amidas tem sido extensivamente estudadas pela espectroscopia na região do infra-vermelho, através de inúmeros trabalhos sobre atribuições das diversas bandas de vibração (3,5, 21,47,72-4,78,83).

A estrutura do grupo amídico pode ser descrita através dos híbridos de ressonância:

O grupo funcional carbonila é formado por uma ligação σ e uma π . A ligação π se apresenta fortemente polarizada com densidade eletrônica acentuada no oxigênio, cuja eletronegatividade é consideravelmente maior do que a do carbono. Por outro lado, o par de elétrons deslocalizados do nitrogênio intensifi-

ca a polarização no átomo de oxigênio. Feitas estas considerações, pode-se constatar que a amida apresenta uma grande capacidade doadora podendo atuar como ligante, quando na presença de íons metálicos fortemente eletropositivos, como por exemplo, os lantanídeos.

As amidas e seus complexos podem ser caracterizados principalmente por meio das bandas de absorção devidas às vibrações das ligações CO, CN e NH.

As absorções mais importantes são as que ocorrem na região de $1470-1700\text{ cm}^{-1}$ e na região de $3050-3550\text{ cm}^{-1}$ (3). No caso das amidas dissustituídas não ocorre absorções nesta última região pois as mesmas são resultantes de grupos NH_2 ou NHR .

Uma banda forte bem característica das amidas é proveniente, essencialmente, da vibração de estiramento do grupo carbonila ($\nu_{\text{C=O}}$). Aliás, segundo alguns autores, as amidas dissustituídas só podem ser caracterizadas por esta banda (5,21,72, 73) a qual aparece na região entre 1630 a 1670 cm^{-1} . Esta faixa de variação de frequência ocorre devido aos vários radicais que podem ser ligados ao grupo carbonila e/ou os radicais ligados ao átomo de nitrogênio (3,21). Por exemplo:

$$\nu_{\text{CO}} = 1650\text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CO}} = 1677\text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CO}} = 1640\text{ cm}^{-1}$$

R = alquila

Ar = arila

Contudo, como as amidas com diss substituições no átomo de nitrogênio são incapazes de formar cadeias através de pontes de hidrogênio, os valores dessas frequências $\nu_{C=O}$ independem do estado físico ou mesmo da concentração da solução⁽⁷³⁾.

Outra banda importante das amidas ocorre na região de 1500 cm^{-1} . Diversos autores fizeram atribuições para esta banda^(56,59). Provavelmente deve-se tratar de uma banda mista, relativa tanto ao estiramento CN como a deformação NH nas amidas primárias e secundárias⁽⁷³⁾. VICENTINI e colaboradores ao estudar as amidas terciárias, observaram sempre a presença de uma banda fraca, nem sempre distinta, na região de 1500 cm^{-1} , os quais atribuíram à vibração de estiramento CN^(13,49,64,86,90,92,93,95,97). Observações e atribuições idênticas foram feitas também por outros autores^(46,77). Em alguns casos a banda CN é mascarada pela banda referente à vibração de estiramento CO em virtude das duas estarem energeticamente próximas.

Em termos de coordenação, pode-se afirmar que, ocorrendo a interação pelo átomo de oxigênio, tem-se como resultado:

- a) um decréscimo na ordem de ligação do grupo carbonila e consequentemente um deslocamento desta banda para regiões de frequências mais baixas;
- b) um aumento na ordem de ligação CN causando um aumento no valor da correspondente frequência.

A molécula da TMMA apresenta a seguinte fórmula estrutural:

Esta amida apresenta quatro centros de coordenação possíveis, tanto pelos dois átomos de oxigênio, como também pelos dois átomos de nitrogênio. O oxigênio por ser mais eletro-negativo é preferencialmente escolhido para a coordenação; outro aspecto favorável é a presença de grupos metila volumosos ao redor dos átomos de nitrogênio os quais bloqueiam, por impedimento estérico, a coordenação através dos mesmos. Portanto, a interação deve ocorrer entre o oxigênio carbonílico da TMA e o lantânio tripositivo. Presume-se ainda que a amida deve atuar como ligante bidentado dando origem a anéis quelatos de seis membros, particularmente estáveis; esta hipótese é induzida pela observação de apenas uma banda na região de 1600 cm^{-1} .

Os estudos de VICENTINI e colaboradores^(19,86,88,92, 95,97) confirmam estas observações.

4.3.2 - Bandas metal-ligante

Em geral, as absorções devidas às vibrações metal-ligante aparecem em região de frequência entre 400 e 200 cm^{-1} (34, 91,94). Estas bandas, normalmente, são fracas ou às vezes muito fracas. A intensidade de uma banda na região do infravermelho está relacionada com a variação no momento dipolar. Segundo Ferraro⁽²⁰⁾, a baixa intensidade das bandas correspondentes às vibrações metal-ligante (sendo nitrogênio, o átomo doador) ocorre em consequência da pequena mudança no momento dipolar durante a vibração. Este argumento pode ser estendido, eventualmente, para as vibrações metal-oxigênio.

As vibrações de estiramento metal-oxigênio podem aparecer acopladas com outros modos de vibração, como por exemplo, os próprios modos internos do ligante. Portanto, as vibrações M-O nem sempre são puras.

No caso dos compostos de adição entre hexafluorofosfatos de lantanídeos e a N,N,N',N'-tetrametiladipamida⁽³⁴⁾, as bandas fracas metal-oxigênio foram observadas na região em torno de 450 e 350 cm^{-1} , as quais os autores atribuíram como sendo vibrações de estiramento assimétrica e simétrica, respectivamente. Considerações semelhantes foram feitas para os compostos contendo isotiocianatos e o mesmo ligante⁽⁹⁴⁾. Entretanto, além das bandas $\nu_{\text{M-O}}$, apareceu na região em torno de 400 cm^{-1} uma outra banda admitida como sendo referente à vibração metal-nitrogênio; deve-se salientar que, nesses compostos, dois grupos isotiocianatos estão coordenados ao metal-tripositivo.

4.3.3 - Bandas encontradas nos compostos de adição $\text{LnI}_3 \cdot x\text{TMMA}$, no estado sólido

A Figura 4.1 apresenta os espectros na região do infra-vermelho, obtidos em Nujol, do ligante livre e de dois compostos representativos de composições estequiométricas diferentes.

A análise dos espectros dos compostos obtidos, cujas bandas principais se encontram na Tabela 4.2, mostra um deslocamento da banda relativa ao estiramento CO para regiões de frequências mais baixas. Em todos os casos ocorre o desdobramento desta banda; tal fato é atribuído, normalmente, às vibrações simétricas e assimétricas do ligante^(18,97); entretanto, alguns autores admitem este fato como sendo uma consequência do estado sólido^(12,86,95,97). A pequena banda correspondente ao estiramento CN aparece pouco definida, em alguns casos, e praticamente não deslocada em relação à amida livre encontrando-se entre 1485 e 1490 cm^{-1} .

FIGURA 4.1 - Espectros de absorção na região do infra-vermelho:
 (a) TMMA; (b) $\text{LaI}_3 \cdot 5\text{TMMA}$; (c) $\text{GdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$

TABELA 4.2 - Algumas frequências observadas nos espectros na região do infra-vermelho.

Composto	ν C=O ^{**}	ν C-N [*]	ν M-L	
			as.	s.
LaI ₃ .5TMMA	1625 - 1585	1490	405	290 ^b
CeI ₃ .5TMMA	1620 - 1585	1490	400	290 ^b
PrI ₃ .4TMMA	1640-1630 ^a -1590	1490	400	290 ^b
NdI ₃ .4TMMA	1625 - 1585	1485	405	290 ^b
SmI ₃ .4TMMA	1620 - 1585	1485	400	295
EuI ₃ .4TMMA	1620 - 1585	1490	400	295
GdI ₃ .4TMMA	1620 - 1585	1490	410	300
TbI ₃ .4TMMA	1620 - 1585	1485	405	300
DyI ₃ .4TMMA	1620 - 1585	1485	410	300
HoI ₃ .4TMMA	1625 - 1590	1490	410	300
ErI ₃ .4TMMA	1625 - 1590	1490	405	300
TmI ₃ .4TMMA	1625 - 1590	-	410	305
YbI ₃ .4TMMA	1625 - 1590	1485	410	305
LuI ₃ .4TMMA	1630 - 1590	1485	410	305
Y I ₃ .4TMMA	1620 - 1585	1480	405	300
TMMA	1640	1495		

*, em Kel-F.

**, em Nujol.

a, indicação de um ombro.

b, em torno do valor; as bandas não estão definidas.

Na região de 400 e 300 cm^{-1} a TMMA livre não apresenta bandas; porém, os compostos de adição mostram pequenas bandas nessa região. Consequentemente, pode-se supor que as mesmas sejam correspondentes às frequências relativas às vibrações de estiramento metal-ligante que, por sua vez, podem estar acopladas com outros modos de vibração. Na Tabela 4.2 encontram-se as frequências ν_{M-O} dos compostos; foi considerada vibração de estiramento simétrica, a banda que aparece na região de frequência mais baixa ($\approx 300 \text{ cm}^{-1}$) e assimétrica e de frequência mais alta ($\approx 400 \text{ cm}^{-1}$). Em todos os casos, foram observadas intensidades fracas para tais bandas, especialmente as correspondentes ao modo de estiramento simétrico, que aliás, em certos compostos, aparecem muito pouco definidas (compostos de lantânio a neodímio).

4.3.4 - Considerações gerais sobre os espectros no infra-vermelho

Os espectros dos compostos não mostram bandas de água, evidenciando que os mesmos são anidros, embora, alguns deles, apresentem ligeira higroscopicidade.

A coordenação da TMMA se dá pelo oxigênio do grupo carbonílico, sendo que a mesma atua como ligante bidentado.

Duas bandas atribuídas à ligação metal-ligante, na região de baixa frequência, foram identificadas.

4.4 - Medidas de condutância eletrolítica

Com a finalidade de obter informações sobre o comportamento dos compostos de adição em solução, foram realizadas medidas de condutância.

As medidas foram efetuadas em acetonitrila, nitrometano e metanol, nos quais os compostos são consideravelmente solúveis. Tais solventes foram escolhidos devido apresentarem características adequadas para determinações de condutividade eletrolítica. Em termos qualitativos, o solvente preferível para ser utilizado nessas medidas é aquele que apresenta alta constante dielétrica, baixa viscosidade e condutividade específica e fraca capacidade doadora; um outro aspecto que ainda deve ser levado em consideração é a facilidade de purificação do mesmo.

Baseando-se nos valores encontrados por diversos pesquisadores para uma grande variedade de compostos de coordenação, GEARY⁽²³⁾ estabeleceu faixas aceitáveis para tipos de eletrólitos em vários solventes orgânicos, incluindo acetonitrila, nitrometano e metanol. O estudo comparativo, considerando os intervalos estabelecidos por GEARY e os valores obtidos para os compostos de adição aqui descritos, permite verificar os tipos de eletrólitos existentes nos solventes empregados.

Os valores das medidas em acetonitrila, nitrometano e metanol dos compostos de fórmula geral $\text{LnI}_3 \cdot 5\text{TMMA}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) e $\text{LnI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Lu}, \text{Y}$) estão apresentados na Tabela 4.3. Observa-se que os mesmos se encontram na faixa entre 220 a 245 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, para o caso das medidas em nitrometano, 340 a

$368 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, para o caso de acetonitrila e 180 a $194 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, para o metanol. Esses dados permitem admitir que os compostos possuem comportamento de eletrólitos 1:3 em soluções milimolares, tanto em nitrometano como em acetonitrila; este fato sugere que os íons I^- não se encontram coordenados ao cátion central quando em solução de nitrometano e acetonitrila; em metanol, os compostos mostram ser eletrólitos do tipo 1:2 e este comportamento eletrolítico diferente, em relação às medidas em outros solventes, é interpretado em termos da presença de pares iônicos.

TABELA 4.3 - Dados sobre as condutâncias eletrolíticas molares.

Composto	Nitrometano		Acetonitrila		Metanol	
	Conc. mM	Λ_M^*	Conc. mM	Λ_M^*	Conc. mM	Λ_M^*
$\text{LaI}_3 \cdot 5\text{TMMA}$	1,18	232	1,09	349	1,13	184
$\text{CeI}_3 \cdot 5\text{TMMA}$	1,10	245	1,05	368	1,12	193
$\text{PrI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	0,940	234	0,986	346	0,958	194
$\text{NdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	0,924	229	1,01	317	0,960	193
$\text{SmI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	0,933	231	0,933	347	0,945	187
$\text{EuI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	0,980	230	0,959	334	1,06	177
$\text{GdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	1,03	229	0,982	346	0,924	186
$\text{TbI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	1,12	227	0,969	342	0,884	193
$\text{DyI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	0,995	228	1,04	352	0,932	190
$\text{HoI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	1,03	228	1,17	342	1,02	187
$\text{ErI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	0,990	230	1,13	328	1,08	189
$\text{TmI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	1,08	217	0,930	361	1,06	185
$\text{YbI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	0,986	212	0,951	350	0,971	190
$\text{LuI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	0,917	241	1,03	348	0,927	192
$\text{YI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	1,01	221	0,954	341	1,04	180

$$\Lambda_M = \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

4.5 - Diagramas de Difração de Raios-X

Os compostos de adição obtidos são sólidos cristalinos e portanto permitem a verificação do fenômeno de difração de raios-X. Para a observação da presença ou ausência de isomorfismo entre os compostos de adição aqui estudados, foram registrados difratogramas de raios-X pelo método do pó.

As Tabelas 4.4 a 4.7 contêm os valores das distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I_0) das linhas observadas nos difratogramas. As intensidades relativas dessas linhas foram atribuídas de maneira que a linha mais intensa de cada difratograma adquire o valor numérico 10. A conversão dos ângulos medidos (2θ) em distâncias interplanares (d) foi efetuada com o uso da Tabela mencionada no item 3.3.5; esta Tabela foi construída a partir da equação de BRAGG⁽⁶⁰⁾, utilizando-se $\lambda = 1,5405\text{\AA}$ para a radiação de cobre K_{α_1} .

Os compostos de lantânio e cério são isomorfos entre si, os compostos de praseodímio a disprósio formam uma outra série isomorfa, o composto de hólmio apresenta estrutura cristalina diferente dos demais e os compostos de érbio a lutécio incluindo Ítrio constituem um outro conjunto de compostos estruturalmente iguais.

A composição estequiométrica dos compostos de lantânio e cério, com um ligante a mais em relação aos demais, justifica os seus difratogramas diferentes. Embora os outros compostos apresentem fórmulas iguais, a estrutura cristalina dos mesmos nem sempre é análoga. Esta variação de estrutura origi-

nando três tipos diferentes de difratogramas é certamente consequência da contração lantanídica⁽⁴²⁾.

Certas diferenças encontradas nos valores das distâncias interplanares e as correspondentes intensidades relativas em uma série isomorfa, podem ser atribuídas à granulação não uniforme das amostras.

TABELA 4.4 - Valores obtidos dos diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral $\text{LnI}_3 \cdot 5\text{TMA}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$).

La		Ce	
d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
11,6	1	11,6	1
11,3	6	11,3	1
10,9	1	10,9	1
10,8	1	10,8	1
10,6	10	10,5	8
8,18	1	8,18	2
8,00	1	7,89	6
6,87	2	6,82	1
6,60	7	6,62	9
5,86	3	5,88	1
5,70	3	5,73	10
5,63	9	5,62	9
5,31	2	5,33	1
5,00	1	5,03	1
4,63	4	4,63	1
4,29	4	4,35	2
4,15	1	4,13	3
4,04	1	3,97	4
3,98	8	3,92	7
3,83	2	3,84	7
3,51	2	3,50	1
3,36	1	3,36	2
3,29	4	3,27	5
3,12	1	3,14	1
3,01	1	3,01	1
2,98	1	2,98	1
2,93	1	2,94	1
2,69	5	2,69	1
2,62	1	2,62	2
2,55	1	2,55	1
2,47	2	2,47	2
2,36	3	2,37	1
2,31	3	2,32	2

TABELA 4.5 - Valores dos diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral $\text{LnI}_3 \cdot 4\text{TMAA}$
(Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy).

Pr		Nd		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy	
d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
10,5	6	10,5	8	10,8	8	10,8	10	10,7	10	10,6	6	10,6	6
9,70	6	9,71	6	9,67	3	9,62	4	9,56	5	9,73	3	—	—
8,62	1	8,65	2	8,70	2	8,68	1	—	—	8,61	1	8,63	1
7,91	4	7,82	5	7,91	7	7,89	4	7,84	1	7,88	5	7,84	5
—	—	—	—	7,27	2	7,22	1	—	—	7,22	3	7,20	3
7,01	3	7,02	2	—	—	7,09	2	7,07	1	7,03	2	7,13	3
6,80	3	6,76	2	6,80	3	6,76	2	6,80	1	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	6,50	2	6,49	2	6,49	1	6,44	2
5,80	10	5,81	10	5,82	10	5,83	8	5,83	7	5,79	8	5,79	9
5,43	8	5,44	7	5,43	5	5,46	5	5,43	4	5,41	2	5,42	2
4,87	3	4,87	3	4,87	3	4,85	5	4,87	4	4,84	10	4,80	5
4,46	7	4,47	9	4,48	9	4,47	7	4,46	9	4,46	6	4,43	7
—	—	—	—	4,27	3	4,26	2	—	—	4,27	3	4,29	3
4,13	5	4,13	6	4,12	6	4,11	6	4,11	4	4,11	7	4,11	8
3,95	6	3,95	6	3,92	10	3,91	9	3,91	8	3,91	9	3,90	10
3,87	9	3,87	7	3,83	4	3,83	5	3,82	3	3,83	4	3,82	5
3,65	3	3,64	4	3,64	2	3,63	1	3,63	2	3,64	1	—	—
—	—	—	—	3,56	4	3,57	4	3,57	1	3,56	3	3,55	3
3,40	3	3,41	4	3,45	1	3,45	1	—	—	3,43	1	—	—
3,25	2	3,25	1	3,26	1	3,26	2	3,25	2	3,24	3	3,25	3
—	—	—	—	3,19	2	3,19	3	3,17	2	3,18	2	3,17	4
—	—	—	—	3,12	4	3,12	5	3,11	5	3,10	4	3,10	5
3,09	7	3,09	5	3,06	4	3,06	5	3,05	4	3,05	4	3,05	6
2,90	2	2,90	2	2,92	3	2,92	4	2,91	6	2,91	5	2,90	4
2,62	1	2,63	1	2,61	4	2,61	3	2,61	2	2,60	2	2,61	2
2,47	1	2,46	1	2,45	1	2,43	1	2,44	2	2,44	1	—	—
2,34	1	2,34	1	2,32	1	2,32	1	2,32	1	2,31	1	—	—
2,30	1	2,30	1	2,30	1	2,30	1	2,30	1	2,29	1	2,29	—

TABELA 4.6 - Valores do diagrama de raios-X do composto de fórmula $\text{HoI}_3 \cdot 4\text{TMMMA}$.

Ho	
d, Å	I/I ₀
9,02	3
7,69	3
7,02	1
6,96	1
6,24	1
5,94	1
5,72	4
5,40	1
5,37	1
4,84	1
4,75	2
4,58	1
4,39	2
4,35	4
4,08	5
4,01	2
3,86	7
3,74	10
3,67	2
3,52	2
3,42	1
3,33	2
3,08	8
3,03	9
2,93	2
2,90	3
2,76	1
2,72	2
2,66	1
2,64	1
2,59	6
2,55	1
2,46	2
2,41	1
2,32	1
2,29	1

TABELA 4.7 - Valores dos diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral $\text{LnI}_{3-4}\text{TbMA}$
($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$).

Er		Tm		Yb		Lu		Y	
$d, \text{\AA}$	1/10	$d, \text{\AA}$	1/10	$d, \text{\AA}$	1/10	$d, \text{\AA}$	1/10	$d, \text{\AA}$	1/10
10,6	8	10,5	10	10,6	5	10,5	2	10,7	3
9,17	3	—	—	9,11	3	—	—	9,11	3
7,96	3	7,84	5	7,92	6	7,93	4	7,95	3
7,25	2	—	—	7,24	3	7,24	2	7,18	1
6,79	3	6,75	1	6,80	4	6,78	2	6,77	2
6,50	2	6,47	1	6,50	2	6,45	1	6,48	2
5,83	9	5,82	9	5,82	10	5,79	10	5,81	9
5,40	3	5,37	5	5,37	2	5,33	2	5,39	3
5,15	1	5,15	2	—	—	5,15	1	5,15	1
4,84	6	4,81	7	4,82	5	4,79	4	4,82	3
4,44	7	—	—	4,43	7	—	—	4,43	6
4,40	4	4,40	9	—	—	4,40	7	4,41	6
4,29	3	4,28	2	4,31	3	4,30	6	4,27	3
4,12	7	4,11	3	4,13	8	4,11	8	4,11	3
4,04	2	4,02	1	4,03	4	4,01	6	—	—
3,91	10	3,90	2	3,90	9	3,88	9	3,90	10
3,83	5	3,82	4	3,86	2	3,81	6	3,82	5
3,71	1	3,69	1	—	—	—	—	3,71	1
3,56	2	3,54	1	3,54	3	3,52	5	3,55	1
3,26	2	3,27	4	3,26	2	3,26	3	3,25	1
3,18	3	3,18	2	3,18	2	3,18	4	3,18	3
3,10	6	3,10	4	3,11	3	3,08	5	3,10	4
3,05	5	3,04	2	3,04	3	3,03	6	3,04	3
2,96	2	2,96	3	2,95	2	2,96	3	2,96	1
2,92	3	2,91	1	2,92	1	2,91	4	—	—
2,80	1	2,79	8	2,79	1	—	—	2,79	1
2,60	1	2,61	1	2,60	1	2,63	2	2,60	1
—	—	2,43	1	2,44	1	2,44	1	2,43	1
2,29	1	2,30	1	2,29	1	—	—	2,30	1

4.6 - Considerações sobre o Número de Coordenação e a Estereoquímica dos Compostos de Adição

O número de ligantes que podem ser acomodados ao redor de um íon metálico depende do próprio metal, do seu estado de oxidação e da natureza do ligante; além disso, pode ser afetado, em parte, por outros fatores, tais como, temperatura e solvente. O número de coordenação de um íon metálico e a geometria em termos de um poliedro de coordenação pode ser estabelecido tanto em compostos cristalinos como em soluções.

No caso dos íons lantanídeos tripositivos, o número de coordenação geralmente se apresenta com valores mais altos em relação aos outros íons metálicos, em consequência justamente do tamanho maior desses cátions. Aparece raramente número de coordenação igual a seis; há normalmente uma variação dentro da faixa de seis a nove e algumas vezes atinge valores mais altos, tais como dez e doze, quando são empregados certos ligantes bidentados (2,4).

Evidências espectrais, resultados de medidas de condutância e o conhecimento da composição estequiométrica são informações úteis para sugerir o número de coordenação aparente de um íon Ln^{3+} , num determinado complexo. Entretanto sabe-se que, a estereoquímica de um íon Ln^{x+} num sólido cristalino, só poderá ser rigorosamente estabelecida através do uso de métodos de difração.

No caso dos compostos aqui estudados, as medidas de condutância revelam que os íons I^- não se encontram coordenados

ao cátion central quando em solução em acetonitrila e nitrometano. Os espectros de absorção na região do infra-vermelho não fornecem informações sobre a coordenação do ânion. Contudo, é coerente formular os compostos preparados como $[\text{Ln}(\text{TMMA})_5]\text{I}_3$ para $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ e $[\text{Ln}(\text{TMMA})_4]\text{I}_3$ para $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Lu}, \text{Y}$. Sendo a TMMA um ligante bidentado são propostos os números de coordenação aparentes dez e oito para os compostos de lantânio e cério, e praseodímio e lutécio e ítrio, respectivamente. Nota-se claramente a influência da contração lantanídica sobre o número de coordenação nesta série de compostos, ou seja, com a diminuição do raio do íon Ln^{3+} há diminuição do número de ligantes ao redor do íon central.

O európio tripositivo no composto de fórmula $[\text{Eu}(\text{TMMA})_4]\text{I}_3$ apresenta como simetria mais provável a D_{2d} (item 4.8.2). Para definir a geometria deste composto é necessário levar em consideração o seguinte: o cátion deve estar rodeado por quatro ligantes possuindo cada um dois pontos de coordenação e ainda a simetria ao redor do mesmo deve ser D_{2d} . O poliedro de coordenação mais provável para tais condições é um dodecaedro de faces triangulares. As conclusões obtidas para o composto de európio podem ser estendidas aos compostos que possuem estruturas cristalinas iguais, ou melhor aos compostos de praseodímio ao disprósio. Na Figura 4.2 está representado o arranjo geométrico de tal poliedro.

FIGURA 4.2 - Dodecaedro com simetria D_{2d} - composto $\text{EuI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$

É interessante salientar que os compostos de adição de percloratos e hexafluorfosfatos de lantanídeos com a TMMA^(87,88 95) apresentaram composições iguais das encontradas nos iodetos, com exceção dos compostos contendo os primeiros elementos da série lantanídica. Realmente era de se esperar um comportamento análogo para todos esses compostos, visto que os ânions envolvidos possuem uma característica em comum, isto é, demonstram baixa capacidade coordenante. Os compostos de adição de percloratos de lantanídeos, de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$)^(87,95) comportam-se como eletrólitos 1:3 em nitrometano e as evidências espectrais mostram que o ânion ClO_4^- mantém sua simetria, revelando em ambos resultados, a não coordenação do mesmo, tanto no estado sólido, como em solução. Conclusões idênticas foram obtidas para os compostos de hexafluorfosfatos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{TMMA}$ ($\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Lu}, \text{Y}$) e $\text{La}(\text{PF}_6)_3 \cdot 5\text{TMMA}$ ⁽⁸⁸⁾. Para estes, observou-se o comportamento de eletrólito 1:3 em nitrometano, nitrobenzeno e acetonitrila e verificou-se a conservação da simetria octaédrica do íon PF_6^- . O número de coordenação aparente oito foi atribuído para os compostos contendo perclorato e hexafluorfosfato (exceto o composto de lantânio, no caso de hexafluorfosfato, que apresenta número de coordenação dez), concordando assim, com os valores encontrados para os compostos com iodeto (exceto compostos de lantânio e cério).

4.7 - Espectros de Absorção Eletrônicos

4.7.1 - Introdução

Os espectros de absorção eletrônicos dos íons lantanídeos são constituídos, de um modo geral, de bandas finas e bem definidas. Estas são correspondentes às transições eletrônicas $f \rightarrow f$, as quais são proibidas pela regra de LAPORTE, devido ao efeito de paridade. É interessante salientar que a regra de seleção da paridade pode ser relaxada por qualquer mecanismo que remova o centro de simetria da molécula, temporariamente (acoplamento vibrônico) ou permanentemente. Assim, apesar das transições eletrônicas $f \rightarrow f$ serem normalmente proibidas podem, na maioria das vezes, ser observadas.

As absorções ocorrem em regiões praticamente constantes no intervalo de 200 a 1000 nm com exceção dos íons Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} os quais não absorvem nesta região.

Uma perturbação na simetria ao redor do íon lantanídeo não altera consideravelmente o aspecto das bandas, isto porque os elétrons 4f estão fortemente blindados pela camada externa completa $5s^2 5p^6$. Por essa razão, no caso dos íons lantanídeos, os estudos sobre as simetrias das espécies complexas através dos espectros eletrônicos, tornam-se difíceis e por conseguinte, são ainda insuficientes na grande maioria dos casos.

No entanto, apesar da influência do campo cristalino ser bastante limitada pela presença do octeto $5s^2 5p^6$, existe

um outro fator, aliás mais importante no caso, que é o acoplamento spin-orbita (J). Para os íons de terras-raras, o campo cristalino desdobra os níveis de energia $2S+1L_J$ (notação RUSSELL-SAUNDERS) em $2J+1$ ou $J+1/2$ componentes, conforme o número par ou ímpar de elétrons do íon, respectivamente. Estes desdobramentos são muito pequenos em relação a separação dos vários níveis J (11).

Atualmente, os estudos que descrevem a influência do campo cristalino sobre os níveis $2S+1L_J$ dos íons lantanídeos são numerosos. JØRGENSEN⁽³⁵⁾ foi o primeiro que aventou a hipótese de uma importante contribuição covalente, quando observou um deslocamento global do espectro de absorção de neodímio para a região do vermelho em certos compostos. Este fenômeno foi chamado de "efeito nefelauxético".

As transições eletrônicas, no caso dos lantanídeos, ocorrem principalmente pelos mecanismos de dipolo elétrico e dipolo magnético; as transições de caráter de quadrupolo elétrico tem sido admitidas⁽⁶³⁾ mas as bandas são extremamente fracas. Estes mecanismos são governados por regras de seleção, que estão resumidas na Tabela 4.8.

Através da teoria de grupo^(16,48) verifica-se que os componentes de dipolo elétrico transformam-se como translações. Uma transição de dipolo elétrico será intensa se for acompanhada por uma grande variação no momento dipolar, isto é, se houver uma considerável redistribuição de carga durante a transição e será fraca (ou não observada) se existir uma pequena (ou nenhuma) variação no momento dipolar. Os componentes de dipolo magnético, por sua vez, transformam-se como rotações⁽⁷⁹⁾.

As bandas de absorção dos lantanídeos são muito pouco

TABELA 4.8 - Regras de seleção para as transições eletrônicas⁽²²⁾

Mecanismos	Regras
	$\Delta S = 0$
Dipolo elétrico	$ \Delta L \leq 6$ $ \Delta J \leq 6$ ou $ \Delta J = 2, 4, 6$ quando J ou $J' = 0$
	$\Delta S = 0$
Dipolo magnético	$\Delta L = 0$ $\Delta J = 0, \pm 1$, exceto J e $J' = 0$
	$\Delta S = 0$
Quadrupolo elétrico	$ \Delta L \leq 2$ $ \Delta J \leq 2$

intensas. Algumas delas em certos íons lantanídeos (geralmente Nd, Er e Ho) sofrem variações nas intensidades, conforme mudanças do ambiente em torno do íon⁽⁴²⁾. Estas bandas denominadas de "hipersensitivas", dependendo da natureza do ligante^(15,40, 42) chegam a ser de 10 a 100 vezes mais intensas do que as correspondentes ao íon aquoso. KARRAKER^(40,41,43) observou que, nas transições hipersensitivas a forma e a intensidade das bandas dependem do número de coordenação, da simetria e da concentração das soluções dos íons lantanídeos. JØRGENSEN e JUDD⁽³⁶⁾ observaram que apesar destas transições seguirem as mesmas regras correspondentes às das transições de quadrupolo elétrico, os valores das forças do oscilador calculados por este mecanis-

mo são muito menores que os valores experimentais.

Os primeiros estudos teóricos sobre as intensificações espectrais foram propostos por JUDD⁽³⁷⁾ e OFELT⁽⁵⁹⁾, independentemente em 1962. Várias teorias tem sido propostas para explicar a hipersensitividade^(30,31,38,40,41,54). PEACOCK⁽⁶³⁾ discute muito bem o assunto e apresenta várias explicações baseando-se no modelo da teoria de JUDD-OFELT.

Após este breve relato sobre os espectros eletrônicos serão abordados alguns conceitos fundamentais para obtenção de dados e informações estruturais sobre os compostos de adição preparados.

4.7.1.1 - Força do oscilador

Como o valor do coeficiente de absortividade molar é difícil de ser obtido teoricamente, torna-se mais conveniente usar o conceito de força do oscilador⁽⁴⁸⁾. As intensidades de absorção podem ser então determinadas pela força do oscilador (P) de uma transição, onde P é proporcional a área sob a curva de absorção. A força do oscilador pode ser expressa em termos do coeficiente de extinção molar ϵ , da energia de transição em número de onda ν e do índice de refração do meio n , pela relação⁽⁹⁾:

$$P = 4,31 \times 10^{-9} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (4.1)$$

Um valor numérico típico de P é $\approx 10^{-6}$.

No caso das transições hipersensitivas, a força do oscil

lador apresenta grande sensibilidade em relação às mudanças de ambiente ao redor do íon. A correlação direta entre a força do oscilador das transições hipersensitivas dos ligantes foi evidenciada por HENRIE e colaboradores⁽³²⁾. Trabalho recente⁽⁸¹⁾ relaciona o aumento da intensidade das transições hipersensitivas com o aumento da capacidade doadora do ligante, com o aumento da basicidade dos ânions e com a diminuição do número de ligantes no complexo.

4.7.1.2 - Parâmetro nefelauxético

Para um mesmo íon, os deslocamentos das bandas de absorção estão relacionadas com a covalência nas ligações metal-ligante (efeito nefelauxético)⁽³⁵⁾. No caso dos íons lantanídeos, o parâmetro nefelauxético (β) pode ser calculado experimentalmente pela expressão:

$$\beta = \frac{\nu_{\text{complexo}}}{\nu_{\text{íon-aquoso}}}, \text{ onde } \nu = \text{frequência em cm}^{-1}$$

CARO e DEROUET⁽¹⁰⁾ determinaram experimentalmente o valor de β , através da seguinte equação:

$$\beta = \frac{G \left[\begin{smallmatrix} 2S+1 \\ L_J(\text{complexo}) \end{smallmatrix} \right]}{G \left[\begin{smallmatrix} 2S+1 \\ L_J(\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3) \end{smallmatrix} \right]}, \quad (4.2)$$

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

O valor relativo do parâmetro nefelauxético de vários compostos de Nd^{3+} no estado sólido foi obtido levando em consideração os valores correspondentes ao cristal de fluoreto de

lantânio "dopado" com Nd^{3+} . Foi necessário definir o efeito nefelauxético em relação a uma base empírica, em virtude dos dados para os íons livres serem desconhecidos (exceto o íon Pr^{3+}). O composto de $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ foi escolhido devido ao fato do fluoreto possuir uma estrutura bem conhecida, bandas de absorção muito finas às quais permitem medidas precisas e pequeno deslocamento nefelauxético.

No caso do íon Nd^{3+} , as transições hipersensitivas ocorrem a cerca de 17000 cm^{-1} ; o nível fundamental é $^4\text{I}_{9/2}$ e tais transições são⁽⁸⁴⁾:

Geralmente estas duas transições não podem ser distinguidas no espectro por encontrarem em regiões energéticas bastante próximas, o que leva a uma interpenetração dos seus componentes.

O baricentro ou centro de gravidade das bandas (G) pode ser calculado fazendo-se a integração numérica da curva, com uso da regra de SIMPSON⁽⁵¹⁾.

Uma outra transição, embora não hipersensitiva, pode ser utilizada para determinar μ ; é a $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ na região em torno de 23000 cm^{-1} . O nível excitado $^2\text{P}_{1/2}$ é muito conveniente para tal determinação pois o mesmo não sofre desdobramento em componentes STARK ($J + 1/2 = 1$) frente a um campo cristalino. Pelo espectro a temperatura ambiente é possível determinar a posição dos componentes STARK do nível $^4\text{I}_{9/2}$ e consequentemente obter a posição do baricentro deste nível. Sabendo-se que o Nd^{3+} tem valores de J fracionários e usando a Tabela 4.9 po

de-se observar um desdobramento de no máximo cinco componentes para o nível fundamental, sendo provável que a transição do componente de base do nível $^4I_{9/2}$ para o nível excitado seja a mais intensa e ocorra em energia mais alta.

O efeito nefelauxético real é dado, normalmente, pela expressão⁽¹⁰⁾:

$$\bar{\beta} = \frac{\sum \beta_i}{n}, \text{ onde } \bar{\beta} = \text{valor médio do coeficiente nefelauxético}$$

$n = \text{número de níveis}$

$i = \text{índice de um determinado nível}$

(4.3)

4.7.1.3 - Fator de covalência

Pode-se relacionar o efeito nefelauxético com o fator de covalência através da seguinte expressão⁽¹⁰⁾:

$$b^{1/2} = [1/2(1-\beta)]^{1/2} \quad (4.4)$$

O fator de covalência $b^{1/2}$, exprime a quantidade de mistura de orbitais 4f-ligante ("overlap") existente na coordenação. Nos complexos lantanídicos, $b^{1/2}$ atinge valores muito baixos^(105,106) evidenciando uma contribuição covalente muito pequena.

Uma outra medida do caráter covalente pode ser dado pelo parâmetro de covalência de SINHA, δ ⁽⁸⁵⁾. Este parâmetro (em porcentagem) é expresso como:

$$\delta = \frac{1 - \beta}{\beta} \cdot 100 \quad (4.5)$$

Segundo SINHA, complexos de Nd^{3+} com δ até 1,5 apresentam fraco caráter covalente e $\delta > 1,5$ possuem forte caráter covalente.

4.7.2 - Considerações sobre os espectros de absorção na região do visível do composto de fórmula $\text{NdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$

4.7.2.1 - Espectro no estado sólido, à temperatura ambiente

A Figura 4.3 apresenta o espectro do composto $\text{NdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$ na região correspondente às transições hipersensitivas e à transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$, às quais são geralmente tomadas como base nos estudos espectroscópicos dos complexos de neodímio.

Observa-se pelo espectro que as duas transições hipersensitivas $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$ não são separadas, como visto no item 4.7.1.2 e portanto para calcular β , considerou-se a transição composta $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$.

O valor de β para a transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ foi obtido mediante a aplicação da fórmula 4.2. O G do composto foi determinado conforme descrição mencionada anteriormente; para o cálculo de G do $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ foi considerada a média da posição dos baricentros das duas transições $^4\text{G}_{5/2}$ e $^2\text{G}_{7/2}$ do $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ em relação ao nível fundamental mais a energia de estabilização no campo cristalino (centro de gravidade do nível $^4\text{I}_{9/2}$), isto é :

$$G_{\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3} = \frac{17089 \text{ cm}^{-1} + 17179 \text{ cm}^{-1}}{2} + 195 \text{ cm}^{-1} = 17329 \text{ cm}^{-1}$$

FIGURA 4.3 - Espectro de absorção na região do visível de $\text{NdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$: (a) ---- sólido (temperatura de N_2 líquido); (b) — sólido, (temperatura ambiente); (c) -.-.-.- solução.

Estes valores foram obtidos por CASPERS e colaboradores⁽¹⁴⁾ os quais determinaram experimentalmente os níveis de energia do Nd^{3+} em LaF_3 com os respectivos centros de gravidade.

Para o composto em estudo, o valor de β relativo à transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ é:

$$\beta_{^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}} = \frac{17212 \text{ cm}^{-1}}{17329 \text{ cm}^{-1}} = 0,9932$$

Na região correspondente à transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ observa-se a presença de uma única banda, não sendo portanto possível determinar o baricentro de $^4\text{I}_{9/2}$ através do nível $^2\text{P}_{1/2}$. Entretanto, segundo CARO e DEROUET⁽¹⁰⁾, o coeficiente nefelauxético pode ser obtido admitindo-se a banda de absorção de energia mais alta em relação ao nível de Stark de base como a posição do baricentro do nível tanto para o composto em estudo como para o $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$. Assim:

$$\beta_{^2\text{P}_{1/2}} = \frac{E_{\text{banda maior energia no complexo}}}{E_{\text{banda maior energia no } \text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3}}$$

A energia correspondente ao nível $^2\text{P}_{1/2}$, em relação ao componente Stark de base de $^4\text{I}_{9/2}$, no $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ é 23.468 cm^{-1} (14). Portanto:

$$\beta_{^2\text{P}_{1/2}} = \frac{23337 \text{ cm}^{-1}}{23468 \text{ cm}^{-1}} = 0,9944$$

O valor de $\bar{\beta}$ (calculado conforme expressão 4.3) está muito próximo da unidade, indicando que a interação entre o íon

Nd^{3+} e o ligante TMMA é essencialmente eletrostática.

Através de $\bar{b}$, calculou-se o fator de covalência, $b^{1/2}$, com uso da expressão 4.4, cujo valor é 0,056. O parâmetro de covalência de SINHA, δ , também foi determinado (expressão 4.5) dando 0,624. O grau de covalência obtido em ambos os cálculos é bastante baixo confirmando, numericamente, o caráter muito pouco covalente da interação Ln^{3+} - ligante.

4.7.2.2 - Espectro no estado sólido, à temperatura do N_2 líquido

A Figura 4.3 apresenta o espectro do composto registrado à temperatura de 77°K .

O abaixamento da temperatura forneceu uma resolução mais nítida, como também, uma maior intensidade das bandas hipersensitivas.

A interpretação das bandas hipersensitivas forneceu ainda, uma informação referente ao ambiente ao redor do íon. O $\text{Nd}^{3+}(4f^3)$ com número ímpar de elétrons, apresenta valores de J fracionários, isto é, múltiplos de $1/2$. Assim, considerando -se o íon em um campo cristalino, existem apenas duas possibilidades de desdobramento dos níveis de energia quanto ao número de componentes⁽¹⁰²⁾:

- a) simetria cúbica
- b) simetria não cúbica

É possível, com base no espectro, concluir para um determinado complexo de neodímio, se a simetria ao redor do mes-

mo é cúbica ou não; porém a escolha entre os 32 grupos pontuais é difícil, e no momento as teorias existentes não permitem tal distinção.

Na simetria cúbica, o número de níveis é calculado com base na teoria de grupo, enquanto que para as demais simetrias, o número de níveis é dado por $J + 1/2$ (102).

Os valores de J que são de interesse para as transições nos compostos de Nd^{3+} , estão colocados na Tabela 4.9 onde é dado o número de níveis desdobrados para cada valor de J.

TABELA 4.9 - Desdobramento dos níveis J fracionários (102)

J	Cúbica	Não Cúbica
	Desdobramento dos níveis	Desdobramento dos níveis
1/2	1	1
5/2	2	3
7/2	3	4
9/2	3	5

O diagrama a seguir mostra os desdobramentos de J, com indicação das transições possíveis (Figura 4.4).

FIGURA 4.4 - Desdobramento dos níveis J em simetria cúbica e não cúbica⁽¹⁰²⁾.

Admitindo que a baixa temperatura somente o componente Stark inferior é populado e também, considerando que praticamente todas as transições são permitidas no caso do Nd^{3+} (número ímpar de elétrons)⁽¹⁰⁾, pode-se sugerir, por observação do espectro, que o cátion não está envolvido em simetria cúbica, devido apresentar número de bandas maior do que o previsto para tal simetria.

4.7.2.3 - Espectro em solução, à temperatura ambiente

Foi obtido o espectro em solução de nitrometano do composto de neodímio, na região das hipersensitivas, o qual se encontra na Figura 4.3. O mesmo quando comparado com o espectro no estado sólido à temperatura ambiente apresenta uma apreciável alteração quanto ao número, forma e posição das bandas.

Uma outra informação obtida através da interpretação do espectro em solução é a força do oscilador P. Esta foi calculada para a solução $1,76 \times 10^{-2} \text{ M}$ em nitrometano, para a transição hipersensitiva $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ utilizando a expressão 4.1. O valor da área sob a curva de absorção: 251, 357 foi computado por integração numérica, com emprego da Regra de SIMPSON⁽⁵¹⁾; o índice de refração da solução foi de 1,3868 e o caminho ótico da cela foi de 2,00 cm. Com estes dados obteve-se o valor da força do oscilador, $P \times 10^6 = 24,9 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$, o qual servirá para posterior comparação com outros valores.

4.7.3 - Espectros de absorção dos compostos de NdI_3 . HoI_3 . 4TMMA e ErI_3 . 4TMMA em várias concentrações

Os espectros dos compostos acima relacionados obtidos em solução de acetonitrila, em várias concentrações, são mostrados nas Figuras 4.5-4.7. Os valores numéricos dos comprimentos de onda correspondentes às bandas observadas e as respectivas absortividades molares das diversas soluções estão na Tabela... 4.10.

Pode ser observado em todos os espectros que as absortividades molares não são significativamente alteradas com as variações de concentração, o que equivale dizer que tais variações praticamente não influem no ambiente ao redor do íon.

Através dos valores encontrados na Tabela 4.10 nota-se que os dados de absortividades molares correspondentes às várias bandas, nem sempre aparecem uniformes apresentando pe-

FIGURA 4.5- Espectro de absorção na região do visível de $\text{NdI}_3 \cdot 4\text{TMA}$ em várias concentrações (mM):
 (a) 44,2; (b) 24,4; (c) 12,8; (d) 7,5; (e) 3,5; (f) 1,8; (g) 0,9; (h) 0,5.

FIGURA 4.6-Espectro de absorção na região do visível de H013.4TMMA em várias concentrações (mM):
 (a) 53,4; (b) 26,8; (c) 13,3; (d) 6,9; (e) 3,5; (f) 1,7; (g) 0,9; (h) 0,4.

FIGURA 4.7 - Espectro de absorção na região do visível de ErI_3 .
 .4TMA em várias concentrações (mM): (a) 49,2 ;
 (b) 26,5; (c) 14,4; (d) 7,8; (e) 4,2; (f) 2,3 ;
 (g) 1,5; (h) 0,7.

TABELA 4.10 - Absorptividades molares dos compostos de fórmula $\text{LnI}_3 \cdot 4\text{TMA}$ em diferentes concentrações em acetonitrila

$\text{NdI}_3 \cdot 4\text{TMA}$													
λ, nm	$1,00^b$ ϵ	$0,0244^a$ λ, nm	$1,00^b$ ϵ	$0,0128^a$ λ, nm	$2,00^b$ ϵ	$0,0075^a$ λ, nm	$5,00^b$ ϵ	$0,0035^a$ λ, nm	$5,00^b$ ϵ	$0,0018^a$ λ, nm	$1,00^b$ ϵ	$0,0009^a$ λ, nm	$5,00^b$ ϵ
514	2,31	512	1,64	512	1,95	512	2,00	512	2,28	512	1,78	512	2,11
-	-	523	4,10	523	4,10	523	4,00	523	4,28	524	3,89	523	4,11
526	4,52	526	4,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
573	9,28	572	9,10	571	8,98	571	8,13	572	8,57	571	8,61	571	8,44
577	9,05	576	9,14	575	8,40	574	8,27	575	8,57	574	8,61	575	8,89
582	15,61	581	14,43	580	14,84	579	14,13	579	14,72	579	15,00	579	13,20

$\text{HoI}_3 \cdot 4\text{TMA}$													
λ, nm	$1,00^b$ ϵ	$0,0265^a$ λ, nm	$1,00^b$ ϵ	$0,0133^a$ λ, nm	$2,00^b$ ϵ	$0,0069^a$ λ, nm	$5,00^b$ ϵ	$0,0035^a$ λ, nm	$5,00^b$ ϵ	$0,0017^a$ λ, nm	$1,00^b$ ϵ	$0,0009^a$ λ, nm	$2,00^b$ ϵ
416	3,18	416	3,09	416	3,01	417	2,90	416	2,86	418	2,94	-	-
421	1,12	421	1,13	421	1,13	422	1,16	422	1,14	423	1,18	-	-
449	15,73	449	15,84	449	16,06	450	15,07	449	14,86	450	15,88	449	13,89
451	13,48	452	13,56	452	13,27	451	13,04	451	12,86	452	14,70	451	12,78
458	4,68	457	4,90	458	4,89	458	4,64	458	4,57	458	5,29	457	4,11
485	1,68	485	1,62	485	1,65	485	1,74	485	1,71	486	1,76	486	1,67
536	5,62	536	5,58	536	5,45	537	5,30	536	5,14	537	5,29	536	5,00
543	2,34	543	2,34	543	2,25	543	2,23	543	2,34	543	2,35	-	-
641	3,44	641	3,13	641	3,12	641	3,19	640	2,91	641	3,52	641	3,34

$\text{ErI}_3 \cdot 4\text{TMA}$													
λ, nm	$1,00^b$ ϵ	$0,0265^a$ λ, nm	$1,00^b$ ϵ	$0,0144^a$ λ, nm	$2,00^b$ ϵ	$0,0078^a$ λ, nm	$5,00^b$ ϵ	$0,0042^a$ λ, nm	$5,00^b$ ϵ	$0,0023^a$ λ, nm	$1,00^b$ ϵ	$0,0015^a$ λ, nm	$2,00^b$ ϵ
449	1,10	-	-	449	1,04	449	1,02	-	-	-	-	449	1,00
487	3,01	487	2,79	487	2,95	487	2,95	487	2,86	487	2,61	487	2,33
518	8,03	519	7,66	519	7,81	519	7,95	519	8,00	519	8,26	519	6,33
523	8,54	522	8,00	522	8,05	522	8,13	522	8,09	522	8,26	522	6,67
528	2,13	528	1,96	528	2,01	528	2,05	528	2,05	-	-	-	-
653	2,44	653	2,26	653	2,43	653	2,31	653	2,38	653	2,17	653	1,67

a° concentração, M

b° caminho ótico, cm

quenas flutuações irregulares de valores de absorvidades em determinadas bandas. Este fato deve ocorrer devido à formação de iodo em quantidades aleatórias pelo efeito da radiação sobre as soluções.

4.7.4 - Considerações sobre os espectros de absorção dos compostos de fórmula $NdX_3 \cdot yTMMA$

Foi feito um estudo comparativo sobre os espectros de absorção na região do visível dos compostos de adição de Nd^{3+} contendo o ligante TMMA. A finalidade deste estudo tem como base analisar algumas propriedades espectroscópicas dos diversos compostos, tentando agrupar algumas e procurando uma conclusão geral. Os compostos estudados apresentam as seguintes fórmulas: $NdX_3 \cdot yTMMA$, onde $X = Cl, NCS, ClO_4, NO_3$ e PF_6 , e $y = 2, 3, 4, 2$ e 4 , respectivamente.

Para cada composto registrou-se espectros em solução como também no estado sólido (temperatura ambiente e de N_2 líquido). Os espectros obtidos foram interpretados individualmente fornecendo dados e informações bastante úteis.

Os espectros dos compostos de $NdCl_3 \cdot 2TMMA$, $Nd(NCS)_3 \cdot 3TMMA$, $Nd(ClO_4)_3 \cdot 4TMMA$, $Nd(PF_6)_3 \cdot 4TMMA$ e $Nd(NO_3)_3 \cdot 2TMMA$ estão apresentados nas Figuras 4.8-4.12, respectivamente.

4.7.4.1 - Espectros dos compostos $NdX_3 \cdot yTMMA$ no estado sólido, à temperatura ambiente

Os coeficientes nefelauxéticos dos diversos compostos foram calculados e se acham na Tabela 4.11. Em todos os casos,

FIGURA 4.8 - Espectra de absorção na região do visível de $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{TMAA}$: (a) — sólido (temperatura ambiente); (b) ---- sólido (temperatura de N_2 líquido).

FIGURA 4.9 - Espectro de absorção na região do visível de $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{TMA}$: (a) ---- sólido (temperatura de N_2 líquido); (b) — sólido (temperatura ambiente); (c) -.-.- solução.

FIGURA 4.10 - Espectro de absorção na região do visível de $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$: (a) ---- sólido (temperatura de N_2 líquido); (b) — sólido (temperatura ambiente); (c) -.-.-.- solução.

FIGURA 4.11 - Espectro de absorção na região do visível de Nd(PF₆)₃.4TMMA: (a) ---- sólido (temperatura de N₂ líquido); (b) — sólido (temperatura ambiente); (c) solução.

FIGURA 4.12 - Espectro de absorção na região do visível de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TMAA}$: (a) ---- sólido (temperatura de N_2 líquido); (b) — sólido (temperatura ambiente); (c) -.-.- solução

TABELA 4.11 - Dados sobre a covalência da ligação metal-ligante dos compostos de adição de Nd^{3+} com a TMMA

Composto	Transição			Transição					δ
	$4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$	$\lambda(\text{nm})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	β	$4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}, 2G_{7/2}$	$\lambda(\text{nm})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	β	
$\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{TMMA}$	432,2	23137	0,9859	585,8	17069	0,9850	0,9854	0,085	1,48
$\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{TMMA}$	430,5	23228	0,9898	583,7	17131	0,9886	0,9892	0,073	1,09
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$	430,2	23245	0,9905	583,2	17145	0,9894	0,9899	0,071	1,02
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TMMA}$	429,2	23299	0,9928	582,0	17182	0,9915	0,9921	0,063	0,796
$\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{TMMA}$	429,5	23282	0,9921	581,4	17199	0,9925	0,9925	0,062	0,776
$\text{NdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	428,5	23337	0,9944	581,0	17212	0,9932	0,9938	0,056	0,624

as bandas hipersensitivas não podem ser distinguidas separadamente pois há interpenetração das mesmas. Portanto, para efeito de cálculo, considerou-se a transição composta $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$. Não foi possível observar todas as bandas correspondentes à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$. A medida do efeito nefelauxético foi feita do mesmo modo da descrita no item 4.7.2.1. Os valores obtidos de β estão agrupados na Tabela 4.11 e todos eles se aproximam da unidade, significando que a interação Ln^{3+} -ligante é essencialmente eletrostática.

Os parâmetros de covalência, $b^{1/2}$ e δ , foram fornecidos pelo uso das equações 4.4 e 4.5; na Tabela 4.11 estão contidos os respectivos valores. É notória a existência de uma interação com maior contribuição covalente, no caso do composto de $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{TMMA}$, onde aparece um valor para δ próximo a 1,5⁽⁸⁵⁾. Aliás, este resultado era esperado, pois o ânion cloreto, é dentre os outros, o que tem maior tendência coordenante. Para os demais compostos observa-se uma ligeira diminuição nos valores de δ , assim como $b^{1/2}$, conforme a ordem estabelecida na Tabela 4.11.

4.7.4.2 - Espectros dos compostos $\text{NdX}_3 \cdot y\text{TMMA}$, no estado sólido à temperatura de N_2 líquido

Em geral, os espectros obtidos à temperatura de N_2 líquido apresentam bandas com melhor resolução e com maior intensidade, tanto para as hipersensitivas como para as relativas à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$. A intensificação das bandas $^2P_{1/2}$, de energia em torno de 23.000 cm^{-1} , leva a admitir que esta seja

correspondente à uma transição do nível Stark de base.

Em todos os casos pode-se concluir que o íon Nd^{3+} não está envolvido em simetria cúbica, em virtude de aparecer sempre, na região das hipersensitivas, um número maior de bandas do que o indicado para esta simetria⁽¹⁰⁰⁾.

4.7.4.3 - Espectros dos compostos $\text{NdX}_3 \cdot y\text{TMMA}$, em solução

Foram obtidos os espectros dos compostos, em solução de nitrometano, na região correspondente às transições hipersensitivas (Figuras 4.3, 4.8-4.12). Não foi possível obter o espectro do composto $\text{NdCl}_3 \cdot 2\text{TMMA}$ devido a grande insolubilidade do mesmo em nitrometano.

Os espectros em solução são, de um modo geral, diferentes daqueles no estado sólido, quanto à forma, número e posição das bandas; isto evidencia que, em todos os casos, deve ocorrer uma perturbação no ambiente ao redor do íon Nd^{3+} . Entretanto, vale salientar que os espectros em solução dos compostos de $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$, $\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{TMMA}$ e $\text{NdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$ são idênticos; esta interessante observação mostra nitidamente que, o cátion, nesse caso, está coordenado apenas pelos ligantes orgânicos, confirmando as características não-coordenantes dos ânions e esclarecendo que os mesmos, não influenciam na microsimetria dos compostos. Por outro lado, os espectros no estado sólido, são diferentes entre si. Portanto, é plausível concluir que as próprias condições do estado físico (efeito do estado sólido) devem perturbar, de algum modo, a simetria de coordenação, apesar dos diferentes grupos aniônicos não estarem coordenados.

A intensidade de absorção das transições hipersensitivas foi determinada para os compostos de neodímio em questão . Esta medida, que é apresentada como força do oscilador, foi calculada segundo a expressão 4.1. Os valores obtidos se encontram na Tabela 4.12. Através dos dados pode-se demonstrar que a intensidade das transições hipersensitivas é dependente da habilidade coordenante do ânion⁽⁸¹⁾; as forças de oscilador correspondentes às transições hipersensitivas nos compostos $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{TMMA}$, $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TMMA}$, $\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{TMMA}$ e $\text{NdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$, respectivamente aumentam seguindo a ordem $\text{NO}_3 > \text{NCS} > \text{PF}_6 \approx \text{ClO}_4 \approx \text{I}$. A influência da basicidade dos ânions nesta série é bastante evidente. O comportamento semelhante dos compostos contendo os ânions hexafluorofosfato, perclorato e iodeto é demonstrado pelos valores comparáveis das forças do oscilador. Tal fato era previsto devido os espectros em solução serem exatamente iguais.

TABELA 4.12 - Forças do oscilador para o íon Nd^{3+} em soluções de nitrometano

Composto	Conc. $\text{M} \times 10^3$	n	$P \times 10^6$ *
			$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$
$\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{TMMA}$	22,11	1,3856	28,8
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$	25,31	1,3825	25,6
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TMMA}$	14,35	1,3838	32,5
$\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{TMMA}$	10,39	1,3816	26,8
$\text{NdI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	17,65	1,3868	24,9

* $\text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$

4.8 - Espectros de Emissão na Região do Visível

4.8.1 - Considerações gerais

Alguns íons lantanídeos tripositivos são capazes de emitir forte fluorescência quando excitados por luz ultra-violeta. A intensidade da fluorescência depende do arranjo do cátion e conseqüentemente da simetria. As transições eletrônicas 4f são as responsáveis por esta propriedade espectroscópica.

Nas espécies complexas, a radiação emitida pode originar-se; (a) do próprio ligante excitado, quando perturbado pelo cátion; (b) do cátion excitado, quando perturbado pelo ligante e (c) como uma conseqüência de uma transferência de energia intramolecular não radiante do ligante excitado para o cátion, seguida por emissão radiante do mesmo⁽⁹⁶⁾. Os lantanídeos, segundo WHAN e CROSBY⁽⁸⁰⁾, fluorescem conforme este último mecanismo.

Os espectros de fluorescência são bastante utilizados para obter informações sobre o número de coordenação, a natureza da ligação e a simetria em complexos lantanídicos⁽²²⁾.

Dentre os íons que emitem forte fluorescência na região do visível, o Tb^{3+} é o que apresenta maior intensidade. Entretanto, os complexos de Eu^{3+} são os que tem sido mais investigados para o estudo da estrutura. O Eu^{3+} apresenta valores baixos de J ($^5D_J \rightarrow ^7F_{J'}$, J = 0,1; J' = 0,1,2) para os níveis que envolvem as bandas mais fortes de emissão; assim, um pequeno nú

mero de linhas aparece nos espectros, facilitando sobremaneira a interpretação dos mesmos. Ainda, quando se estuda as transições que partem dos estados 5D_0 ($J=0$), a determinação da simetria ao redor do íon torna-se mais simples, pois estes não sofrem desdobramentos pelo campo ligante em componentes Stark⁽²²⁾.

As regras de seleção para as transições $f \rightarrow f$ foram mencionadas no Item 4.7.1. O número de transições permitidas por dipolos elétrico ($\Delta J \leq 6$) e por dipolo magnético ($\Delta J=0, \pm 1$) nas diversas simetrias para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J'}$ ($J'=0-4$) do Eu^{3+} se encontram nas Tabelas 4.13 e 4.14. É esperado que as transições $J=0 \rightarrow J=1$ tenham predominantemente caráter de dipolo magnético. Sabe-se que as transições permitidas por dipolo magnético são geralmente bem menos intensas do que as transições por dipolo elétrico; contudo, no caso do Eu^{3+} as transições $\Delta J=1$, $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ são relativamente intensas. Para as transições de dipolo elétrico $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, sendo $J = \text{Ímpar}$, as bandas aparecem normalmente fracas⁽²²⁾.

As correlações aproximadas entre as transições e os comprimentos de onda, num espectro de emissão de Eu^{3+} estão relacionadas na Tabela 4.15.

TABELA 4.13 - Desdobramentos dos níveis 7F_J e atividade ^a das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ para o íon Eu^{3+} em campos ligantes sem centros de simetria (22).

Simetria	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4
	r DE DM	r DE DM	r DE DM	r DE DM	r DE DM
O	$A_1 - -$	$T_1 \bullet \bullet$	$E - -$ $T_2 - -$	$A_2 - -$ $T_1 \bullet \bullet$ $T_2 - -$	$A_1 - -$ $E - -$ $T_1 \bullet \bullet$ $T_2 - -$
T_d	$A_1 - -$	$T_1 - -$	$E - -$ $T_2 \bullet \bullet$	$A_2 - -$ $T_1 - -$ $T_2 \bullet \bullet$	$A_1 - -$ $E - -$ $T_1 \bullet \bullet$ $T_2 - -$
D_4	$A_1 - -$	$A_2 \bullet \bullet$ $E \bullet \bullet$	$A_1 - -$ $B_1 - -$ $B_2 - -$ $E \bullet \bullet$	$A_2 \bullet \bullet$ $B_1 - -$ $B_2 - -$ $2E \bullet \bullet$	$2A_1 - -$ $A_2 \bullet \bullet$ $E - -$ $E_1 - -$ $2E \bullet \bullet$
D_3	$A_1 - -$	$A_2 \bullet \bullet$ $E \bullet \bullet$	$A_1 - -$ $2E \bullet \bullet$	$A_1 - -$ $2A_2 \bullet \bullet$ $2E \bullet \bullet$	$2A_1 - -$ $A_2 \bullet \bullet$ $3E \bullet \bullet$
D_{3h}	$A_1 - -$	$A_2 - -$ $E' - -$	$A_1 - -$ $A_2 - -$ $E' - -$ $E'' - -$	$A_2 - -$ $E' - -$ $A_1' - -$ $A_2' - -$ $E'' - -$	$A_1' - -$ $2E' - -$ $A_1 - -$ $A_2' - -$ $E'' - -$
D_{2d}	$A_1 - -$	$A_2 - -$ $E \bullet \bullet$	$A_1 - -$ $B_1 - -$ $B_2 - -$ $E \bullet \bullet$	$A_2 - -$ $B_1 - -$ $B_2 - -$ $2E \bullet \bullet$	$2A_1 - -$ $A_2 - -$ $B_1 - -$ $B_2 - -$ $2E \bullet \bullet$
D_2	$A - -$	$B_1 \bullet \bullet$ $B_2 \bullet \bullet$ $B_3 \bullet \bullet$	$2A - -$ $B_1 \bullet \bullet$ $B_2 \bullet \bullet$ $B_3 \bullet \bullet$	$A - -$ $2B_1 \bullet \bullet$ $2B_2 \bullet \bullet$ $2B_3 \bullet \bullet$	$3A - -$ $2B_1 \bullet \bullet$ $2B_2 \bullet \bullet$ $2B_3 \bullet \bullet$
C_{4v}	$A_1 \bullet \bullet$	$A_2 \bullet \bullet$ $E \bullet \bullet$	$A_1 \bullet \bullet$ $B_1 - -$ $B_2 - -$ $B \bullet \bullet$	$A_2 \bullet \bullet$ $B_1 - -$ $B_2 - -$ $2E \bullet \bullet$	$2A_1 \bullet \bullet$ $A_2 - -$ $B_1 - -$ $B_2 - -$ $2E' \bullet \bullet$
C_{3v}	$A_1 \bullet \bullet$	$A_2 \bullet \bullet$ $E \bullet \bullet$	$A_1 \bullet \bullet$ $2E \bullet \bullet$	$A_1 \bullet \bullet$ $2A_2 - -$ $2E \bullet \bullet$	$2A_1 \bullet \bullet$ $A_2 - -$ $3E \bullet \bullet$
C_{3h}	$A_1' \bullet \bullet$	$A' \bullet \bullet$ $E'' \bullet \bullet$	$A' \bullet \bullet$ $E' \bullet \bullet$ $E'' \bullet \bullet$	$A' \bullet \bullet$ $E' \bullet \bullet$ $2A_2' \bullet \bullet$ $E'' \bullet \bullet$	$A' \bullet \bullet$ $2E' \bullet \bullet$ $2A'' \bullet \bullet$ $E'' \bullet \bullet$
C_{2v}	$A_1 \bullet \bullet$	$A_2 \bullet \bullet$ $B_1 \bullet \bullet$ $B_2 \bullet \bullet$	$2A_1 \bullet \bullet$ $A_2 \bullet \bullet$ $B_1 \bullet \bullet$ $B_2 \bullet \bullet$	$A_1 \bullet \bullet$ $2A_2 \bullet \bullet$ $2B_1 \bullet \bullet$ $2B_2 \bullet \bullet$	$3A_1 \bullet \bullet$ $2A_2 \bullet \bullet$ $2B_1 \bullet \bullet$ $2B_2 \bullet \bullet$
C_4	$A \bullet \bullet$	$A \bullet \bullet$ $B \bullet \bullet$	$A \bullet \bullet$ $2B - -$ $B \bullet \bullet$	$A \bullet \bullet$ $2B - -$ $2E \bullet \bullet$	$3A \bullet \bullet$ $2B - -$ $2E \bullet \bullet$
C_3	$A \bullet \bullet$	$A \bullet \bullet$ $E \bullet \bullet$	$A \bullet \bullet$ $2E \bullet \bullet$	$3A \bullet \bullet$ $2E \bullet \bullet$	$3A \bullet \bullet$ $3E \bullet \bullet$
C_2	$A \bullet \bullet$	$A \bullet \bullet$ $2B \bullet \bullet$	$3A \bullet \bullet$ $2B \bullet \bullet$	$3A \bullet \bullet$ $4B \bullet \bullet$	$5A \bullet \bullet$ $4B \bullet \bullet$
C_1	$A' \bullet \bullet$	$A' \bullet \bullet$ $2A'' \bullet \bullet$	$3A' \bullet \bullet$ $2A'' \bullet \bullet$	$3A' \bullet \bullet$ $2A'' \bullet \bullet$	$5A' \bullet \bullet$ $4A'' \bullet \bullet$

a - Transições fortes de caráter dipolo magnético esperadas somente para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J=ímpar) é usualmente fraca para transições de caráter dipolo elétrico.

b - Abreviações e símbolos: r representação irreduzível, DE, transição permitida por dipolo elétrico, DM, transição permitida por dipolo magnético.

TABELA 4.14 - Desdobramentos dos níveis 7F_J e atividade das transições ${}^5D_o \rightarrow {}^7F_J$ para o Eu^{3+} em simetrias tetragonais^a (88).

Transições	Γ^b	C_4		S_4		Γ^b	C_{4v}		D_{2d}		D_4		Γ^b	C_{4h}		Γ^b	D_{4h}	
		MD	ED	MD	ED		MD	ED	MD	ED	MD	ED		MD	ED		MD	ED
${}^5D_o \rightarrow {}^7F_o$	A	+	+	+	-	A ₁	-	+	-	-	-	-	A _g	+	-	A _{1g}	-	-
${}^5D_o \rightarrow {}^7F_1$	E	+	+	+	+	E	+	+	+	+	+	+	E _g	+	-	E _g	+	-
	A	+	+	+	-	A ₂	+	-	+	-	+	+	A _g	+	-	A _{2g}	+	-
${}^5D_o \rightarrow {}^7F_2$	E	+	+	+	+	E	+	+	+	+	+	+	E _g	+	-	E _g	+	-
	B	-	-	-	+	B ₂	-	-	-	+	-	-	B _g	-	-	B _{2g}	-	-
	B	-	-	-	+	B ₁	-	-	-	-	-	-	B _g	-	-	B _{1g}	-	-
	A	+	+	+	-	A ₁	-	+	-	-	-	-	A _g	+	-	A _{1g}	-	-
${}^5D_o \rightarrow {}^7F_3$	2E	+	+	+	+	2E	+	+	+	+	+	+	2E _g	+	-	2E _g	+	-
	B	-	-	-	+	B ₂	-	-	-	+	-	-	B _g	-	-	B _{2g}	-	-
	B	-	-	-	+	B ₁	-	-	-	-	-	-	B _g	-	-	B _{1g}	-	-
	A	+	+	+	-	A ₂	+	-	+	-	+	+	A _g	+	-	A _{2g}	+	-
${}^5D_o \rightarrow {}^7F_4$	2E	+	+	+	+	2E	+	+	+	+	+	+	2E	+	-	2E	+	-
	B	-	-	-	+	B ₂	-	-	-	+	-	-	B _g	-	-	B _{2g}	-	-
	B	-	-	-	+	B ₁	-	-	-	-	-	-	B _g	-	-	B _{1g}	-	-
	A	+	+	+	-	A ₂	+	-	+	-	+	+	A _g	+	-	A _{2g}	+	-
	2A	+	+	+	-	2A ₁	-	+	-	-	-	-	2A _g	+	-	2A _{1g}	-	-

a. Esta Tabela foi organizada por A.B.Nascimento

b. Γ , representação irredutível

MD = transição permitida por dipolo magnético

ED = transição permitida por dipolo elétrico

TABELA 4.15 - Transições e correspondentes comprimentos de onda para o íon $\text{Eu}^{3+}(22,75)$.

Transição	Comprimento de onda (nm)
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	≈ 580
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$\approx 590 - 596$
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$\approx 610 - 620$
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	≈ 650
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	$\approx 687 - 703$

4.8.2 - Espectro de fluorescência do composto de fórmula $\text{EuI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$

Com a finalidade de obter informações sobre a simetria mais provável ao redor do íon metálico, registrou-se o espectro de fluorescência de composto de európio no estado sólido, o qual está apresentado na Figura 4.13.

A análise do espectro e uma comparação com os dados encontrados nas Tabelas 4.13 e 4.14 permite atribuir as transições correspondentes às várias bandas de emissão. Assim, nenhuma banda correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (580 nm) foi observada no espectro ou à rigor apenas uma pequena saliência aparece nesta região. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, assim como a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ mostram bandas com intensidades muito fracas. Aliás, é espera-

FIGURA 4.13 - Espectro de fluorescência de $\text{EuI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$

do bandas pouco intensas para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (Item 4.8.1).

O número de bandas das transições observadas no espectro é dado no quadro a seguir:

Transição	Nº de bandas
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	ausente
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	3
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	2 e 1 ombro
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	2 (?)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	4

Conforme BUTTER e SEIFERT⁽⁸⁾, as simetrias que se originam do antiprisma de Arquimedes e do dodecaedro referentes a quatro ligantes bidentados são D_{2d} , D_4 , C_4 , D_2 , C_2 , S_4 . Portanto, o Eu^{3+} no composto de fórmula $EuI_3 \cdot 4TMMA$, o qual possui número de coordenação oito (Item 4.6), deve ter provavelmente uma dessas simetrias.

Comparando o número de bandas observadas no espectro com as Tabelas 4.13 e 4.14 é possível fazer as seguintes considerações:

- Todas as simetrias possíveis que concordam para o número de coordenação oito com quatro ligantes bidentados, não possuem centro de inversão; a ausência deste elemento de

simetria é confirmada pelo fato da intensidade das bandas correspondentes à transição $^5D_0 \rightarrow ^2F_2$ ser bem maior em relação às bandas da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (65);

- b) O espectro não é compatível com uma simetria C_2 , C_4 ou S_4 pois não apresenta banda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (65);
- c) Na simetria D_4 são esperadas duas bandas para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ permitida por DE e DM ($A_1 \rightarrow A_2$ e $A_1 \rightarrow E$); para transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, apenas uma banda ($A_1 \rightarrow E$) que é permitida por DE e DM e nenhuma transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é permitida;
- d) Para a simetria D_2 , as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ devem apresentar tres bandas, permitida por DE e DM ($A \rightarrow B_1$; $A \rightarrow B_2$ e $A \rightarrow B_3$) e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ não é permitida;
- e) para a simetria D_{2d} , a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ pode apresentar duas bandas, uma permitida por DE e DM ($A_1 \rightarrow E$) e outra permitida por DM ($A_1 \rightarrow A_2$); para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ são esperadas duas bandas ($A_1 \rightarrow E$) por DE e DM e ($A_1 \rightarrow B_2$), por DE; a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ não é permitida.

Através destas constatações, pode-se sugerir que o Eu^{3+} está envolvido numa simetria próxima à D_{2d} . Existe uma boa concordância para tal, quando se supõe que: (a) na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, a espécie duplamente degenerada (E) está desdobrada em

duas bandas; (b) na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ocorre o mesmo, sendo atribuído como um desdobramento da espécie E, o ombro que aparece na banda mais intensa. É admitida uma simetria D_{2d} com uma leve distorção em consequência do aparecimento de uma pequena saliência na região de 580 nm.

A proposição de uma simetria tetragonal (D_{2d}) concorda com a discussão feita no Item 4.7.2.2, onde através dos resultados observados foi suposto que o composto $NdI_3 \cdot 4TMMA$ também pertence, analogamente, a uma simetria não cúbica.

A escolha do dodecaedro de faces triangulares como poliedro de coordenação, para a simetria D_{2d} , é bastante coerente, como foi visto no item 4.6 (Figura 4.2).

4.8.3 - Espectros de fluorescência dos compostos de fórmula $EuX_3 \cdot yTMMA$

Foi feito um estudo comparativo sobre espectroscopia de emissão na região do visível dos compostos de adição de Eu^{3+} contendo o ligante TMMA, com a intenção de observar o comportamento estrutural dos diversos compostos e tentar, por final, fazer uma analogia entre os resultados obtidos. Os compostos em questão, apresentam as seguintes fórmulas: $EuX_3 \cdot yTMMA$, onde $X = Cl, NCS, ClO_4, NO_3$ e $y = 2, 3, 4, 2$, respectivamente.

A seguir, serão dadas as tentativas de interpretação e as conclusões obtidas em cada caso.

4.8.3.1 - $\text{EuCl}_3 \cdot 2\text{TMMA}$

Na Figura 4.14 encontra-se o espectro deste composto, onde é possível observar o seguinte número de bandas para as correspondentes transições:

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	1
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	3
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	5

Conforme PORCHER e CARO⁽⁶⁵⁾, a presença da banda correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, implica em um dos seguintes grupos pontuais: C_n , C_s , $\text{C}_{n'v}$; onde $n = 1, 2, 3, 4, 6$ e $n' = 2, 3, 4, 6$.

Confrontando o número de bandas observadas no espectro com os dados da Tabela 4.13, as seguintes considerações deverão ser feitas em favor de uma simetria próxima para este composto de európio.

Em princípio, três simetrias são possíveis: C_s , C_2 e C_{2v} .

Para decidir qual a simetria provável, se faz necessário conhecer o número de coordenação do composto para poder assim encontrar a figura geométrica mais adequada. Sendo assim, o número de coordenação aparente mais provável para o composto $\text{EuCl}_3 \cdot 2\text{TMMA}$ é sete⁽²⁾. Portanto, de acordo com MOELLER⁽⁵⁵⁾, os poliedros mais comuns para este número de coordenação são: bipirâmide pentagonal (D_{5h}), octaedro monoencapuzado (C_{3v}) e prisma trigonal monoencapuzado (C_{2v}).

As simetrias C_s e C_2 podem ser abandonadas por exclu-

FIGURA 4.14 - Espectro de fluorescência de $\text{EuCl}_3 \cdot 2\text{TMMA}$

são, pois não pertencem a classe de poliedros que apresentam número de coordenação sete^(55,58).

Não existe a possibilidade de uma simetria do grupo D_{nh} , devido a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (65); consequentemente o grupo pontual D_{5h} pode ser eliminado.

O grupo pontual C_{3v} permite o aparecimento das seguintes bandas:

$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	1
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	2 (uma duplamente degenerada)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	3 (duas duplamente degeneradas)

Para se ter uma boa aproximação com relação as bandas observadas no espectro, é preciso supor que todas as bandas da espécie E estejam desdobradas, o que não parece ser verdadeiro.

Com base nestes fatos, a simetria que mais se aproxima para o Eu^{3+} no composto de $EuCl_3 \cdot 2TMMA$ é a C_{2v} , cujo grupo permite o aparecimento de bandas que concordam com as observadas no espectro em questão. Assim, o poliedro de coordenação mais provável é o prisma trigonal monoencapuzado (Figura 4.15).

FIGURA 4.15 - Prisma trigonal monoencapuzado com simetria C_{2v} - composto de fórmula $EuCl_3 \cdot 2TMMA$

4.8.3.2 - $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{TMMA}$

O espectro de fluorescência de tal composto, que se apresenta na Figura 4.16, indica a ausência da banda correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, a presença de duas bandas para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e três para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Nesta última transição há um desdobramento na banda de menor intensidade.

A comparação do número de bandas com as Tabelas 4.13 e 4.14 mostra que existem três possibilidades: D_3 , D_{3d} e D_{3h} .

Tanto a simetria D_3 como a D_{3d} permite duas bandas para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, sendo que uma contém a espécie E; para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ocorre o mesmo, exceto que as duas bandas, no caso, são relativas a espécie E.

O grupo pontual D_{3d} se caracteriza por possuir entre os elementos de simetria, o centro de inversão. Através da observação espectral, não é possível evidenciar a presença deste elemento. Então, a simetria D_{3d} pode ser excluída.

Por outro lado, a simetria D_3 por apresentar duas bandas do tipo $\text{A}_1 \rightarrow \text{E}$ na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, torna-se improvável quando da observação detalhada do espectro.

A simetria D_{3h} parece satisfazer as exigências espectrais; para tal são permitidas duas bandas na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ($\text{A}_1 \rightarrow \text{A}_2'$ e $\text{A}_1 \rightarrow \text{E}$), três bandas na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\text{A}_1 \rightarrow \text{A}_2'$, $\text{A}_1 \rightarrow \text{E}'$ e $\text{A}_1 \rightarrow \text{E}''$) e nenhuma banda na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$.

Portanto, dentre as simetrias possíveis, a D_{3h} é a escolhida.

FIGURA 4.16 - Espectro de fluorescência do composto de fórmula $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{TMMA}$

Sabendo-se que, para o composto $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{TMMA}$, o número de coordenação é oito⁽⁹⁷⁾, acredita-se que o Eu^{3+} no caso, deva estar envolvido dentro de um prisma trigonal biencapado (Figura 4.17)

FIGURA 4.17 - Prisma trigonal biencapado com simetria C_{3v} - composto de fórmula $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{TMMA}$

4.8.3.3 - $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$

O espectro, o qual está apresentado na Figura 4.18 mostra as seguintes bandas de emissão para este composto:

- na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, a presença de duas bandas sendo que uma delas se encontra desdobrada;
- na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, três bandas;
- na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ aparece inativa, porém, é constatado uma pequena saliência na região de 580 nm.

O número de coordenação dos compostos de $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$ é oito⁽⁸⁷⁾ e o cátion está envolvido por quatro ligantes biden-

FIGURA 4.18 - Espectro de fluorescência do composto de fórmula $\text{Eu}(\text{C10}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$

tados; segundo BUTTER e SEIFERT⁽⁸⁾, as simetrias possíveis, para este sistema são: C_4 , S_4 , C_{4v} , D_{2d} , D_4 , C_{4h} e D_{4h} .

A primeira vista, continuando com o mesmo raciocínio sistemático que vem sendo empregado, presume-se que a simetria mais provável para este composto seja a D_{2d} , cujas bandas permitidas foram mencionadas anteriormente. Entretanto, respeitando a particularidade encontrada na região de 580 nm, deve-se admitir a ocorrência de uma simetria D_{2d} distorcida ou então a existência de uma simetria S_4 . O grupo pontual S_4 permite além de duas e três bandas correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, respectivamente, admite ainda uma banda na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

A forma geométrica para o composto de $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$, deve ser dodecaedra. A Figura 4.19 mostra as simetrias prováveis para o Eu^{3+} .

FIGURA 4.19 - Simetrias prováveis: D_{2d} distorcida ou S_4 (arranjo do decaedra) - composto de fórmula $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$

4.8.3.4 - $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TMMA}$

O espectro representado na Figura 4.20 do composto de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TMMA}$ parece ser bastante semelhante ao espectro discutido anteriormente. A seguir, está apresentado o número de bandas encontrados para cada transição:

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	ausente
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	2
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	3

Ao supor um desdobramento do componente E, na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, o espectro torna-se compatível com uma simetria D_{2d} . Contudo, o aparecimento de uma ligeira saliência correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ leva a crer que tal simetria deva estar distorcida.

Apesar das evidências espectrais, a atribuição do grupo pontual nesse caso torna-se bastante problemática. Isto ocorre devido a falta de informações sobre a coordenação do grupo nitrato, o qual pode atuar tanto como ligante monodentado como bidentado.

Com os dados disponíveis não foi possível optar por uma simetria provável e nem definir uma figura geométrica adequada para o composto em estudo.

4.8.3.5 - Análise comparativa dos compostos de európio contendo TMMA

Com o propósito de comparar as propriedades estruturais entre os compostos de európio que contêm a TMMA, descri -

FIGURA 4.20 - Espectro de fluorescência do composto de fórmula $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TMMA}$

tros na literatura, reuniram-se as informações obtidas nos espectros de fluorescência dos mesmos. Tais dados estão descritos na Tabela 4.16.

TABELA 4.16 - Simetrias e geometrias prováveis para alguns compostos de adição de Eu^{3+} com a TMMA

Composto	Nº de coordenação aparente	Simetria	Geometria
$\text{EuCl}_3 \cdot 2\text{TMMA}$	7	C_{2v}	prisma trigonal mono-encapuzado
$\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{TMMA}$	8	D_{3h}	prisma trigonal bi-encapuzado
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$	8	D_{2d} distorcido ou S_4	dodecaedra1
$\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{TMMA}$	8	D_{2d}	dodecaedro
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TMMA}$	?	D_{2d} distorcido	?
$\text{EuI}_3 \cdot 4\text{TMMA}$	8	D_{2d}	dodecaedro

O composto de $\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{TMMA}$ foi sintetizado por VI - CENTINI e BECKER⁽⁸⁸⁾ e as informações sobre a simetria foram fornecidas pelos mesmos.

Os compostos de adição constituídos de ânions com características não-coordenantes, ou seja, hexafluorofosfato, perclorato e iodeto, apresentam espectros análogos mas não idênticos. Esta observação mostra a influência dos ânions sobre a simetria em torno do Eu^{3+} , no estado sólido. Apesar dos mesmos estarem fora da esfera de coordenação, devem causar uma certa perturbação no ambiente ao redor do cátion, alterando ligeira -

mente o aspecto geral dos espectros. O efeito do estado sólido ("empacotamento" cristalino) provavelmente é o responsável por este fato. As simetrias encontradas para tais compostos são as mesmas, porém são ligeiramente distorcidas.

5 - RESUMO - ABSTRACT

5.1 - Resumo

A reação entre a N,N,N',N'-tetrametilmalonamida e os iodetos de lantanídeos e ítrio em acetona conduziu à formação dos compostos de adição de fórmula geral $\text{LnI}_3 \cdot x\text{TMA}$ ($x = 5$, $\text{Ln} = \text{La, Ce}$; $x = 4$, $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Lu, Y}$).

Os produtos da reação são cristalinos e apresentam a coloração característica dos correspondentes íons lantanídeos, porém bem menos pronunciadas; não são, em geral, higroscópicos; são bastante solúveis em água, nitrometano e acetonitrila, menos solúveis em metanol e etanol, fracamente solúveis em nitrobenzeno, acetona e praticamente insolúveis em benzeno, tetracloreto de carbono e clorofórmio. Fundem com decomposição na faixa entre 200 e 250°C.

Os compostos obtidos foram caracterizados por análise elementar, espectros na região do infra-vermelho, difração de raios-X (método do pó), condutância molar. Foram obtidos espectros na região do visível dos compostos de neodímio, hólmio e érbio, em solução; o espectro do composto de neodímio foi também obtido no estado sólido em temperaturas diferentes. Foi registrado o espectro de fluorescência do composto de európio, no estado sólido, à temperatura do nitrogênio líquido.

Os espectros na região do infra-vermelho indicaram que a coordenação do ligante se efetua através dos átomos de oxigê-

nio da carbonila.

Os difratogramas de raios-X permitiram a identificação de quatro tipos de estruturas: o primeiro é constituído dos compostos de lantânio e cério; o segundo forma uma série isomorfa que se estende do composto de praseodímio ao do disprósio, o terceiro é constituído do composto de hólmio e o último tipo é formado pelos compostos de érbio a lutécio, incluindo ítrio.

Os valores obtidos para as medidas de condutância molar mostram que os compostos comportam-se como eletrólitos 1:3 em acetonitrila e nitrometano e como eletrólitos 1:2 em metanol.

Os espectros de absorção eletrônicos dos compostos de neodímio, hólmio e érbio em solução de acetonitrila, não são essencialmente modificados nas diferentes concentrações em que os mesmos foram registrados.

O estudo do espectro do composto de neodímio permitiu mostrar que a interação entre o ligante e o Nd^{3+} é essencialmente eletrostática. Os valores do parâmetro nefelauxético, β e do fator de covalência, $b^{1/2}$ e de SINHA, δ , indicaram este facto. A força do oscilador foi calculada em solução de nitrometano e comparada com os valores obtidos para outros compostos.

O espectro de fluorescência do composto de európio sugere simetria D_{2d} para o Eu^{3+} . Foi admitida esta mesma simetria para os compostos que apresentam estruturas cristalinas iguais.

Um estudo comparativo sobre espectroscopia de absorção e emissão na região do visível foi realizado utilizando-se compostos de adição contendo perclorato, hexafluorofosfato, nitrato, isotiocianato e cloreto de neodímio e európio com a N,N,N',N'-tetrametilmalonamida. Dados sobre os parâmetros nefelauxéticos, fatores de covalência e forças do oscilador foram de

terminados para cada composto de neodímio. As simetrias possíveis e os poliedros de coordenação para os compostos de európio foram sugeridos.

5.2 - Abstract

Addition compounds of formula $\text{LnI}_3 \cdot x\text{TMMA}$ ($x = 5$ for $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ and $x = 4$ for $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Lu}, \text{Y}$) were prepared by reaction of N,N,N',N'-tetramethylmalonamide (TMMA) and lanthanide iodides in acetone.

The crystalline adducts present the same, but fainter colors of the corresponding lanthanide ions; they are in general practically not hygroscopic and melt with decomposition between 200-250°C. They are soluble in water, nitromethane, acetonitrile, slightly soluble in methanol, ethanol, nitrobenzene, acetone, and practically insoluble in benzene, carbon tetrachloride and chloroform.

The compounds were characterized by elemental analysis, infrared spectra, X-ray powder patterns, electrolytic molar conductance, visible spectra of neodymium, holmium and erbium in acetonitrile, absorption spectrum of the solid neodymium compound at different temperatures and emission spectrum of the solid europium compound at liquid nitrogen temperature.

Infrared spectra indicate that coordination of the ligand occurs through the carbonyl oxygens.

X-ray patterns show four types of structures: the first contains the lanthanum and cerium compounds; the second

the adducts for praseodymium to dysprosium, the third the holmium compound and the fourth type the adducts from erbium to lutetium and yttrium.

Conductance data indicate a behaviour of 1:3 electrolytes in acetonitrile and nitromethane, and 1:2 electrolytes in methanol.

The visible spectra of neodymium, holmium and erbium adducts in acetonitrile are not essentially modified at different concentrations.

The nephelauxetic parameter, β , the covalency factor, $b^{1/2}$, and the SINHA's parameter, δ , were determined from the neodymium spectrum. The values obtained show that the interaction between Nd^{3+} and the ligand is essentially electrostatic. The oscillator strength was calculated from the neodymium spectrum in nitromethane solution and the value was compared with those obtained for other neodymium adducts.

The number of bands and shape of the emission spectrum of the europium compound may suggest the D_{2d} symmetry for the adducts of the same isomorphous series.

A comparative study concerning absorption and emission spectra of the perchlorate, hexafluorophosphate, nitrate, isothiocyanate and chloride neodymium and europium adducts with TMA was realized. The parameters, β , $b^{1/2}$ and δ and the oscillator strengths, P , were determined for the neodymium adducts. The emission spectra of the corresponding europium compounds were also determined. Suggestions concerning symmetry and geometry of the adducts are given.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ALIKBEROVA, L. Yu; ZAITSEVA, M.G.; YASTREBOVA, L.F. e STEPIN, B.D. - "The products of the reaction of certain lanthanide iodides with urea and iodine in aqueous solution" Zh.Neorg.Khim., 20:264-6, 1975.
- 2 - AL-KARAGHOULI, A.R. e WOOD, J.S. - "The stereochemistry of decacoordination. The molecular structure of bis (bipyridyl) lanthanum nitrate". J.Am.Chem.Soc., 90:6548-9, 1968.
- 3 - AVRAM, M. e MATEEXU, Gh. D. - Infrared spectroscopy, N.Y. , Wiley-Interscience, 1966.
- 4 - BEINEKE, T.A. e DELGANDIO, J. - "The crystal structure of ceric ammonium nitrate". Inorg.Chem., 7:715-21, 1968.
- 5 - BELLAMY, L.J. - The infrared spectra of complex molecules . 3a. ed., London, Chapman and Hall, 1975.
- 6 - BREDERECK, H. e BREDERECK, K. - "Säureamide-reaktionem XXVII Umsetzungen mit Säureamide-Phosphoroxychloride - Addukten und Amidchloriden". Chem.Ber., 94:2278-95, 1961.
- 7 - BUTTER, E. e SEIFERT, W. - "Relations between luminescence spectrum and structure of rare-earth complexes. I. Quadratic antiprismatically coordinated pyridine-N-oxide complexes of europium II". Z.Anorg.allg.Chem., 368:133-43, 1969.
- 8 - BUTTER, E. e SEIFERT, W. - "Zur Existenz unterschiedlicher Polyedertypen bei Alkali tetrakis (dibenzoylmethanato) europat (III) - Komplexen", Z.Anorg.allg.Chem., 384:67-80, 1971.

- 9 - CARNALL, W.T.; FIELDS, P.R. e WYBOURNE, B.G. - "Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} ". J. Chem. Phys., 42:3797-806, 1965.
- 10 - CARO, P. e DEROUET, J. - "La configuration $4f^3$ dy nẽodyme en phase solide: influence de la structure et de la liaison chimique". Bull. Soc. Chim. Fr., 1:46-54, 1972.
- 11 - CARO, P. e DEROUET, J. - "Relations entre les spectres d'absorption optique et de fluorescence et la structure de divers composẽs des terres rares". Seminares de Chimie de l'etat solide, 4:97-114, 1971.
- 12 - CARTER, R.L. - Vibrational selection rules in solids. J. Chem. Ed., 48:297-302, 1971.
- 13 - CARVALHO, L.R.F. - "Compostos de adiãõ entre hexafluoro - fosfatos de Ítrio e lantanídeos (III) e a N,N,-dimetil-acetamidia (DMA)". São Paulo, 1976 (Dissertação de Mestrado, Inst. de Química, Univ. São Paulo, mimeografada).
- 14 - CASPERS, H.H.; RAST, H.E. e BUCHANAN, R.A. - "Intermediate coupling energy levels for Nd^{3+} ($4f^3$) in LaF_3 ". J. Chem. Phys., 42:3214-7, 1965.
- 15 - CHOPPIN, G.R.; HENRIE, D.E. e BUIJS, K. - "Environmental effects on f-f- transitions - I. neodymium (III)". Inorg. Chem., 5:1743-8, 1966.
- 16 - COTTON, F.A. - Chemical Application of Group Theory, 2a.ed., N.Y., Wiley-Interscience, 1971.
- 17 - COTTON, F.A. - Advanced inorganic chemistry, 3a. ed., N.Y., Wiley-Interscience, 1972.
- 18 - COTTON, F.A.; BARNES, R.D. e BANNISTER, E. - "The effect of complex - formation by phosphine oxides on their P-O stretching frequencies". J. Chem. Soc., 2199-203, 1960.

- 19 - De GIOVANI, W.F. - "Compostos de adição entre tetrahaletos de telúrio e N,N,N',N'-tetrametilmalonamida e N,N,N',N'-tetrametiluréia". São Paulo, 1974 (Dissertação de Mestrado, Inst. de Química, Univ.São Paulo, mimeografada).
- 20 - FERRARO, J.R. - Low-frequency vibrations of inorganic and coordination compounds. N.Y., Plenum Press, 1971.
- 21 - FLETT, M. St. C. - "Intensities of some group characteristic infra-red bands". Spectrochim.Acta, 18:1537-56, 1962.
- 22 - FORSBERG, J.H. - "Complexes of lanthanide (III) ions with nitrogen donor ligands". Coord.Chem.Rev., 10:195-226 , 1973.
- 23 - GEARY, W.J. - "The use of conductivity measurements in inorganic solvents for the characterization of coordination compounds". Coord.Chem.Rev., 7:81-122, 1971.
- 24 - GERLOCH, M. e MACKEY, D.J. - "Single - crystal magnetic properties of lanthanide complexes II, Tri-iodo hexakis (antipyrine) cerium". J.Chem.Soc., A:3040-50, 1970.
- 25 - GERLOCH, M. e MACKEY, D.J. - "Single-crystal magnetic properties of lanthanide complexes I. Tri-iodo hexakis (antipyrine) ytterbium". J.Chem.Soc. A:3030-40,1970.
- 26 - GERLOCH, M. e MACKEY, D.J. - "Single - crystal magnetic properties of lanthanide complexes III. Tri-iodo hexakis (antipyrine) terbium (III)". J.Chem.Soc. A:2065-12, 1971.
- 27 - GERLOCH, M. e MACKEY, D.J. - "Single - crystal magnetic properties of lanthanide complexes V. Hexakis (antipyrine) erbium III tri-iodide". J.Chem.Soc. A :3372-7 , 1971.
- 28 - GERLOCH, M. e MACKEY, D.J. - "Single - crystal magnetic properties of lanthanide complexes VI. Hexakis (antipyrine) thulium III tri-iodide". J.Chem.Soc. Dalton Trans. :37-42, 1972.

- 29 - GERLOCH, M. e MACKEY, D.J. - "Single - crystal magnetic properties of lanthanide complexes X. Hexakis (antipyrine) holmium (III) triiodide . J.Chem.Soc., Dalton Trans.:1555-9, 1972.
- 30 - GRUEN, D.M. e DEKOCK, C.W. - "Absorption spectra of gaseous NdBr_3 and NdI_3 ". J.Chem.Phys., 45:455-60, 1966.
- 31 - HENRIE, D.E. e CHOPPIN, G.R. - "Environmental effects on f-f transitions. II. Hypersensitivity in some complexes of trivalents neodymium". J.Chem.Phys., 49:477-81, 1968.
- 32 - HENRIE, D.E.; FELLOWS, R.L. e CHOPPIN, G.R. - "Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes", Coord.Chem.Rev., 18:199-224, 1976.
- 33 - HORWITZ, W.; CHICHILO, P.; CLIFFORD, P.A. e REYNOLDS, H. - Official methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists. 10a. Ed., Washington, 744, 1965.
- 34 - ISUYAMA, R.; OLIVEIRA, W. e VICENTINI, G. - "Lanthanide hexafluorophosphate adducts of N,N,N',N'-tetramethyladipamide (TMAA)". J.Inorg.Nucl.Chem., (no prelo).
- 35 - JØRGENSEN, C.K. - "The nephelauxetic series". Prog.Inorg. Chem., 4:73-124, 1962.
- 36 - JØRGENSEN, C.K. e JUDD, B.R. - "Hypersensitive pseudodipole transitions in lanthanides". Mol.Phys., 8:281-90, 1964.
- 37 - JUDD, B.R. - "Optical absorption intensities of rare-earth ions". Phys.Rev., 127:750-61, 1962.
- 38 - JUDD, B.R. - "Hypersensitive transition in rare-earth ions". J.Chem.Phys., 44:839-40, 1966.
- 39 - KALMYKOVA, I.S.; MEZENTSEVA, U.F. e KRISTALEV, P.V. - "Complexing of rare earth elements with diantipyrinilmethanes". Zh.Neorg.Khim., 20:901-3, 1975.

- 40 - KARRAKER, D.G. - "Hypersensitive transitions of six, seven and light-coordinate neodymium, holmium and erbium chelates". Inorg.Chem., 6:1863-8, 1967.
- 41 - KARRAKER, D.G. - "The hypersensitive transitions of hydrated Nd^{3+} , Ho^{3+} and Er^{3+} ions". Inorg.Chem., 7:437-9, 1968.
- 42 - KARRAKER, D.G. - "Coordination of trivalente lanthanide ions" J.Chem.Ed., 47:424-30, 1970.
- 43 - KARRAKER, D.G. - "Spectral studies on the Nd^{3+} and Er^{3+} chelates of heptafluorodimethyloctadione". J.Inorg.Nucl.Chem., 33:3713-8, 1971.
- 44 - KOPPIKAR, D.K. e SOUNDARARAJAN, S. - "Dimethyl and diphenyl sulphoxide complexes of rare-earth iodides". J.Inorg.Nucl.Chem., 38:174-6, 1976.
- 45 - KOPPIKAR, D.K. e SOUNDARARAJAN, S. - "Complexes of La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y, Er, Yb iodides with dimethyl acetamide". Indian J.Chem., Sect. A, 15 A(9) 835-6, 1977; Apud: Chem.Abst., 88:82949v (1978).
- 46 - KRISHNAMURTHY, S.S. e SOUNDARARAJAN, S. - "Dimethyl and diphenyl formamide complexes of lanthanide perchlorates". Can.J.Chem., 47:995-9, 1969.
- 47 - LETAW, Jr. H. e GROPP, A.H. - "A study of the infrared spectrum of the amide group". J.Chem.Phys., 21:1621-7, 1953.
- 48 - LEVER, A.B.P. - Inorganic electronic spectroscopy, Amsterdam, Elsevier, 1968.
- 49 - LIMA, W.N. - Compostos de adição entre nitratos de Ítrio (III) e a N,N,N',N'-tetrametiladipamida (TMAA). São Paulo, 1974 (Tese de Doutorado, Inst. de Química, Univ. São Paulo, mimeografada).

- 50 - LYLE, S.J. e RAHMAN, Md.M. - "Complexometric titration of yttrium and lanthanons - I". Talanta, 10:1177-82, 1963.
- 51 - McCRAKEN, D.D. e DORN, W.S. - Numerical methods and Fortran Programming. N.Y., Wiley Int.Ed., 1966.
- 52 - MARSH, J.K. - "The purification of lutecium by fractionation of hexaantipyrinelutecium Iodide". J.Chem.Soc.:577, 1950.
- 53 - MARSH, J.K. - "Lantanon purifications by the use of hexa-antypirine lanthanon Iodides". J.Chem.Soc.:1337, 1951.
- 54 - MASON, S.F.; PEACOCK, R.D. e STEWART, B. - "Dynamic coupling contributions to the intensity of hypersensitive lanthanide transitions". Chem.Phys.Let., 29:149-53, 1975.
- 55 - MOELLER, T. - M.T.P. International review of science: Lanthanides and actinides. Baltimore, K.W. Bagnall, 281, 1972.
- 56 - MOELLER, T. e GALASYN, V. - "Observations on the rare-earths -LXXI. Chemical and electrochemical studies of iodide systems in anhydrous N,N'-dimethylformamide". J.Inorg.Nucl.Chem., 12:259-65, 1960.
- 57 - MOELLER, T. e VICENTINI, G. - "Observations on the rare earths - LXXVII. Anhydrous N,N-dimethylacetamide adducts of the tri-positive perchlorates". J.Inorg.Nucl.Chem., 27:1477-82, 1965.
- 58 - MUETTERTIES, E.L. e WRIGHT, C.M. - "Molecular Polyedra of high-co-ordination number". Quart.Rev.Chem.Soc., 21: 109-94, 1967.
- 59 - OFELT, G.S. - "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions". J.Chem.Phys., 37:511-20, 1962.
- 60 - PARRISH, W. e MACK, M. - Data for X-ray analysis: charts for solution of Bragg's equation. Irvington - on Hudson, N.Y., Philips Laboratories, 1963.

- 61 - PASTOREK, R. - "Coordination compounds of cerium III salts with 2-2'-bipyridyl-N,N-dioxide". Collect Czech.Chem. Commun., 41:3256-62, 1976; Apud Chem.Abst., 86:83040 n, (1977).
- 62 - PASTOREK, R. - "Complexes of lanthanum with 2,2'-bipyridin-N,N'-dioxide". Monatsh.Chem., 108:743-9, 1977.
- 63 - PEACOCK, R.D. - "The intensities of lanthanide of f-f transitions". Structure and Bonding, 22:83-122, 1975.
- 64 - PERRIER, M. e VICENTINI, G. - "N,N,N',N'-tetramethylurea (TMU) adducts of the lanthanide isothiocyanates". J. Inorg.Nucl.Chem., 35:555-9, 1973.
- 65 - PORCHER, P. e CARO, P. - "Etude en phase solide du chelate de dipivalmethane d'Europium". Seminaires de Chimie de l'etat solide, 5:141-63, 1972.
- 66 - RAHA, C. - "Di-ter-butyl malonate (malonic acid, di-ter-butyl ester)". Org.Synthesis, 33:20-2, 1953.
- 67 - RAMAKRISHNAN, L. e SOUNDARARAJAN, S. - "Pyridine-1-oxide complexes of lanthanide iodides". Monatsh.Chem., 106:625-32, 1975.
- 68 - RAMAKRISHNAN, L. e SOUNDARARAJAN, S. - "Complexes of lanthanide iodides with 3-methylpyridine-1-oxide". Can.J.Chem., 54:3169-74, 1976.
- 69 - RAMAKRISHNAN, L. e SOUNDARARAJAN, S. - "Complexes of lanthanide iodides with 4-methylpyridine-1-oxide and 2-methylpyridine-1-oxide". Proc.Indian Acad.Sci., Sect A 86 A : 59-64, 1977; Apud Chem.Abst., 87:145072f (1977).
- 70 - RAMAKRISHNAN, L. e SOUNDARARAJAN, S. - "Komplexe von 2,6-dimethylpyridin-1-oxide mit lanthanidjodiden". Monatsh.Chem., 108:225-31, 1977.

- 71 - RAMAKRISHNAN, L. e SOUNDARARAJAN, S. - "Quinoline-1-oxide complexes of lanthanide iodides". Rev.Roum.Chim., 22 : 395-9, 1977.

- 72 - RANDALL, H.M. e FOWLER, R.G. - Infrared determination of organic structures, N.Y., D.Van Nostrand Company Inc. , 1949.

- 73 - RAO, C.N.R. - Chemical application of infrared spectroscopy, 2a. Ed., N.Y., Academic Press Inc., 1967.

- 74 - RICHARDS, R.E. e THOMPSON, H.W. - "Spectroscopic studies of the amide linkage." J.Chem.Soc.:1248-60, 1947.

- 75 - ROSE, N.J. e ABRAMSON, E. - "Evidence for a trivalente europium complex with D_{4d} symmetry". J.Chem.Phys., 42:1849-50, 1965.

- 76 - RYABCHIKOV, D.I. e TEREENT'EVA, E.A. - "Complex formation of rare-earth elements". Izvest.Akad.Nauk. SSSR, ot del. Khim. Nauk.:44-5, 1949; apud Chem.Abst.: 43,4969 (1949).

- 77 - SCHAFER, M. e CURRAN, C. - "Infrared spectra of complexes of metal halides with tetramethylurea and tetramethyl - thiourea". Inorg.Chem., 5:265-8, 1969.

- 78 - SCHMULBACH, C.D. e DRAGO, R.S. - "Molecular addition compounds of iodine. III. An infrared investigation of the interaction between dimethylacetamide and iodine." J.Am.Chem.Soc., 82:4484-7, 1960.

- 79 - SHEVCHENKO, T.M.; PAVLENKO, E.S. e SEREBRENNIKOV, U.V. - "Compounds of rare-earth iodides with o-hydroxy quinoline-N-oxide". Tr.Tomsk.Gos.Univ., 249:124-9, 1973; apud Chem.Abst., 82:79809v (1975).

- 80 - SHEVCHENKO, T.M.; PAVLENKO, E.S. e SEREBRENNIKOV, U.V. - "Compounds of 8-hydroxyquinoline-N-oxide with rare-earth elements". Zh.Obshch.Khim., 45:2263-8, 1975; apud Chem. Abst., 84:53320v (1976).

- 81 - SEMINARA, A.; MUSUMECI, A. e CHISANI, A. - "Uranyl and lanthanide complexes with ureas". J.Inorg.Nucl.Chem. , 40:269-74, 1978.

- 82 - SERRA, O.A. - Algumas informações estruturais de compostos de Eu^{3+} através do estudo do espectro de fluorescência. São Paulo, 1976. (Tese de Docência-Livre, Inst.de Química, Univ.São Paulo, mimeografada).

- 83 - SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, C.G. e MORRIL, T.C. - Spectrometric identification of organic compounds, 3a. Ed., N.Y., John Wiley e Sons.Inc., 1974.

- 84 - SINHA, S.P. - Complexes of the rare-earths. N.Y., Pergamon Press, 1966.

- 85 - SINHA, S.P. - "Spectroscopic investigation of some neodymium complexes". Spectrochim.Acta, 22:57-62, 1966.

- 86 - VICENTINI, G. - Compostos de adição entre nitratos e percloratos dos elementos lantanídeos e o N,N,N',N'-tetrametilmalonamida. São Paulo, 1971. (Tese de Docência-Livre, Inst.de Química, Univ. São Paulo, mimeografada).

- 87 - VICENTINI, G. - Adducts between some lanthanide nitrates and perchlorates and N,N,N',N'-tetramethylmalonamide (TMMA). J.Inorg.Nucl.Chem., 34:669-72, 1972.

- 88 - VICENTINI, G. e BECKER, R.W. - "Adducts of lanthanide hexafluorophosphates and N,N,N',N'-tetramethylmalonamide (TMMA)". Rare-earths in modern science and Technology , N.Y., Plenum Press, 141-8, 1978.

- 89 - VICENTINI, G. e CARVALHO Filho, E. - "N,N-Dimethylacetamide adducts of the lanthanides nitrates". J.Inorg.Nucl.Chem., 28:2987-92, 1966.

- 90 - VICENTINI, G. e CARVALHO, L.R.F. de - "N,N-Dimethylacetamide (DMA) adducts of lanthanide hexafluorophosphates". J. Inorg.Nucl.Chem., 39:546-8, 1977.

- 91 - VICENTINI, G. e CARVALHO, L.R.F. de - "Adducts of lanthanide iodides and N,N,N',N'-tetramethylmalonamide (TMMA)" . J.Inorg.Nucl.Chem., (no prelo).
- 92 - VICENTINI, G. e ISUYAMA, R. - "N,N,N',N'-Tetramethyladipamide (TMAA) adducts of lanthanide perchlorates". J. Inorg.Nucl.Chem., 37:1810-2, 1975.
- 93 - VICENTINI, G. e NAJJAR, R. - "N,N-Dimethylacetamide adducts of the lanthanide chlorides". J.Inorg.Nucl.Chem., 30: 2771-8, 1968.
- 94 - VICENTINI, G. e NOBRE, F.G. - Compostos de adição entre isotiocianatos de lantanídeos (III) e a N,N,N',N'-tetrametiladipamida (TMAA). Comunicação particular.
- 95 - VICENTINI, G. e PERRIER, M. - "N,N,N',N'-Tetramethylmalonamide adducts of some lanthanide nitrates and perchlorates". Inorg.Nucl.Chem.Lett., 5:957-62, 1969.
- 96 - VICENTINI, G.; PERRIER, M.; COUTINHO, J.M.V. e VALARELLI, J.V. - "Hydrated lanthanide thiocyanates". An.Acad.brasil.Ciênc., 30:123-30, 1964.
- 97 - VICENTINI, G.; PERRIER, M.; ZINNER, L.B. e AMIN, M.I. - "N,N,N',N'- Tetramethylmalonamide (TMMA) adducts of lanthanide chlorides and isothiocyanates." J.Inorg.Nucl.Chem., 36:771-6, 1974.
- 98 - VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. e CARVALHO, L.R.F. de - "Cyclic sulfoxides as ligands. X. Hexafluorophosphate adducts of tetramethylenesulphoxide (TMSO)." J.Inorg.Nucl.Chem., 37:607-9, 1975.
- 99 - VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. e SHIMIZU, Y. - "Pyrazine-N-oxide (pyz NO) adducts of some hydrated lanthanide iodides." An.Acad.brasil.Ciênc., (no prelo).

- 100 - VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. e ZINNER, K. - "Cyclic sulphoxide as ligands (19)-Adducts of lanthanide iodides and thioxane-oxide (TSO)". J.Inorg.Nucl.Chem., 40;690-3 , 1978.
- 101 - VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. e ZINNER, K. - "N,N-Dimethylacetamide (DMA) adducts of hydrated lanthanide iodides". Rev.Latino Am. Quim. (no prelo).
- 102 - WYBOURNE, B.G. - "Analysis of the solid-state spectra of trivalent neodymium and erbium". J.Chem.Phys., 32:639-42, 1960.
- 103 - ZINNER, L.B. e VICENTINI, G. - "Cyclic sulfoxides as ligands. 18. Hydrated lanthanide iodide adducts of tetramethylene sulfoxide (TMSO)". J.Inorg.Nucl.Chem., 39: 2288-9, 1977.
- 104 - ZINNER, L.B. e VICENTINI, G. - "Adducts of lanthanide iodides and tetramethylene sulfoxide (TMSO)". Rare-earths in modern science and Technology , N.Y., Plenum Press, 155-60, 1978.
- 105 - ZINNER, L.B.; VICENTINI, G. e NASCIMENTO, A.B. - "Lanthanide iodide adducts of isoniazide (INH)". Rev.Latino Am.Quim., (no prelo).
- 106 - ZINNER, L.B.; VICENTINI, G. e PRADO, J.C. - "Lanthanide iodide adducts of 2,5-piperazinedione (pdo)". An.Acad. Bras.Ciênc., (no prelo).