UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE LANTANÍDEOS (III):
INVESTIGAÇÃO DOS ADUTOS 1:1 ENTRE OS TRISCICLOPENTADIENILOS DE
LANTANÍDEOS E A BASE DE LEWIS HEXAMETILFOSFORAMIDA
E DOS COMPOSTOS DE ITÉRBIO MISTOS COM OS ÂNIONS
CICLOPENTADIENETO E METANOSSULFONATO.**

Eliana Maria Aricó
Tese de Doutorado

Orientadores:

Profa. Dra. Léa Barbieri Zinner
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Basil Kanellakopulos
Universidade Heidelberg
(Alemanha)

São Paulo

1994

"COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE LANTANÍDEOS (III):
INVESTIGAÇÃO DOS ADUTOS 1:1 ENTRE OS TRISCICLOPENTADIENILOS DE
LANTANÍDEOS E A BASE DE LEWIS HEXAMETILFOSFORAMIDA E DOS
COMPOSTOS DE ITÉRBIO MISTO COM OS ÂNIONS CICLOPENTADIENILO E
METANOSSULFONATO"

ELIANA MARIA ARICÓ

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

Aprovada por:

Prof. Dra. Léa Barbieri Zinner
(Orientadora e Presidenta)

Prof. Dr. Omar A.M.A. El Seoud
IQ-USP

Prof. Dr. Douglas Wagner Franco
IQSC - USP

Prof. Dra. Maria Domingues Vargas
IQ-UNICAMP

Prof. Dra. Elizabeth Jorge Pessine
IPEN

SÃO PAULO
08 DE DEZEMBRO DE 1994

Aos meus pais, Caetano Aricó e Amélia Aricó.
As minhas irmãs, Sandra R. A. Hausch e
Roseli A. Aricó.
A Joel Grinkraut, meu marido.

RESUMO

Investigou-se compostos organolantanídicos através da síntese e caracterização de adutos dos trisciclopentadienilos de lantanídeos trivalentes, com a base de Lewis hexametilfosforamida, $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ e também dos compostos de itérbio trivalente, com os ânions ciclopentadieneto e metanossulfonato, $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ e $[\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2]$.

Para a obtenção dos trisciclopentadienilos de lantanídeos empregou-se uma nova rota de síntese, a partir da reação entre o ciclopentadieneto de potássio e metanossulfonatos de lantanídeos anidros, na relação molar 3:1.

Os metanossulfonatos de lantanídeos foram previamente caracterizados por espectroscopia de absorção nas regiões do infravermelho e infravermelho distante, análise termogravimétrica e determinação de estrutura cristalina por método de difração de raios-X em monocristal.

Os compostos de itérbio com os ânions ciclopentadieneto e metanossulfonato foram investigados através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção eletrônica, em estado sólido e em solução, e também por medidas de susceptibilidade magnética a várias temperaturas.

A estrutura cristalina do composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ foi elucidada através de método de difração de raios-X em monocristal. Cada íon itérbio encontra-se coordenado a dois anéis ciclopentadienilo η^5 e a dois átomos de oxigênio dos ânions metanossulfonato, que atuam como ponte entre os dois centros metálicos, formando a estrutura dimérica. A geometria ao redor do íon itérbio pode ser descrita como tetraédrica distorcida com o centro de cada anel ciclopentadienilo e cada átomo de oxigênio, constituindo os vértices do tetraédro. O sistema de cristalização do composto é monoclinico, pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$ ($N^\circ 14$), com duas unidades diméricas por célula elementar.

Os adutos dos trisciclopentadienilos de lantanídeos e a base de Lewis hexametilfosforamida $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ (para $\text{Ln} = \text{La}$ até Lu) foram caracterizados por espectroscopia de absorção nas regiões do infravermelho e infravermelho distante, espectroscopia de absorção eletrônica (transições f-f e bandas de transferência de carga ligante-metal), determinação de ponto de fusão, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons em solução e por medidas de

susceptibilidade magnética a várias temperaturas. Cada centro metálico encontra-se coordenado a três ânions ciclopentadieneto η^5 e ao átomo de oxigênio do ligante hexametilfosforamida. O caráter das ligações metal-ligante é iônico com alguma contribuição covalente advinda, preponderantemente, da interação dos íons lantanídeos com os ânions ciclopentadienetos.

ABSTRACT

The investigation of organolanthanide compounds was carried out through the synthesis and characterization of adducts from lanthanide triscyclopentadienides with the Lewis base hexametilfosforamide and also ytterbium compounds with the anions cyclopentadienide and methanesulfonate, $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ and $[\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2]$.

A new synthetic route involving the reaction of potassium cyclopentadienide with lanthanide methanesulfonate, under a 3:1 molar relation, was employed for the preparation of the lanthanide triscyclopentadienides.

The lanthanide methanesulfonates were previously characterized by their infrared and far infrared spectra, thermoanalysis and molecular structure determinations by single crystal X-ray diffraction method.

The compounds of ytterbium with the anions cyclopentadienide and methanesulfonate were investigated through infrared absorption spectroscopy, electronic absorption spectroscopy, in solution and in the solid state, and by magnetic susceptibility measurements under a large temperature range.

The crystal structure of the dicyclopentadienidemethanesulfonate ytterbium (III) was elucidated by X-ray single crystal diffraction analysis. Each ytterbium ion is coordinated to two η^5 bound cyclopentadienide rings and to two oxygen atoms from the methanesulfonate anions. The methanesulfonate anion bridges the two metallic centers, building a dimeric structure. The geometry around the ytterbium ion can be described as a distorted tetrahedral, with the centers of the two cyclopentadienide rings and the two oxygen atoms forming the apices of the tetrahedron. The crystalline system is monoclinic, space group $\text{P}2_1/\text{c}$ ($\text{N}^\circ 14$), with four dimeric units per unit cell.

The lanthanide triscyclopentadienide adducts with the Lewis base hexametilfosforamide, $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$, (with $\text{Ln} = \text{La}$ to Lu), were characterized by infrared and far infrared absorption spectra, electronic absorption spectra (f-f transition and ligand to metal charge transfer bands), melting point, ^1H -NMR spectroscopy in solution and magnetic susceptibility measurements at

several temperatures. Each metallic center coordinated to three η^5 bound cyclopentadienide rings and to the oxygen atom from the hexametilfosforamide ligand. The character of the metal-ligand bonds is electrostatic with a covalent contribution, predominantly due to the interactions between the lanthanide ions and the cyclopentadienide rings.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) pelas bolsas concedidas;

ao Prof Basil Kanellakopulos (Kernforschungszentrum Karlsruhe - Alemanha) por ter me permitido tomar parte em seu grupo de trabalho, pelos ensinamentos transmitidos e pelo apoio constante;

à Prof. Lea Barbieri Zinner pela orientação e pela oportunidade da realização deste trabalho;

ao Dr. Christos Apostolidis (Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe - Alemanha) pelas valiosas sugestões, acompanhamento e auxílio na realização dos experimentos;

ao Herr Ernst Dornberger (Kernforschungszentrum Karlsruhe - Alemanha) por ter me concedido acompanhar sua indescritível habilidade na preparação de compostos sob atmosfera inerte, pelo auxílio no desenvolvimento da parte experimental e pelo agradável convívio no laboratório;

ao Herr Jakob Müller (Kernforschungszentrum Karlsruhe - Alemanha) pela atenção e pelo registro dos espectros de ressonância magnética nuclear;

ao Herr B. Powietska (Kernforschungszentrum Karlsruhe - Alemanha) pela companhia agradável e pela realização das medidas de susceptibilidade magnética;

ao Dr. Volker Neck (Kernforschungszentrum Karlsruhe - Alemanha) pela atenção e pela confecção das figuras deste trabalho;

ao Herr M. Eichberger (Kernforschungszentrum Karlsruhe - Alemanha) pela realização das análises térmicas;

aos demais colegas do Institut für Heisse Chemie (Kernforschungszentrum Karlsruhe - Alemanha) pela acolhida;

ao Dr. Jean Rebizant (Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe - Alemanha) pelas determinações de estrutura cristalina;

ao Prof. H. Werner (Universität Würzburg - Alemanha) pela acolhida em seu grupo de trabalho;

ao Dr. Lutz Gade (Universität Würzburg - Alemanha) pela atenção e por ter possibilitado a realização de microanálises;

ao Prof. Geraldo Vicentini pelo apoio e constante incentivo;

à Dra. Maria das Graças da Silva-Valenzuela pelo convívio agradável, pelas sugestões e pelo incentivo;

aos Profs. Klaus Zinner, Paulo Celso Isolani, Hermi F. de Brito e Jivaldo do Rosário Matos pelo apoio e incentivo;

aos Dr. Carlos Alberto Alves de Carvalho, Dr. Rubém D. S. Millan e Dr. José Danilo Ayala pela companhia agradável, pelas contribuições e incentivo;

aos demais colegas bolsistas e funcionários do Bloco 8 Térreo: Walclée, Carlos, Marcos, Luiz, Hubert, Creusa, Silvana, Vandeci, Afrânio, Luci, Edson, Adélia, Elias, Lúcia, Perpétua, Cida e Fátima pelo convívio agradável e pela atenção;

à Família Grinkraut pelo constante apoio e incentivo;

ao amigo Dr. Marcelo Linardi pelo apoio e pela revisão na redação deste trabalho;

os meus mais sinceros agradecimentos.

Índice

Capítulo I	1
I.1 - Introdução.	1
I.2 - Objetivos do Trabalho.	3
I.3 - Algumas considerações sobre a química dos lantanídeos.	5
I.4 - Algumas considerações sobre a química organometálica dos lantanídeos.	9
I.5 - Referências bibliográficas.	12
Capítulo II	15
II.1 - Metanossulfonatos de lantanídeos trivalentes.	15
II.1.1 - Síntese dos metanossulfonatos de lantanídeos.	16
II.1.2 - Dados de estrutura cristalina.	17
II.1.3 - Espectros de absorção na região do infravermelho.	20
II.1.4 - Espectros de absorção na região do infravermelho distante.	25
II.1.5 - Metanossulfonatos de lantanídeos anidros.	28
II.2 - Trisciclopentadienilos de lantanídeos.	33
II.2.1 - Rota de síntese a partir dos cloretos anidros de lantanídeos.	38
II.2.2 - Rota de síntese a partir dos metanossulfonatos anidros de lantanídeos. ...	38
II.3 - Referências bibliográficas.	39
Capítulo III	40
III.1 - Adutos entre LnCp_3 e bases de Lewis.	40
III.2 - Algumas considerações sobre o ligante HMPA.	42
III.3 - Síntese dos adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$	43
III.4 - Referências bibliográficas.	46
Capítulo IV	47
IV - Caracterização dos Adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$	47
IV.1 - Análise elementar.	47
IV.2 - Medidas de ponto de fusão.	49
IV.2.1 - Efeito “Tetraden”	50
IV.3 - Espectros de absorção na região do infravermelho.	52
IV.4 - Espectros de absorção na região do infravermelho distante.	56
IV.5 - Espectros de absorção eletrônica	60

IV.5.1 - Transições $f \rightarrow f$	60
IV.5.1.1 - Espectro de absorção eletrônica do composto $\text{PrCp}_3\cdot\text{HMPA}$	66
IV.5.1.2 - Espectro de absorção eletrônica do composto $\text{NdCp}_3\cdot\text{HMPA}$	67
IV.5.1.3 - Espectro de absorção eletrônica do composto $\text{SmCp}_3\cdot\text{HMPA}$	70
IV.5.1.4 - Espectro de absorção eletrônica do composto $\text{ErCp}_3\cdot\text{HMPA}$	72
IV.5.1.5 - Espectro de absorção eletrônica do composto $\text{YbCp}_3\cdot\text{HMPA}$	74
IV.5.2 - Bandas de transferência de carga.	76
IV.6 - Medidas de Susceptibilidade Magnética.	79
IV.6.1 - Algumas considerações sobre as propriedades magnéticas das substâncias.	79
IV.6.1.1 - Teoria Clássica do paramagnetismo.	82
IV.6.1.2 - Paramagnetismo de acordo com a mecânica quântica Equação de van Vleck.	84
IV.6.2 - Algumas considerações sobre as propriedades magnéticas dos íons Ln^{3+}	86
IV.6.3 - Propriedades magnéticas do composto $\text{CeCp}_3\cdot\text{HMPA}$	88
IV.7 - Espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H	93
IV.7.1 - Algumas considerações sobre a espectroscopia RMN de ^1H de espécies paramagnéticas em solução.	93
IV.7.1.1 - Deslocamento de contato.	93
IV.7.1.2 - Deslocamento de pseudo-contato.	94
IV.7.2 - Espectros de RMN de ^1H dos compostos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$	97
IV.8 - Referências bibliográficas.	100
Capítulo V	103
V.1 - Algumas considerações sobre compostos do tipo LnCp_2X e LnCpX_2	103
V.2 - Compostos de itérbio contendo ânions ciclopentadieneto e metanossulfonato.	107
V.2.1 - Síntese dos compostos $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ e $[\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2]$	107
V.2.1.2 - Comportamento do composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ frente a bases de Lewis.	109
V.2.2 - Caracterização dos compostos de itérbio contendo os ânions ciclo- pentadieneto e metanossulfonato.	110

V.2.2.1 - Análise elementar.	110
V.2.2.2 - Dados de estrutura cristalina do composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$	111
V.2.2.3 - Espectros de absorção na região do Infravermelho.	115
V.2.2.4 - Espectros de absorção eletrônica.	118
V.2.2.5 - Medidas de susceptibilidade magnética.	123
V.3 - Referências bibliográficas.	128
Capítulo VI	129
VI.1 - Conclusões.	129
Apêndice.	132
Metodologia do trabalho experimental.....	132
Preparação dos trisciclopentadienilos de lantanídeos	134
Preparação dos adutos $\text{LnCp}_3 \cdot \text{HMPA}$	135
Instrumentos empregados na caracterização.....	136
Dados Cristalográficos.....	137
Bandas dos espectros de absorção na região do infravermelho dos adutos	
$\text{LnCp}_3 \cdot \text{HMPA}$ e do ligante HMPA livre	154
Dados de susceptibilidade magnética.....	157
Espectros de ressonância magnética nuclear de prótons (H^1 -NMR).....	166
Curriculum Vitae	170

CAPÍTULO I

I.1- Introdução

Analisando-se o panorama da pesquisa científica envolvendo lantanídeos, desenvolvida no Brasil, observa-se que esta tem se ampliado grandemente, abrangendo não apenas pesquisa básica como também a aplicada contribuindo significativamente para o desenvolvimento científico e tecnológico do país.

Este crescimento pode ser constatado acompanhando-se a literatura de vinculação internacional e os simpósios promovidos pela Academia de Ciências do Estado de São Paulo. Entretanto uma lacuna no campo da pesquisa dos compostos organolantanídicos chamou a atenção e despertou o interesse em desenvolver este trabalho.

Dentro da química organometálica o estudo de compostos organolantanídicos representa o ramo mais recente pois teve seu início somente na década de 50 e seu desenvolvimento maior surgiu a partir da década de 70.

A preparação, manuseio e caracterização dos compostos organometálicos de lantanídeos apresentam grandes dificuldades experimentais. De fato, estes compostos possuem instabilidade a hidrólise e oxidação muito superior à que se observa para os compostos organometálicos dos metais de transição, de modo que a técnica de trabalho sob atmosfera inerte com tubos de Schlenk, empregada nos experimentos com compostos organometálicos convencionais, deve ser adaptadas e devidamente otimizada para garantir que se obtenham resultados satisfatórios.

O intercambio científico com o grupo do Prof. Basil Kanellakopulos do Kernforschungszentrum Karlsruhe na Alemanha, pesquisador da química organolantanídica e organoactinídica desde a década de 60, contribuiu tanto com o amadurecimento da idéia como com a realização experimental deste trabalho, no qual pretendeu-se, inicialmente, sintetisar e caracterizar por métodos físico-químicos adutos entre trisciclopentadienilos de lantanídeos e uma base Lewis, apresentados nos Capítulos 3 e 4. Contudo a realidade das condições de pesquisa no Brasil e ainda as dificuldades experimentais que apresentam-se desde a preparação dos materiais de partida para sínteses subsequentes, conduziu à investigação de uma nova rota de preparação dos trisciclopentadienilos de lantanídeos, descrita no capítulo 2, e a partir deste estudo à síntese de compostos de itérbio contendo ânions metanossulfonato e ciclopentadieneto que, embora não fazendo parte do objetivo inicial deste trabalho, levaram a resultados interessantes discutidos no capítulo 5.

Esperamos, com este trabalho, “lançar uma semente” despertando o interesse no desenvolvimento desta área de pesquisa no Brasil pois, sabemos hoje que, rompendo-se as barreiras das dificuldades experimentais, a química organometálica dos lantanídeos representa ainda um amplo horizonte a ser explorado.

1.2 - Objetivos do Trabalho

A obtenção de compostos organometálicos estáveis de lantanídeos trivalentes depende diretamente do emprego de ânions volumosos que favoreçam tanto a saturação da esfera de coordenação quanto uma boa interação eletrostática com o centro metálico. Desta forma o ânion ciclopentadieneto e seus derivados vem ainda despertando interesse na preparação de espécies organometálicas de lantanídeos pois favorece os dois fatores mencionados acima.

Buscando-se uma rota alternativa àquela normalmente empregada para a síntese dos trisciclopentadienilos de lantanídeos, que parte dos respectivos cloretos anidros, estudou-se os sais obtidos através da reação entre os óxidos de lantanídeos e o ácido metanossulfônico visto que estes sais podem ser diretamente desidratados através de aquecimento, apresentando-se na forma anidra estáveis em relação à oxidação e hidrólise. O estudo destes foi realizado através de espectroscopia de absorção nas regiões do infravermelho (4000 até 400 cm^{-1}) e infravermelho distante (400 até 50 cm^{-1}) e também através de determinação estrutural por métodos de difração de raios-X em monocristal.

A partir da reação entre os metanossulfonatos de lantanídeos anidros e o ciclopentadieneto de potássio sintetizou-se os adutos 1:1 de ciclopentadienilos de lantanídeos trivalentes e THF.

Empregando-se como exemplo o íon Yb^{3+} ($4f^{13}$) como centro metálico, investigou-se a reação entre seu sal de metanossulfonato anidro e o ciclopentadieneto de potássio em diferentes relações estequiométricas preparando-se compostos intermediários contendo ambos os ânions citados: $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_{3-x}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$).

Estes compostos foram investigados através de suas propriedades espectrocópicas e magnéticas e de determinação estrutural em monocristal objetivando-se obter informações quanto à variação da influência dos ligantes ao íon central sob as diversas simetrias e ambientes químicos decorrentes das diferentes proporções dos ânions orgânico e inorgânicos. Foram, também, comparadas suas propriedades com aquelas dos compostos análogos contendo o ânion cloreto descrito na literatura.

Partindo-se dos trisciclopentadienilos de lantânio até lutécio e a hexametilfosforamida, base de Lewis que contém oxigênio como átomo doador, preparou-se adutos com a relação molar metal ligante 1:1:

Com o auxílio de métodos físico-químicos como a espectroscopia de absorção nas regiões do IR (4000 a 250 cm^{-1}) e investigado-se as bandas referentes aos modos vibracionais característicos dos ligantes, fez-se uma análise indireta da variação da interação entre o íon lantanídeo e o oxigênio da hexametilfosforamida $[\text{O}=\text{PN}_3(\text{CH}_3)_6]$ ao longo da série.

O uso da espectroscopia de absorção na região do FIR (400 a 50 cm^{-1}), onde são observadas as bandas atribuídas às vibrações estruturais, permitiu uma investigação indireta das estruturas destes compostos.

Utilizando-se tanto da espectroscopia de absorção eletrônica na região do infravermelho próximo, visível e ultravioleta como também de medidas de susceptibilidade magnética foi possível investigar a perturbação sofrida pelos íons lantanídeos em razão da presença ligantes e, conseqüentemente, o caráter das ligações Ln-L.

Empregando-se a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons em solução avaliou-se o deslocamento químico dos prótons dos ânions ciclopentadieneto e do ligante hexametilfosforamida. Tomando-se como referência o deslocamento químico apresentado para os prótons do composto contendo o íon diamagnético La^{3+} ($4f^0$) calculou-se o deslocamento químico paramagnético protônico decorrente em função dos elétrons desemparelhados nos compostos de Ce^{3+} ($4f^1$) até Yb^{3+} ($4f^{13}$) e comparou-se sua variação ao longo da série lantanídica.

I.3 - Algumas Considerações sobre a Química dos Lantanídeos

A série lantanídica, representada genericamente por Ln, constitui-se dos elementos cério ($Z = 58$) até o lutécio ($Z = 71$) pertencentes ao sexto período da tabela periódica. A característica principal dos elementos desta série é o preenchimento gradativo do nível 4f. Entretanto, os elementos lantânio ($Z = 57$), também pertencente ao sexto período, e ítrio ($Z=39$) pertencente ao quinto período da tabela periódica embora não apresentem elétrons em nível 4f, são incluídos na série lantanídica e na representação Ln por possuírem propriedades químicas semelhantes aos demais elementos desta série [1].

Enquanto os elementos ítrio e lantânio apresentam, respectivamente as configurações eletrônicas $[\text{Ar}]4d^15s^2$ e $[\text{Xe}] 5d^16s^2$, a complexidade dos espectros atômicos dos demais lantanídeos dificulta a determinação exata de suas configurações eletrônicas gerando controvérsias entre diversos dados encontrados na literatura. Na Tabela I.3-I são mostradas diferentes configurações eletrônicas dos íons lantanídeos de acordo com três autores.

Tabela I.3-I - Configuração eletrônica dos lantanídeos.

Ln	Ref. [2]	Ref. [3]	Ref. [4]
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^2 5d^0 6s^2$	$4f^1 5d^1 6s^2$
Pr	$4f^2 5d^1 6s^2$	$4f^3 5d^0 6s^2$	$4f^2 5d^0 6s^2$
Nd	$4f^3 5d^1 6s^2$	$4f^4 5d^0 6s^2$	$4f^3 5d^0 6s^2$
Pm	$4f^4 5d^1 6s^2$	$4f^5 5d^0 6s^2$	$4f^4 5d^0 6s^2$
Sm	$4f^6 5d^1 6s^2$	$4f^6 5d^0 6s^2$	$4f^6 5d^0 6s^2$
Eu	$4f^6 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^0 6s^2$	$4f^7 5d^0 6s^2$
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^0 6s^2$
Tb	$4f^8 5d^1 6s^2$	$4f^9 5d^0 6s^2$	$4f^9 5d^0 6s^2$
Dy	$4f^9 5d^1 6s^2$	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4f^{10} 5d^0 6s^2$
Ho	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$4f^{11} 5d^0 6s^2$
Er	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$4f^{12} 5d^0 6s^2$
Tm	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{13} 5d^0 6s^2$
Yb	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^0 6s^2$
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

Os orbitais 4f encontram-se internos ao arranjo $5s^25p^6$ do “core” do xenônio, ou seja, possuem extensão radial mínima que possibilite sua interação com o ambiente químico ao redor do lantanídeo (Figura I.3-1). Este fato explica as grandes diferenças entre o comportamento químico dos metais de transição e o dos lantanídeos. Enquanto os elétrons de valência nos orbitais d dos elementos de transição interagem diretamente com os ligantes (ambiente químico) envolvendo-se em ligações covalente, os lantanídeos apresentam uma química predominantemente iônica assemelhando-se àquela dos metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Figura I.3-1 - Funções radiais do íon Nd^{3+} [5].

Com o aumento do número atômico dos elementos ao longo da série lantanídica observa-se um decréscimo de seus raios iônicos e atômicos. Este efeito é conhecido como “contração lantanídica” e resulta da blindagem imperfeita que um elétron f exerce sobre outro elétron f.

Entre os íons La^{3+} e Lu^{3+} a redução do raio é da ordem de 22%, o suficiente para que o raio do íon Y^{3+} , se situe entre os raios dos íons Ho^{3+} e Er^{3+} , conferindo-lhes propriedades como basicidade, número de coordenação dos compostos, etc. muito semelhantes possibilitando que este seja estudado juntamente com a série lantanídica.

O estado de oxidação trivalente é o mais estável para os íons lantanídeos, o que se deve não apenas à configuração eletrônica como também a uma combinação favorável das energias de ionização e reticulares ou de solvatação no caso de soluções [6].

Estados de oxidação bivalente e tetravalente são conhecidos também para alguns cátions da série. Em alguns casos apresentam-se associados à estabilidade adicional referentes ao nível f vazio, semipreenchido ou preenchido, como ocorre para o Ce^{4+} e Tb^{4+} , que atingem configuração f^0 e f^7 respectivamente, ou ainda Eu^{2+} e Yb^{2+} que adquirem as respectivas configurações f^7 e f^{14} . Contudo a existência, por exemplo, de Sm^{2+} (f^6) demonstra que outros fatores devem contribuir para a estabilidade dos estados de oxidação.

Na Tabela I.3-II apresentam-se as configurações eletrônicas dos íons lantanídeos em seus estados de oxidação possíveis.

Tabela I.3-II - Configuração eletrônica dos íons lantanídeos em seus possíveis estados de oxidação

Ln	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}
La		$4f^0$	
Ce		$4f^1$	$4f^0$
Pr		$4f^2$	$4f^1$
Nd		$4f^3$	
Pm		$4f^4$	
Sm	$4f^6$	$4f^5$	
Eu	$4f^7$	$4f^6$	
Gd		$4f^7$	
Tb		$4f^8$	$4f^7$
Dy	$4f^{10}$	$4f^9$	
Ho		$4f^{10}$	
Er		$4f^{11}$	
Tm	$4f^{13}$	$4f^{12}$	
Yb	$4f^{14}$	$4f^{13}$	
Lu		$4f^{14}$	

Os íons lantanídeos, nos seus diversos estados de oxidação, pertencem à classe a na classificação de Ahrlund, Chatt e Davies [7] ou podem ainda ser classificados como ácidos duros seguindo o conceito de Pearson [8], fato que se deve ao raio iônico relativamente grande que estes cátions apresentam. Íons desta classe coordenam-se preferencialmente a bases duras, especialmente àquelas possuindo oxigênio ou nitrogênio como átomos doadores, e fracamente às bases moles contendo enxofre ou fósforo. As ligações são de caráter predominantemente eletrostático dada a fraca sobreposição dos orbitais f com os orbitais dos ligantes e ainda ao alto poder polarizante que os íons lantanídeos apresentam em função de sua carga e seu grande raio iônico.

Na Tabela I.3-III apresentam-se os raios iônicos de alguns cátions lantanídeos comparados ao de outros cátions.

Tabela I.3-III - Raio iônico de alguns cátions lantanídeos e não lantanídeos [1]

Carga	Íons e seu Raio em Ångstrom					
	lantanídeos			não lantanídeos		
2+	Sm ²⁺	1,11	Fe ²⁺	0,83	Pb ²⁺	1,32
	Eu ²⁺	1,09	Zn ²⁺	0,83	Ca ²⁺	0,99
	Yb ²⁺	0,93	Cd ²⁺	1,03	Sr ²⁺	1,12
3+	La ³⁺	1,061	Al ³⁺	0,51	U ³⁺	1,03
	Gd ³⁺	0,938	Cr ³⁺	0,63	Pu ³⁺	1,00
	Lu ³⁺	0,848	Rh ³⁺	0,69	Am ³⁺	0,99
4+	Ce ⁴⁺	0,92	Zr ⁴⁺	0,79	Th ⁴⁺	0,99
	Tb ⁴⁺	0,84	Mo ⁴⁺	0,68	Am ⁴⁺	0,89

1.4 Algumas Considerações sobre a Química Organometálica dos Lantanídeos

Compostos organometálicos são definidos como aqueles que apresentam pelo menos uma ligação entre um metal e um átomo de carbono. A primeira citação na literatura de um compostos desta classe envolvendo metais de transição d foi aquela feita por C. W. Zeise em 1827 descrevendo a preparação do sal $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ que leva o nome de seu autor [9].

O primeiro composto contendo uma ligação σ carbono-metal, o iodeto de etilzinc, foi descrito por Frankland em 1849 [10] que fez as primeiras considerações sobre a teoria da ligação de valência, na qual sugeriu que cada elemento possui uma limitada capacidade de combinação [11]. Este trabalho representou o primeiro marco importante impulsionando o estudo desta área da química durante o período de 1850 a 1950.

Embora durante a primeira metade deste século tenham sido mencionados na literatura alguns trabalhos envolvendo compostos organometálicos de lantanídeos, estes não representaram uma contribuição muito positiva no desenvolvimento da química organolantanídica.

A primeira indicação da existência de compostos organolantanídicos foi descrita por Rice e Rice em 1935 [12] quando descreveram as reações de radicais livres com lantânio, entretanto, estes não fizeram nenhuma menção quanto a separação e caracterização destas espécies alquil-lantânio. Em 1945, trabalhando juntos ao Projeto Manhattan, Gilmar e Jones [13] descreveram as primeiras tentativas de preparação de espécies fenil-lantânio, porém, constataram que tanto a reação entre $LaCl_3$ e LiC_6H_5 como a reação entre La e $Hg(C_6H_5)_2$ levaram apenas a formação do bifenil.

Em 1951 com a descoberta do ferroceno [14] e de outros compostos tipo sanduiche, teve início um novo campo da química organometálica, a química dos complexos π . Após esta descoberta Wilkinson e Birmingham [15] prepararam o primeiro complexo π organolantanídico, o trisciclopentadienilo de lantanídeo, $Ln(C_5H_5)_3$, através da reação entre o cloreto anidro de lantanídeo e o ciclopentadieneto de sódio em meio de tetraidrofurano. Posteriormente outros

autores descreveram demais métodos de preparação dos trisciclopentadienilos de lantanídeos que juntamente com algumas características destes compostos apresentam-se no item II-2 deste trabalho.

Com o sucesso da síntese dos trisciclopentadienilos de lantanídeos surgiram também compostos que envolviam ligantes ciclopentadienilo substituídos. O primeiro destes a ser empregado foi o metilciclopentadienilo em 1959 por Reinolds e Wilkinson [16] através da preparação do composto $\text{Nd}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_3$ que foi seguida por outros autores com a síntese de compostos análogos com os demais íons lantanídeos. Posteriormente foram utilizados demais ligantes como por exemplo: $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5^-$, $(\text{SiCH}_3)\text{C}_5\text{H}_4^-$ e $(\text{SiCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3^-$.

A química organolantanídica não se limita ao estudo de compostos no estado de oxidação 3+. Os bisciclopentadienilos de európio, samário e itérbio tem sido estudados desde a década de 60 [17-19] e os análogos pentametilciclopentadienilos tem sido investigados desde a década de 80 [20]. O interesse crescente no estudo de compostos de lantanídeos bivalentes tem sido observado visto a sua aplicabilidade em síntese orgânica e reações catalíticas [21-24].

Outros ligantes π volumosos, como por exemplo indenil e ciclooctetraenil, tem sido também aplicados no estudos dos compostos organolantanídicos. Através da reação entre tricloreto anidros de lantanídeos e indeneto de sódio, na relação molar 1:3 em meio de tetraidrofurano, Tsutsui e Gysling [25, 26] isolaram, sob a forma de adutos com THF, os compostos triindenilos de lantanídeos, $\text{Ln}(\text{C}_9\text{H}_7)_3 \cdot \text{THF}$ para $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ e Yb . Realizando a reação entre tricloreto anidro de samário e o diindeneto de magnésio, na relação molar 2:3 em meio de benzeno Atwood [27] descreveu a preparação do composto triindenilo de samário na forma livre de solvente.

Derivados organolantanídicos contendo o ligante ciclooctatetraenil foram inicialmente preparados por Hayes e Thomas [28] empregando-se itérbio e európio no estado de oxidação 2+. Posteriormente, através da reação entre ciclooctatetraeneto de potássio e cloreto anidro de lantanídeo, na relação molar 2:1 em meio de THF, foram preparados os compostos $\text{K}[\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ para $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$, e Tb [29].

A partir de 1975 foram publicados os primeiros compostos derivados de ciclopentadienilos de lantanídeos e radicais alquílicos e arílicos [30,31], tratavam-se dos compostos $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ e $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$, para $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}$ e Yb , os quais juntamente com demais análogos posteriormente descritos contrariavam uma citação na literatura feita em 1925 por Von Grosse [32] onde este autor, baseado nas características iônicas dos compostos então conhecidos com os lantanídeos, postulou a impossibilidade da existência de derivados alquílicos ou arílicos com estes centros metálicos.

Outros tipos de compostos organolantanídeos como aqueles envolvendo ligações com ilidas ou hidretos, compostos mistos com metais de transição d entre outros, tem sido também investigados. Um quadro completo da evolução e tendências da química organometálica até o presente pode ser visualizado através do acompanhamento dos trabalhos de revisão desta área [33-51].

1.5 - Referências Bibliográficas

- [1] T. Moeller; "The Chemistry of the Lanthanides", Pergamon Press, New York, 1965.
- [2] S. P. Sinha; "Europium", Springer Verlag, New York, 1967.
- [3] P. F. A. Klinberg; *Physica* **13** (1947) 1.
- [4] B. B. Cunningham; "Rare Earth Research" pp127-130, MacMillan Co., New York, 1961.
- [5] H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, W. T. Carnal, A. P. Passek; *J.Chem. Phys.* **72**, 1980, 5103.
- [6] S. Cotton, "Lanthanides and Actinides", Macmillan Education, London, 1991.
- [7] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies; *Quat. Rev. Chem. Soc.* **12** (1958) 265.
- [8] R. G. Pearson; *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1958) 3533.
- [9] W. C. Zeise; *Pogg. Ann.* **9** (1827) 623.
- [10] E. Frankland; *J. Chem. Soc.* **2** (1848) 263.
- [11] G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell, K. Wade; "Principles of Organometallic Chemistry" John Willey & Sons, New York, 1979.
- [12] F. O. Rice, K. K. Rice; "The Aliphatic Free Radicals" pg. 58, John Hopkins Press, Baltimore 1935.
- [13] H. Gilmar, R. G. Jones; *J. Org. Chem.* **10** (1945) 405.
- [14] T. J. Kealy, P. Pauson; *Nature* **168** (1951) 1039.
- [15] G. Wilkinson, J. M. Birmingham; *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 6210.
- [16] F. O. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** (1959) 86.
- [17] E.O. Fischer, H. Fischer, *Angew. Chem.* **76** (1964) 52.
- [18] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organometl. Chem.* **3** (1965) 181.
- [19] G. W. Watt, E. W. Gilow, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** (1969) 775.
- [20] T. D. Tilley, R. A. Andersen, B. Spencer, H. Ruben, A. Zalkin, D. H. Templenton, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2999.
- [21] H. B. Kagan in "Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry", edited by T. J. Marks and J. L. Fragalà, *Nato Asi Ser. Sec.C*, 155, pg. 48, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1985.

- [22] P. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 51.
- [23] H. B. Kagan, *Inorg. Chem. Acta* **140** (1987) 3.
- [24] H. B. Kagan, M. Sasaki, J. Collin, *Pure Appl. Chem.* **60** (1988) 1725.
- [25] M. Tsutsui, H. J. Gysling; *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6880.
- [26] M. Tsutsui, H. J. Gysling; *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3175.
- [27] J. L. Atwood, K. D. Smith; *J. Amer. Chem. Soc.* **95** (1973) 1488.
- [28] R. G. Hayes, J. L. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** (1969) 6876.
- [29] F. Mares, K. O. Hodgson, A. Stratwieser, *J. Organometal. Chem.* **24** (1970) C68.
- [30] M. Tsutsui, N. M. Ely, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** (1975) 1280.
- [31] M. Tsutsui, N. M. Ely, *J. Amer. Chem. Soc.* **97** (1975) 3551.
- [32] A. Von Grosse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **152** (1925) 133.
- [33] H. Gysling, M. Tsutsui; *Adv. Organometal. Chem.* **9** (1970) 361.
- [34] R. G. Hayes, J. L. Thomas; *Organometal. Chem Rev.* **A7** (1971) 1.
- [35] B. Kanellakopulos, K. W. Bagnall; *M. T. P. Int. Rev. Sci., Inorg. Chem. Ser. One*, **7** (1972) 299.
- [36] M. Tsutsui, N. M. Ely, R. Dubois; *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 217.
- [37] T. J. Marks, *J. Organomet. Chem.* **138** (1977) 157.
- [38] T. J. Marks; *Progr. Inorg. Chem. Radiochem.* **24** (1978) 51.
- [39] H. Schumann; "Organometallic Compounds with Lanthanide-Carbon Sigma Bonds, one of the last Problem in Organomettalic Chemistry", in: *Organometallics of the f-Elements*, eds. T. J. Marks and R. D. Fischer, pp 81, Reidel Publ. Co., Dordrecht 1979.
- [40] T. J. Mark, R. D. Ernst; "Scandium, Yttrium and the Lanthanides and Actinides" in: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol 3, eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel; pg 173, Pergamon, Oxford 1982.
- [41] R. D. Ernst, T. J. Marks, *J. Organometal. Chem* **227** (1982) 317.
- [42] W. J. J. Evans, *J. Organometal. Chem.* **250** (1983) 217.
- [43] H. Schumann, W. Genthe, "Organometallic Compounds of the Rare Earths" in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, eds K. A. Gschneidner Jr, L. Eyring, Elsevier Science Publisher, Amsterdam 1984.
- [44] H. Schumann in "Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry", edited by T. J. Marks and J. L. Fragalà, *Nato Asi Ser. Sec.C*, 155, pg. 1, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1985.
- [45] R. D. Ernst, T. J. Marks, *J. Organometal. Chem.* **318** (1987) 29.

- [46] H. Schumann, I. Albrecht, M. Gallacher, E. Hahn, C. Janiak, C. Kolax, J. Loebel, S. Nickel, E. Palamidis, *Polyhedron*, **7** (1988) 2307.
- [47] R. D. Roger, L. M. Roger, *J. Organometal. Chem.* **380** (1990) 51.
- [48] R. D. Roger, L. M. Roger, *J. Organometal. Chem.* **416** (1991) 201.
- [49] R. D. Roger, L. M. Roger, *J. Organometal. Chem.* **422** (1992) 83.
- [50] R. D. Roger, L. M. Roger, *J. Organometal. Chem.* **422** (1992) 225.
- [51] R. D. Roger, L. M. Roger, *J. Organometal. Chem.* **457** (1993) 41.

CAPÍTULO II

II.1 - Metanossulfonatos de Lantanídeos Trivalentes

Os primeiros estudos dos metanossulfonatos de lantanídeos foram realizados por Zinner em 1979 [1] e 1980 [2]. Estes estudos abordavam a preparação dos metanossulfonatos de lantanídeos hidratados a partir da reação entre os respectivos hidroxicarbonatos hidratados e o ácido sulfônico, além de sua caracterização por métodos físico-químicos e análise termogravimétrica e também o estudo dos metanossulfonatos de lantanídeos anidros, obtidos pelo aquecimento dos respectivos metanossulfonatos hidratados.

A ausência de dados de estrutura cristalina destes compostos, bem como sua possível aplicabilidade como materiais de partida na síntese de compostos organometálicos de lantanídeos despertou o interesse em investiga-los e os resultados do estudo desenvolvido apresentam-se descritos nos itens seguintes.

II.1.1 - Síntese dos Metanossulfonatos de Lantanídeos

Os metanossulfonatos de lantanídeos foram obtidos através da reação direta entre os respectivos sesquióxidos e o ácido metanossulfônico em meio aquoso para Ln = La até Lu, exceto Ce, Pr e Tb, conforme a equação:

A preparação dos metanossulfonatos de cério, que se apresenta no óxido no estado de oxidação IV, e de praseodímio e térbio, cujos óxidos apresentam misturas destes elementos nos estados de oxidação III e IV, foi realizada através da reação dos respectivos óxidos com o ácido metanossulfônico, empregando-se ainda peróxido de hidrogênio como agente redutor, conforme representado nas seguintes equações de reação:

Os metanossulfonatos de lantanídeos foram isolados através de cristalização sob banho de vapor d'água. Monocristais para fins de determinação de estrutura cristalina foram obtidos através da solubilização dos sais em uma mistura de água e éter etílico, mantidos em recipiente aberto.

Conforme descrito na estequiometria das reações citadas acima os metanossulfonatos de lantânio até túlio apresentam-se na forma hidratada contendo duas moléculas de água enquanto que os compostos de itérbio e lutécio apresentam-se na forma anidra. A caracterização das moléculas de água nestes compostos foi feita através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, infravermelho distante, análise termogravimétrica e determinação de estrutura cristalina por métodos de raios-X em monocristal.

II 1.2 - Dados de Estrutura Cristalina

As estruturas cristalinas dos metanossulfonatos de Ce, Sm, Tb e Yb foram determinadas através de métodos de difração de raios-X em monocristal. Em todos estes compostos o ânion metanossulfonato apresenta-se coordenado sob a forma bidentada atuando como ponte entre dois centros metálicos.

Os metanossulfonatos de Ce, Sm e Tb são isoestruturais, ao redor de cada íon central apresentam-se seis ânions metanossulfonato coordenado através de um átomo de oxigênio e duas moléculas de água (Figura II.1-1). O composto de itérbio, entretanto, não apresenta moléculas de água e observam-se em sua estrutura sete ânions metanossulfonatos coordenados ao centro metálico (Figura II.1-2). Todos apresentam-se sob forma polimérica, constituída através de pontes formadas entre os ânions metanossulfonato e os centros metálicos, sendo que o composto $\text{Yb}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$ exibe duas unidades por célula unitária e os demais $\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$, Sm e Tb) apresentam quatro unidades em cada célula unitária.

Figura II.1-1- Estrutura molecular dos compostos $\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para $\text{Ln} = \text{Ce}$, Sm e Tb.

Figura II.1-2 - Estrutura molecular do composto $\text{Yb}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$.

Alguns dados de estrutura cristalina dos metanossulfonatos de cério, samário, térbio e itérbio são apresentados na Tabela II.1-I.

Tabela II.1-I - Dados Estruturais dos Metanossulfonatos de Ce, Sm, Tb e Yb.

	Ce	Sm	Tb	Yb
Sist. Crist	monocl.	monocl.	monocl.	monocl.
Grupo Esp.	$\text{P2}_1/\text{c}$ (No.14)	$\text{P2}_1/\text{c}$ (No.14)	$\text{P2}_1/\text{c}$ (No.14)	P2_1 (No.4)
a (Å)	9,489 (1)	9,381 (1)	9,313 (3)	9,798 (5)
b (Å)	14,319 (2)	14,179 (2)	14,072 (3)	5,094 (2)
c (Å)	9,837 (1)	9,743 (3)	9,664 (3)	11,837 (5)
β (°)	91,22 (2)	91,19 (2)	91,09 (3)	107,16 (4)
Volume(Å ³)	1336,3 (5)	1295,7 (0.7)	1266,2 (1.1)	564,6(9)
Z	4	4	4	2
D _{calc.} (gcm ⁻³)	2,294	2,418	2,519	2,696

As tabelas completas com dados estruturais dos metanossulfonatos de cério, samário, térbio e itérbio são encontradas no Apêndice deste trabalho. Analisando-se os ângulos de ligações entre os átomos de oxigênio e enxofre verifica-se que os ânions metanossulfonato apresentam estrutura tetraédrica levemente distorcida. Comparando-se as distâncias de ligação S-O, observam-se

valores próximos entre si, não podendo ser feita distinção entre dupla ou simples ligação. Este fato sugere haver uma distribuição da carga negativa destes ânions entre os átomos de oxigênio, as quais são escoadas para os centros metálicos através da coordenação.

Analisando-se as distâncias de ligação entre os íons lantanídeos e os átomos de oxigênio dos ânions metanossulfonato e das moléculas de água (dados apresentados no Apêndice deste trabalho) nota-se uma diminuição ao longo da série (Figura II.1-3). Este comportamento é consistente com o decréscimo do raio do íon lantanídico ao longo da série e ainda com o aumento do caráter ácido duro no sentido de La^{3+} a Lu^{3+} .

Figura II.1-3 - Variação do comprimento da ligação Ln-O em função do raio iônico do íon lantanídico.

II.1.2 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho (4000 a 200 cm^{-1}) dos metanossulfonatos de lantanídeos, registrados em pastilhas de KBr, apresentam bandas dos modos vibracionais característicos da molécula de água na estrutura cristalina (estiramento OH assimétrico e simétrico $3550 - 3200\text{ cm}^{-1}$ e deformação no plano HOH em $1630 - 1600\text{ cm}^{-1}$) exceto para os compostos de La, Eu, Ho, Tm, Yb e Lu.

Os espectros em questão dos compostos de itérbio e lutécio, que foram caracterizados como isentos de moléculas de água em sua esfera de coordenação, diferenciam-se ainda de todos os demais por apresentarem na região contida entre 1300 e 900 cm^{-1} bandas intensas e bem definidas, ao contrário dos espectros dos metanossulfonatos dos demais lantanídeos, que apresentam na mesma região espectral bandas largas e pouco resolvidas. Esta comparação pode ser visualizada através dos espectros apresentados nas figuras II.1-4a e 4b.

A atribuição das bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do ânion metanossulfonato foi descrita pela primeira vez na literatura através de estudos qualitativos envolvendo metanossulfonatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos [3]. Considerando-se a simetria deste ânion como C_{3v} são possíveis 6 bandas ativas na região do infravermelho ($3 E$ e $3 A_1$) referentes as seguintes frequências:

estiramento assimétrico SO em $1199 - 1246\text{ cm}^{-1}$ (ν_{asSO});

estiramento simétrico SO em $1050 - 1060\text{ cm}^{-1}$ (ν_{sSO});

estiramento CS em $778 - 788\text{ cm}^{-1}$ (ν_{CS});

deformação assimétrica SO em $535 - 544\text{ cm}^{-1}$ (δ_{asSO});

deformação simétrica SO em $565 - 570\text{ cm}^{-1}$ (δ_{sSO});

“wagging” SO em $342 - 352\text{ cm}^{-1}$ (ω_{SO}).

Entretanto, quando este íon apresenta-se coordenado da forma bidentada ou ainda em ponte, como é o caso dos compostos em estudo, este sofre um abaixamento de simetria apresentando espectros mais complexos com bandas desdobradas e/ou acopladas. As frequências das bandas

observadas nos respectivos espectros dos metanossulfonatos de lantanídeos, bem como suas atribuições, são apresentadas na Tabela II.1-II.

Figura II.1-4a - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos $\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ e Eu .

Figura II.2-4b - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos $\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para $\text{Ln} = \text{Tm}$ $x = 2$ e para $\text{Ln} = \text{Yb}$ e Lu $x = 0$.

Tabela II.1-II - Bandas atribuídas nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos $\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para $\text{Ln} = \text{La}$ até Tm $x = 2$, para $\text{Ln} = \text{Yb}$ e Lu $x = 0$.

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Atribuição
	3510 (m)	3512 (m)	3515 (m)	3520 (m)		3520 (m)	ν_{asOH}
3035 (m)	3035 (m)	3040 (m)	3038 (m)	3040 (m)	3045 (m)	3040 (m)	ν_{asCH}
2945 (m)	2959 (m)	2950 (m)	2950 (m)	2960 (m)	2950 (m)	2960 (m)	ν_{sCH}
	1662 (m)	1661 (m)	1664 (m)	1670 (m)		1668 (m)	δOH
1430 (w)							
1425 (sh)	1422 (w)	1430 (w)	1420 (w)	1425 (w)	1425 (sh)	1420 (w)	
1415 (vw)							
1340 (w)	1348 (w)	1350 (w)	1350 (w)	1350 (w)	1350 (w)	1350 (w) 1335 (vw)	
1265 (m)	1267 (m)	1265 (m)	1270 (m)	1270 (m)		1275 (m)	ν_{asSO}
1240 (vs)					1205 (s)	1200 (s)	
	1198 (s,br)	1170 (vs)	1197 (vs,br)	1170 (vs)	1175 (s)	1170 (s)	ν_{asSO}
1128 (vs)							
1065 (vs)	1065 (vs)	1065 (vs)	1064 (vs)	1064 (vs)	1065 (vs) 1050 (vs)		ν_{sSO}
785 (s)	785 (s) 625 (w,br)	786 (s)	785 (s) 625 (w,br)	785 (s)	780 (s)	785 (s) 610 (m,br)	ν_{CS}
555 (s)		545 (s)	544 (s)	545 (s)	550 (s)	550 (s)	δ_{sSO}
	535 (s)				535 (m)	535 (m)	δ_{asSO}
518 (m)	515 (m)	515 (m)	514 (m)	510 (m)			
375 (m)							
350 (sh)							
345 (m)	338 (m)	340 (m)	335 (m)	335 (m)	345 (m)	338 (m)	ω_{SO}

continua...

Tabela II.1-II - Continuação.

Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Atribuição
3525 (m)	3527 (m)		3530 (m)				ν_{asOH}
3045 (m)	3040 (m)	3035 (m)	3045 (m)	3015 (m)	3028 (m)	3030 (m)	ν_{asCH}
2960 (m)	2958 (m)	2945 (m)	2960 (m)	2930 (m)	2947 (m)	2945 (m)	ν_{sCH}
1665 (m)	1670 (m)		1670 (m)				δ_{OH}
1420 (w)	1420 (w) 1415 (sh)	1420 (w) 1412 (sh)	1420 (w)	1422 (w) 1413 (vw)	1426 (w)	1425 (w)	
1351 (w)	1350 (w)	1350 (w)	1350 (w,br)	1350 (w,br)	1352 (w)	1350 (w)	
1338 (vw)	1338 (vw)			1340 (vw)	1336 (vw)		
1272 (m)	1275 (m)	1274 (w)	1270 (m)	1270 (m)	1278 (m) 1243 (vw)	1275 (m)	ν_{asSO}
1200 (s,br)	1200 (s,br)	1220 (s)	1230 (s,br)	1220 (s,br) 1185 (s)	1220 (vs)	1235 (s)	
1175 (vs)	1177 (s)	1165 (vs) 1130 (s)	1170 (w)	1175 (sh)	1163 (vs) 1130 (vs) 1097 (sh) 1087 (vs)	1161 (vs) 1130 (vs)	ν_{asSO}
1065 (vs)	1068 (vs)	1085 (m) 1070 (s)	1070 (vs) 1050 (s)	1050 (vs)	1073 (vs) 985 (sh) 973 (w)	1070 (vs)	ν_{sSO}
784 (s)	784 (s)	790 (s)	784 (s)	789 (s)	797 (s) 791 (sh)	796 (s)	ν_{CS}
610 (m,br)	612 (m,br)		610 (m,br)		572 (m)	570 (m)	
543 (s)	548 (s)	550 (s)	545 (s)	548 (s)	547 (s) 537 (m) 522 (sh)	557 (s) 535 (m)	δ_{sSO} δ_{asSO}
516 (m)	512 (m)	510 (m)	510 (m)	505 (m)	512 (m) 390 (vw) 349 (vw)	510 (m) 390 (vw) 350 (w)	
338 (m)	338 (m)	340 (m)	340 (m)	345 (m)	337 (w)	338 (m)	ω_{SQ}

m = média; s = forte; w = fraca; sh = ombro; br = larga; vw = muito fraca; vs = muito forte.

II 1.4 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho Distante

Os espectros de absorção na região do infravermelho distante (700 a 50 cm^{-1}) dos compostos metanossulfonatos de lantanídeos, registrados em pastilhas de polietileno, são exibidos nas Figuras II.1-5 e 6.

Comparando-se suas formas, os espectros podem ser divididos em quatro grupos de acordo com as bandas observadas na região correspondente as vibrações da estrutura dos compostos:

I	La
II	Ce até Er
III	Tm
IV	Yb e Lu

A partir dos espectros de absorção dos compostos contidos no grupo II pode-se concluir que os compostos de Pr, Nd, Gd, Eu, Dy, Ho e Er são isoestruturais aos compostos de Ce, Sm e Tb, cujas estruturas cristalinas foram elucidadas.

Figura II.1-5 - Espectros de absorção na região do infravermelho distante dos compostos $\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para $\text{Ln} = \text{Ce}$ até Er .

Figura II.1-6 - Espectros de absorção na região do infravermelho distante dos compostos $\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para $\text{Ln} = \text{La}$ e Tm $n = 2$ e para $\text{Ln} = \text{Yb}$ e Lu $n = 0$

II.1.4 - Metanossulfonatos de Lantanídeos Anidros

Os metanossulfonatos hidratados de lantanídeos, contrariamente a maioria de seus sais hidratados, sob aquecimento, liberam sem sofrer hidrólise, as moléculas de água apresentando-se na forma anidra estável.

Os resultados das análises termogravimétricas, realizadas sob atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 5°C por minuto, para os compostos:

$\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln= La, Ce, Nd, Sm, Tb, e Er), até 1000°C;

$\text{Yb}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$, até 700°C;

$\text{Lu}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$, até 800°C,

confirmaram suas estequiometrias. As curvas TG para os compostos hidratados apresentam a perda de massa referente às duas moléculas de água com formação dos respectivos metanossulfonatos anidro, enquanto que as dos compostos de lutécio e íterbio apresentam massa constante na região até 360°C e 421°C respectivamente (Figuras II.1-7a e b).

A partir da faixa de temperatura em que se liberam as duas moléculas de água, no caso dos hidratos, pode-se estabelecer as condições de aquecimento em que se obtém os metanossulfonatos de lantanídeos na forma anidra.

Um resumo dos dados obtidos através da análise termogravimétrica dos compostos acima citados apresenta-se na Tabela II.1- III

Os resíduos provenientes da decomposição térmica dos metanossulfonatos de lantanídeos sob atmosfera de ar sintético devem consistir de uma mistura contendo basicamente de oxissulfato de lantanídeos, $(\text{LnO})_2\text{SO}_4$ e uma menor proporção dos respectivos sesquióxidos, exceto para o composto de cério que deve se apresentar no estado de oxidação IV sob a forma de CeO_2 como espécie preponderante. Isto pode ser verificado através dos seus espectros de absorção na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}), realizados em pastilhas de KBr, que apresentam para os compostos de La, Nd, Sm, Tb, Er, Yb e Lu bandas intensas características do grupo SO_4^{2-} [4]:

frequência de estiramento SO (ν_{SO}) nas regiões de 1150 a 1008 cm^{-1} ,

deformação SO (δ_{SO}) nas regiões de 650 a 490 cm^{-1} .

Figura II.1-7a - Curvas TG dos compostos $\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (para $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd e Sm}$).

Figura II.1-7b - Curvas TG dos compostos $\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (para $\text{Ln} = \text{Tb}$ e Er $x = 2$; para $\text{Ln} = \text{Yb}$ e Lu $x = 0$)

Tabela II.1-III - Dados de análise termogravimétrica realizada sob atmosfera dinâmica de ar sintético com razão de aquecimento de 5°C /min dos compostos $\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$ para $\text{Ln} = \text{Yb}$ e Lu e $\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para $\text{Ln} = \text{La}$, Ce , Nd , Sm , Tb e Er .

Ln	Perda de Massa % (H_2O)		Temp °C	Temp. °C $\text{Ln}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$	Resíduo $(\text{LnO})_2\text{SO}_4$ % massa	
	teor.	exp.			teor.	exp.
La	7,82	7,31	110-142	142-410	44,10	44,43
Ce	7,80	7,86	147-194	194-410	(37,30)*	47,36
Nd	7,73	7,72	152-200	200-421	44,73	42,21
Sm	7,63	7,67	158-195	195-405	45,45	44,91
Tb	7,49	7,45	84-130	130-400	46,43	44,66
Er	7,37	7,38	116-169	169-340	47,35	45,60
Yb	-	-	---	até 421	51,72	51,23
Lu	-	-	---	até 360	51,92	51,89

* porcentagem teórica referente a CeO_2

Baseando-se nos dados obtidos pelas análises térmicas dos metanossulfonatos de lantanídeos hidratados realizou-se sua desidratação através do aquecimento a 120 - 150°C pelo período de duas horas.

Comparando-se seus espectros de absorção na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}), registrados em pastilhas de KBr, com os dos respectivos sais hidratados nota-se claramente a ausência da banda de água contida na rede cristalina observando-se nas respectivas regiões de 3500 e 1600 cm^{-1} apenas as bandas de estiramento característico da molécula de água provenientes de umidade contida na matriz de brometo de potássio. Quanto às bandas características do grupo metanossulfonato, estas são observadas nas regiões já citadas no item II.1.2. Entretanto, como para os sais de Yb, e Lu estas apresentam uma melhor resolução na região espectral de 1300 a 900 cm^{-1} , como pode ser visto na Figura II.1-8 que contém os espectros dos metanossulfonatos de disprósio na forma hidratada e na forma anidra.

Figura II.1-8 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos:
(a) Dy(SO₃CH₃)₃ e (b) Dy(SO₃CH₃)₃·2H₂O.

II.2 - Trisciclopentadienilos de Lantanídeos

Os ciclopentadienilos de lantanídeos trivalentes, conforme já descrito no item I.1.4, foram, efetivamente, os primeiros compostos organometálicos de lantanídeos estudados, podendo ser preparados a partir da reação entre um sal anidro de lantanídeo e ciclopentadieneto de metal alcalino. Sua síntese foi inicialmente descrita na literatura por Birmingham e Wilkinson [5,6] a partir da reação entre os cloretos de lantanídeos anidros e o ciclopentadieneto de sódio ou potássio em meio de tetraidrofurano, sendo que o produto obtido trata-se do aduto 1:1 com THF.

Através de purificação por sublimação a vácuo a cerca de 220-250°C obtém-se os compostos na forma livre de THF. Ao contrário dos demais trisciclopentadienilos de lantanídeos, que apresentam alta estabilidade térmica, o trisciclopentadienilo de európio decompõe-se sob as condições de aquecimento empregadas para purificação através de sublimação a vácuo, devido, provavelmente a estabilidade acessível do estado de oxidação +2.

Um procedimento modificado descrito por Fischer e Fischer [7] trata da reação entre os cloretos de lantanídeos anidros e o ciclopentadieneto de potássio em meio de benzeno ou éter etílico, dos quais obtém-se os compostos na forma livre de solvente.

Outra rota de síntese para a obtenção dos trisciclopentadienilos de lantanídeos trivalentes livre de solvente descrita por Reid e Wailes [8] é a reação de trifluoreto de lantanídeo anidro e o ciclopentadieneto de magnésio na forma de mistura fundida. Os trisciclopentadienilos de lantanídeos são então isolados do produto da reação através de sublimação a vácuo.

Todos os trisciclopentadienilos de lantanídeos são altamente sensíveis à umidade e ao ar, decompondo-se instantaneamente na presença de traços destes agentes com a formação de ciclopatadieno e o respectivo hidróxido de lantanídeo. Exceto o composto de európio, os LnCp_3 apresentam alta estabilidade térmica tendo ponto de fusão definidos. Sua volatilidade é também uma de suas características principais visto que sublimam sob pressão reduzida (10^{-3} a 10^{-4} Torr) à temperaturas variando de 150 a 260 °C. Na Tabela II.2-I apresentam-se as temperaturas de fusão e sublimação bem como as cores dos trisciclopentadienilos de lantanídeos.

Tabela II.2-I - Algumas propriedades físicas dos trisciclopentadienilos de lantanídeos.

COMPOSTO	CÔR	PONTO DE FUSÃO (°C)	TEMP. DE SUBLIMAÇÃO (°C) *
LaCp_3	incolor	395	260
CeCp_3	amarelo alaranjado	435	230
PrCp_3	verde claro	415	220
NdCp_3	azul	380	220
PmCp_3	amarelo alaranjado	-	-
SmCp_3	laranja	365	220
EuCp_3	marrom	-	-
GdCp_3	amarelo claro	350	220
TbCp_3	incolor	316	230
DyCp_3	amarelo	302	220
HoCp_3	amarelo	295	230
ErCp_3	rosa	285	200
TmCp_3	amarelo esverdeado	278	220
YbCp_3	verde escuro	273	150
LuCp_3	incolor	264	180-210

* Pressão reduzida (10^{-3} a 10^{-4} Torr)

As estruturas cristalinas dos trisciclopentadienilos de lantanídeos são conhecidas para os compostos de La [9,10], Pr [11], Sm [12], Er [13], Tm [13], Yb [14] e Lu [15]. A elucidação destas estruturas levou ao conhecimento de que os diversos compostos possuem arranjos cristalinos distintos.

O composto LaCp_3 teve sua estrutura cristalina investigada duas vezes. O primeiro resultado, divulgado em 1986 [9], mostrou que este composto formava cadeias em zig-zag constituídas através de pontes formadas entre anéis ciclopentadienilos. Cada centro metálico apresentando-se coordenado a três anéis ciclopentadienilo pentahaptos (η^5) e ainda a um anel ciclopentadienilo da unidade subsequente sob a forma dihapta (η^2), podendo ser representado por: $\eta^5\text{-Cp}_2\text{La}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\mu\text{-}\eta^2\text{Cp})$ conforme pode ser visualizado na Figura II.2-1. De maneira análoga apresentou-se a estrutura cristalina do composto PrCp_3 [11].

Figura II.2-1 -Estrutura cristalina dos compostos isoestruturais LaCp_3 [9] e PrCp_3 [11].

Através de posterior investigação em 1988 [10] observou-se que a estrutura cristalina do composto LaCp_3 apresentava-se, como na primeira elucidação, sob a forma de cadeia. Entretanto a ponte entre as unidades monoméricas constituía-se da coordenação do centro metálico a um anel Cp^- da unidade subsequente sob a forma monohapta (η^1), $\eta^5\text{-Cp}_2\text{La}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\mu\text{-}\eta^1\text{-Cp})$, (Figura II.2-2).

Figura II.2-2 - Estrutura cristalina do composto LaCp_3 [10].

A estrutura cristalina do composto SmCp_3 , determinada em 1969 [12], não se apresenta muito claramente elucidada. Sua célula unitária, que contém oito unidades, foi interpretada como dividida em dois grupos independentes de estruturas distintas, A e B. Em ambos os grupos os arranjos cristalinos exibem cadeias em zig-zag, sendo o grupo A análogo às estruturas cristalinas de LaCp_3 [9] e PrCp_3 [11], com cada cátion samário coordenado a três anéis ciclopentadienilos pentahapto (η^5) e a um anel ciclopentadienilo monohapto (η^1), atuando como ponte entre duas unidades monoméricas. No grupo B cada centro metálico apresenta-se coordenado a dois anéis ciclopentadienilo pentahaptos (η^5) e a dois anéis ciclopentadienilo monohaptos (η^1), que formam pontes entre as unidades subsequentes. As estruturas cristalinas de SmCp_3 dos grupos A e B são mostradas na Figura II.2-3.

Figura II.2-3 - Estrutura cristalina do composto SmCp_3 [12].

Os compostos ErCp_3 , TmCp_3 e YbCp_3 são isoestruturais e suas estruturas cristalinas, apresentadas na figura II.2-4, diferenciam-se fortemente daquelas dos demais trisciclopentadienilos de lantanídeos investigados, visto que apresentam unidades isoladas com cada um dos três anéis ciclopentadienilo coordenado ao centro metálico de forma pentahapto (η^5), havendo entre as unidades monoméricas interações através de forças de Van der Waals.

Figura II.2-4 - Estrutura cristalina dos compostos isoestruturais ErCp_3 [13], TmCp_3 [13] e YbCp_3 [14].

A estrutura cristalina do composto LuCp_3 [15], visualizada na figura II.2-5, apresenta-se sob a forma de cadeia polimérica. Cada cátion lutécio apresenta-se coordenado a dois anéis ciclopentadienilo pentahapto (η^5) e ainda a dois anéis ciclopentadienilo monohapto (η^1), que constituem as pontes entre as diversas unidades monoméricas.

Figura II.2-5 - Estrutura cristalina do composto LuCp_3 [15].

II.2.1 - Rota de síntese a partir dos cloretos anidros de lantanídeo

A preparação dos LnCp_3 a partir dos respectivos cloretos anidros de lantanídeos foi feita através da reação destes com o ciclopentadienilo de potássio, na relação molar 1:3 em meio de THF, sob refluxo pelo período de 5 dias, segundo o procedimento descrito por Maier [16] conforme a equação:

Após a eliminação do solvente (meio de reação) por destilação a vácuo, o produto da reação foi extraído com benzeno pelo período de 7 dias, de onde isolou-se os trisciclopentadienilos de lantanídeos sob a forma de adutos com tetraidrofurano.

A obtenção dos trisciclopentadienilos de lantanídeos livres de THF pode ser feita através do aquecimento do composto $\text{LnCp}_3 \cdot \text{THF}$ a 120 - 150°C, sob vácuo de $4 \cdot 10^{-3}$ Torr, pelo período de 6-7 horas, e subsequente extração com pentano.

II.2.2 - Rota de síntese a partir dos metanossulfonatos anidros de lantanídeos

Em condições análogas àquelas empregadas na síntese de trisciclopentadienilos de lantanídeos a partir dos cloretos anidros descrita no item anterior, procedeu-se a reação entre os respectivos metanossulfonatos anidros e o ciclopentadieneto de potássio na relação molar 1:3 em meio de THF sob refluxo, pelo período de 7 dias.

Removeu-se o tetraidrofurano por destilação a vácuo e, através de extração com benzeno, isolou-se os trisciclopentadienilos de lantanídeos sob a forma de aduto 1:1 com THF.

II.3. Referências Bibliográficas

- [1] L. B. Zinner; An. Acad. Bras. Ciênc. **30** (1979) 27.
- [2] L. B. Zinner; An. Acad. Bras. Ciênc. **52** (1980) 715.
- [3] H. Gerding, J.W. Maarsen; Rec. Trav. Chem. **77** (1958) 374.
- [4] K. Nakamoto; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Willwey & Sons, New York 1978.
- [5] G. Wilkinson, J. M. Birmingham; J. Amer. Chem. Soc. **76** (1954) 6210.
- [6] G. Wilkinson, J. M. Birmingham; J. Amer. Chem. Soc. **78** (1956) 42.
- [7] E. O.Fischer, H. Fischer; J. Organometal. Chem. **3** (1965) 181.
- [8] A. F. Reid, P. D. Wailes; Inorg. Chem. **5** (1965) 1213.
- [9] S. H.Eggers, J. Kopf, R. D. Fischer; Organometallics **5** (1986) 383.
- [10] J. Rebizant, C. Apostolidis, M. R.Spirlet, B. Kanellakopulos; Acta Cryst. **44C** (1988) 614.
- [11] W. Hinrichs, D. Metzler, W. Rehwoldt, R. D. Fischer, W. Jahn; J. Organometal. Chem. **251** (1983) 299.
- [12] C.Wong, T. J. Lee, J. T. Lee; Acta Cryst. **25B** (1969) 2580.
- [13] S. H.Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, W. Jahn, R. D. Fischer; J. Organometal.Chem. **311** (1986) 313.
- [14] S. H.Eggers, J. Kopf, R. D. Fischer; Acta Cryst. **43C** (1987) 2288.
- [15] S. H.Eggers, H. Schultze, J. Kopf, R. D. Fischer; Angew. Chem. **98** (1986) 631.
- [16] R. Maier; KFK-Bericht, KFK 4623 (1989).

Capítulo III

III.1 - Adutos entre LnCp_3 e Bases de Lewis

O forte caráter ácido de Lewis e a insaturação da esfera de coordenação dos íons lantanídeos nos trisciclopentadienilos refletem-se claramente na habilidade destes compostos formarem adutos 1:1 com bases de Lewis, tanto para com os lantanídeos do início como para aqueles do final da série. Além dos adutos com tetraidrofurano, vários compostos estáveis do tipo $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{B}$ são descritos na literatura não apenas envolvendo bases contendo oxigênio como átomo doador. Adutos entre trisciclopentadienilos de lantanídeos e amônia foram relatados por Birmingham e Wilkinson [1] já em uma das primeiras publicações abordando compostos organolantanídicos. Posteriormente outros adutos com ligantes como: ciclohexilisonitrila [2,3], trifenilfosfina [3] e piridina [4,5] etc, foram investigados.

Dados de estrutura cristalina de compostos desta classe mostram que o cátion lantanídeo apresenta-se envolvido em um arranjo pseudo-tetraédrico apresentando simetria C_{3v} , conforme

pode ser visualizado na Figura III.1-1 exemplificado pela estrutura molecular do composto $\text{GdCp}_3 \cdot \text{THF}$ [6].

Figura III.1-1 - Estrutura molecular do composto $\text{GdCp}_3 \cdot \text{THF}$ [6].

A existência de adutos com a relação molar 1:2 entre trisciclopentadienilos de lantanídeos e bases de Lewis é conhecida através dos compostos $\text{LnCp}_3 \cdot 2\text{B}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce e Pr ; $\text{B} = \text{NCCH}_3$ e $\text{Ln} = \text{La}$; $\text{B} = \text{NCC}_2\text{H}_5$) [7]. Estes compostos constituem não só os primeiros exemplos de adutos de trisciclopentadienilos de lantanídeos com tal estequiometria como também os primeiros envolvendo ligação com nitrogênio alifático. A elucidação de suas estruturas cristalinas (Figura III.1-2) mostra que são isoestruturais e contêm o íon lantanídeo envolvido em um arranjo bipirâmide trigonal com cada ligante ciclopentadienilo ocupando um sítio equatorial.

Figura III.1-2 - Estrutura molecular do composto $\text{LaCp}_3 \cdot (\text{NCCH}_3)_2$ [7].

III.2 - Algumas Considerações sobre o Ligante HMPA

A hexametilfosforamida, $\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, é uma amida do ácido ortofosfórico. Sua molécula apresenta estrutura piramidal [8] (Figura III.2-1) que pode ser dividida em duas simetrias: C_{3v} correspondente ao grupo OPN_3 e ainda C_s correspondente ao grupo $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$.

Dentre os compostos de fósforo, a polaridade da ligação P-O varia em função dos demais grupamentos ligados ao átomo de fósforo. No caso da HMPA considera-se esta ligação como tendo 50% de caráter iônico, podendo-se representar as ligações OP e PN da seguinte forma:

a qual resulta das seguintes estruturas canônicas [9]:

A distribuição simétrica da carga positiva sobre o grupamento PN_3 e ainda a alta densidade eletrônica situada no átomo de oxigênio conferem à hexametilfosforamida alto momento dipolar e ainda extraordinária basicidade, superior aos demais solventes coordenantes, como por exemplo: éter, dimetilformamida, dimetilsulfóxido e tetrametiluréia [8].

A HMPA exibe higroscopicidade relativamente alta e sua purificação é feita através de destilação a vácuo (120 °C a 16mmHg), com posterior armazenamento do produto anidro sob atmosfera inerte.

O estudo da hexametilfosforamida em química de coordenação teve início na década de 60 com a preparação de compostos de metais de transição [10] e, posteriormente, envolvendo compostos de lantanídeos e actinídeos [11,12]. A viabilidade deste ligante no estudo de compostos lantanídicos concentra-se não apenas em seu caráter básico como também em suas características estéricas. Isto justifica sua vasta aplicação na química lantanídica durante as décadas de 70 e 80, o que pode ser acompanhado pelo levantamento bibliográfico realizado por Fantin [13].

III.3- Síntese dos Adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$

Os adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ exceto Pr, Sm, Gd e Er) foram preparados através da reação entre os respectivos trisciclopentadienilos e a base de Lewis hexametilfosforamida na relação molar 1:1, empregando-se como meio de reação os solventes apresentados na Tabela III.3-I.

As reações foram realizadas sob atmosfera de argônio, à temperatura ambiente, sob agitação, pelo período de 48 horas, como representado nas equações de reação:

Verificou-se que mesmo empregando-se como material de partida para a reação os compostos trisciclopentadienilos sob a forma de adutos de THF processa-se a substituição deste pelo ligante HMPA. Isto é uma consequência do maior caráter coordenante da hexametilfosforamida ao íon lantanídeo em comparação ao tetraidrofurano e pode ser previsto

comparando-se os seus valores de números de doação (para HMPA $DN_{SbCl_5} = 38,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ e para THF $DN_{SbCl_5} = 20,0 \text{ kcal mol}^{-1}$). A diferença no caráter doador apresentado por estas duas bases de Lewis possibilita até mesmo que a reação de substituição seja realizada em meio de THF, como se observou para os compostos de neodímio e disprosio.

A purificação dos compostos foi feita através de extração por solvente, apresentados na Tabela III.3-1, durante o período de 5 dias. Após a remoção do solvente por destilação a vácuo os compostos foram isolados e armazenados em tubos de Schlenk sob atmosfera de argônio.

Procurando-se efetuar a preparação em menor número de etapas de síntese realizou-se para os íons lantanídeos praseodímio, samário, gadolínio e érbio a reação direta através dos respectivos cloretos anidros, ciclopentadieneto de potássio e hexametilfosforamida, na relação molar 1:3:1, respectivamente, conforme descrito na equação de reação:

A separação dos adutos do produto de reação foi feita através de extração por solvente.

Empregando-se o metanossulfonato de itérbio procedeu-se a síntese em uma etapa, análoga ao procedimento efetuada para os cloretos de praseodímio, samário, gadolínio e érbio. Entretanto, dependendo do meio de reação empregado obteve-se diferentes produtos como apresentados nas equações de reação:

Uma explicação para o comportamento descrito através destas equações de reação pode ser dada se compararmos os metanossulfonatos com os cloretos de lantanídeos e ainda o comportamento dos ciclopentadienilos de potássio nas soluções de THF e benzeno. No caso dos cloretos o íon lantanídeo apresenta-se coordenado a um ânion que apresenta caráter básico menos duro quando comparado ao oxigênio do íon metanossulfonato, trazendo como consequência sua mais fácil substituição pelo ânion ciclopentadieneto. Além disto devemos considerar o volume

maior da espécie metanossulfonato que, ao redor do íon lantanídeo, dificulta sua interação com o ambiente químico. Quanto à comparação do comportamento do ciclopentadieneto de potássio nas soluções de THF e benzeno, sabe-se que este composto apresenta maior solubilidade em THF do que em benzeno o que contribui positivamente para aumentar a probabilidade de sua interação com o íon lantanídeo e promover a substituição do ânion metanossulfonato quando a reação se processa em meio de tetraidrofurano.

Tabela III.3-I. Solventes empregados na síntese e purificação dos compostos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$.

Ln	Reação	Meio de Reação	Purificação
La	$\text{LaCp}_3 + \text{HMPA}$	benzeno	extr. benzeno
Ce	$\text{CeCp}_3 + \text{HMPA}$	pentano	extr. pentano
Pr	$\text{PrCl}_3 + 3\text{KCp} + \text{HMPA}$	benzeno	extr. benzeno
Nd	$\text{NdCp}_3\cdot\text{THF} + \text{HMPA}$	THF	extr. benzeno
Sm	$\text{SmCl}_3 + 3\text{KCp} + \text{HMPA}$	THF	extr. pentano
Eu	$\text{EuCp}_3\cdot\text{THF} + \text{HMPA}$	benzeno	extr. pentano
Gd	$\text{GdCl}_3 + 3\text{KCp} + \text{HMPA}$	benzeno	extr. benzeno
Tb	$\text{TbCp}_3 + \text{HMPA}$	benzeno	extr. pentano
Dy	$\text{DyCp}_3\cdot\text{THF} + \text{HMPA}$	THF	extr. benzeno
Ho	$\text{HoCp}_3\cdot\text{THF} + \text{HMPA}$	pentano	extr. pentano
Er	$\text{ErCl}_3 + 3\text{KCp} + \text{HMPA}$	benzeno	extr. benzeno
Tm	$\text{TmCp}_3\cdot\text{THF} + \text{HMPA}$	benzeno	extr. pentano
Yb	$\text{YbCp}_3\cdot\text{THF} + \text{HMPA}$	pentano	extr. pentano
Lu	$\text{LuCp}_3 + \text{HMPA}$	pentano	extr. éter

III.4 - Referências Bibliográficas

- [1] J. M. Birmingham, E. Wilkinson; J. Amer. Chem. Soc. **78** (1956) 42.
- [2] R. Von Ammon, B. Kanellakopulos; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76** (1972) 995.
- [3] E. O. Fischer, H. Fischer; J. Organometal. Chem. **6** (1966) 141.
- [4] R. D. Fischer, H. Fischer; J. Organometal. Chem. **4** (1965) 412.
- [5] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, R. H. Newham, T. D. Tuong; Aust. J. Chem. **40** (1987) 895.
- [6] R. D. Rogers, R. Vann Bynum, J.L. Atwood, J. Organometal. Chem. **192** (1980) 65
- [7] L. Xing-Fu, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R. D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, F. Benetollo, A. Polo, G. Bombieri; Inorg. Chim. Acta **100** (1985) 183.
- [8] H. Normant; Angew. Chem. **23** (1967) 1029.
- [9] H. Norman; Russ. Chem. Rev. **39**(6) (1970) 457.
- [10] J. T. Donoghue, R. S. Drago; Inorg. Chem. **1** (1962) 866.
- [11] G. A. Pneumaticakis; Chem. Ind.(London) **26** (1968) 882.
- [12] K. W. Bagnal; J. Chem. Soc. A (1966) 737.
- [13] C. A. Fantin; Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1992)

Capítulo IV

IV - Caracterização dos Adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$

IV.1 - Análise Elementar

Determinou-se a porcentagem dos íons Ln^{3+} nos adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$, para $\text{Ln} = \text{La}$, Pr - Lu , através de titulação complexométrica com EDTA, empregando-se uma adaptação do método de análise descrito por Lyle e Rahman [1]. Os resultados experimentais dos teores de lantanídeos nos adutos são apresentados na Tabela IV.1-I comparados com os respectivos valores calculados.

A análise elementar do aduto $\text{CeCp}_3\cdot\text{HMPA}$ foi realizada pelo Laboratório H. Kolbe, Alemanha. O teor de cério foi determinado através de método de fluorescência de raios-X e seu resultado, juntamente com os dados de análise de carbono, nitrogênio, hidrogênio e fósforo são apresentados na Tabela IV.1-II.

Tabela IV.1-I Teor de Lantanídeo nos adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$.

Ln	Peso Molec.	%Ln	
	calc.	calc.	exp.
La	513,39	27,06	26,91
Pr	515,39	27,34	27,05
Nd	518,72	27,81	27,63
Sm	524,83	28,65	29,00
Eu	526,44	28,87	28,49
Gd	531,73	29,57	29,39
Tb	533,41	29,79	29,84
Dy	536,98	30,26	30,08
Ho	539,41	30,57	30,68
Er	541,74	30,87	30,52
Tm	543,42	31,09	31,27
Yb	547,52	31,60	31,40
Lu	549,45	31,84	31,79

Tabela IV.1-II - Dados de análise elementar do composto $\text{CeCp}_3\cdot\text{HMPA}$.

	% Ce	% C	% H	% P	% N
Calc.	27,23	49,01	6,46	6,02	8,16
Exp.	28,10	48,94	6,72	6,18	8,40

IV.2 - Medidas de Ponto de Fusão

As medidas de ponto de fusão foram realizadas com amostras dos compostos de Ln = La até Lu exceto Eu, sob atmosfera de argônio em tubo capilar selado. A partir destas pode-se observar que os compostos fundem-se com posterior decomposição, conforme se nota pela nítida alteração de suas cores, após a mudança de estado, seguido da formação de resíduo de coloração preto amarronzado.

Analisando-se os valores de temperatura de fusão aparente dos compostos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$, resumidos na Tabela IV.2-I, observa-se, em linha geral, um comportamento decrescente ao longo da série lantanídica. Este comportamento advém do aumento do caráter covalente das interações lantanídeo - ligante no sentido de lantânio a lutécio, decorrente do decréscimo de seus raios iônicos em consequência da contração lantanídica.

Tabela IV.2-I - Temperatura de fusão aparente dos compostos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$.

Ln	temp. °C	Ln	temp. °C
La	436-438	Tb	397-400
Ce	430-432	Dy	388-390
Pr	430-432	Ho	230-235
Nd	430-433	Er	386-388
Sm	429-431	Tm	373-375
Eu	-	Yb	310-315
Gd	416-417	Lu	348-352

Na Figura IV.2-1 apresentam-se a variação da temperatura de fusão aparente dos adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ em função do número atômico dos respectivos lantanídeos. Observa-se que os valores das temperaturas de fusão aparente dos compostos de holmio e itérbio apresentam-se desviados da tendência descrita pelos demais compostos. Esta observação levou a suspeitar que os adutos de holmio e itérbio estivessem impuros. Porém, medidas de temperatura de fusão aparente realizadas após a repetição da purificação destes compostos por extração contínua com pentano reproduziram os resultados das primeiras medidas. Este fato mostrou, então, que os adutos de holmio e itérbio apresentam comportamento térmico anômalo comparado aos demais adutos desta série.

Figura IV.2-1 - Variação da temperatura de fusão aparente dos compostos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ com o número atômico do lantanídeo corespondente.

O perfil da curva descrita pela correlação das temperaturas de fusão aparente dos adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ em com o número atômico do íon lantanídeo, exceto para aqueles de holmio e itérbio, encerra certa periodicidade dentro série lantanídica semelhante às consequências do “efeito tetraden”.

IV.2.1 - Efeito “Tetraden”

O “efeito tetraden” tem sido observado a partir de investigações sistemáticas de dados como: constante de equilíbrio de extração [2], volume de célula elementar [3] de compostos lantanídicos e actinídicos. A correlação de tais propriedades dos compostos lantanídicos com seus números atômicos é representada por curvas que apresentam inflexão em pontos localizados: no gadolínio (que pertence ao segundo e terceiro tétrade), entre os números atômicos de neodímio e promécio (pertencentes ao primeiro e segundo tétrades) e entre os números atômicos de holmio e érbio (pertencentes ao terceiro e quarto tétrades).

Em estudo teórico Jorgensen [4] e Nugent [5] abordam o “efeito tetraden” como uma consequência da energia de repulsão intereletrônica H_r e da energia de emparelhamento de spin.

A energia eletrostática de uma configuração eletrônica pode ser expressa através dos parâmetros de Racah E^k . Para uma configuração $4f^q$ esta pode ser descritas pelas equações^[6]:

a) para $0 \leq q \leq 7$:

$$H_r(4f^q) = \frac{1}{2} \cdot [q(q-1)] \cdot E^0 + [3(U_1^2 + U_2^2 + U_1 \cdot U_2 + 5U_1 + 4U_2) - \frac{3}{2} \cdot L \cdot (L+1)] \cdot E^3$$

b) para $7 \leq q \leq 14$:

$$H_r(4f^q) = \frac{1}{2} \cdot [q(q-1)] \cdot E^0 + \frac{9}{2} \cdot (q-2S) \cdot E^1 + [3 \cdot (U_1^2 + U_2^2 + U_1 \cdot U_2 + 5U_1 + 4U_2) - \frac{3}{2} L(L+1)] \cdot E^3$$

onde:

E^0 , E^1 e E^3 : parâmetros de repulsão intereletrônica de Racah.

L : número quântico orbital total.

S : número quântico de spin total.

U_1 e U_2 : parâmetros energéticos empíricos.

Os parâmetros de Racah E^0 e E^1 permitem a avaliação da energia de emparelhamento de spin para um sistema de elétrons nf^q e apresentam seu ganho máximo para configuração nf^7 , ou seja 1/2 de camada preenchida. Por outro lado o parâmetro de Racah E^3 , embora ser cerca de dez vezes menor que E^1 , tem como consequência um ganho de energia de repulsão intereletrônica também para 1/4 e 3/4 de camada preenchida ^[5], ou seja, entre neodímio e promécio e entre holmio e érbio, respectivamente.

Outra abordagem do “efeito tetraden” foi feito por Sinha ^[6] com base na periodicidade do número quântico orbital total (L) dos íons lantanídeos trivalentes. Baseado na configuração eletrônica $4f^q$, os íons Ln^{3+} podem, em função de seus momentos angular orbital total, ser classificados nos grupos horizontais descritos na Tabela IV.2-II.

Tabela IV.2-I - Variação do numero quântico orbital, L , em função do número de elétrons q da configuração eletrônica nf^q .

L	0	3	5	6
f^q	La	Ce	Pr	Nd
f^{7-q}	Gd	Eu	Sm	Pm
f^{7+q}	Gd	Tb	Dy	Ho
f^{14-q}	Lu	Yb	Tm	Er
q	0	1	2	3

A variação dos valores de L com o número de elétrons q , da configuração nf^q , é mostrada na Figura IV.2-2. Nesta figura pode-se visualizar claramente que a função apresenta um mínimo em f^7 (1/2 de camada preenchida) e dois máximos, sendo o primeiro entre f^3 e f^4 (1/4 de camada preenchida) e o segundo entre f^0 e f^1 (3/4 de camada preenchida).

Figura IV.2-2 - Periodicidade da variação dos valores do número quântico orbital total (L) com o número de elétrons (q) para a configuração nf^q do íon Ln^{3+} no estado fundamental.

V.3 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, entre 4000 até 250 cm^{-1} , dos adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ e $\text{LnCp}_3\cdot\text{THF}$ foram registrados em pastilhas de KBr e o do ligante hexametilfosforamida foi registrado sob a forma de filme entre placas de brometo de potássio.

Na Figura IV.3-1 apresenta-se o espectro do composto $\text{YbCp}_3\cdot\text{THF}$. Este, bem como os espectros dos demais trisciclopentadienilos de lantanídeos, apresenta as bandas características dos modos vibracionais do grupo ciclopentadienilo pentahapto coordenado por ligação π , conforme descrito por Fritz [7]:

- frequência de estiramento C-H em cerca de 3100 cm^{-1} (ν_{CH});
- frequência de estiramento C-C em 1410 - 1440 cm^{-1} (ω_{CC});
- frequência de estiramento assimétrico do anel em 1100 - 1150 cm^{-1} (ν_{CC});

- frequência de deformação C-H em 1000 cm^{-1} (δ_{CH});
- frequência de deformação C-H em $770 - 830\text{ cm}^{-1}$ (γ_{CH}).

Figura IV.3-1 - Espectro de absorção na região do infravermelho do composto $\text{YbCp}_3\cdot\text{THF}$.

Na Figura IV.3-2 apresentam-se os espectros do ligante HMPA e do composto $\text{NdCp}_3\cdot\text{HMPA}$, (a tabela com atribuição dos bandas para $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$, para $\text{Ln} = \text{La}$ até Lu encontra-se no Apêndice deste trabalho). Comparando-se as bandas apresentadas em ambos os espectros pode-se constatar a coordenação do ligante HMPA ao centro metálico, através do átomo de oxigênio.

A banda referente a frequência de estiramento PO (ν_{PO}), observada em 1200 cm^{-1} para o ligante livre [8], apresenta-se nos espectros dos adutos de todos os lantanídeos desdobradas em duas bandas e ambas deslocadas para região de menor frequência. Isto se explica como sendo consequência do escoamento de elétrons do ligante pelo átomo de oxigênio em direção ao centro metálico, o que diminui o caráter da dupla ligação $\text{P}=\text{O}$ e, conseqüentemente, aumenta seu comprimento diminuindo a energia necessária para sua vibração.

Figura IV.3-2 - Espectros de absorção na região do infravermelho do ligante HMPA, registrado entre placas de KBr, e do aduto NdCp₃·HMPA, registrado em matriz de KBr.

Na Figura IV.3-3 é mostrada a variação do deslocamento da banda referente a frequência de estiramento PO (ν_{PO}) em função do número atômico do íon lantanídeo. Observa-se um decréscimo no deslocamento desta banda ($\Delta\nu$) ao longo da série lantanídica. Este fenômeno pode ser explicado através da contração lantanídica pois a diminuição do raio do íon lantanídeo, ao longo da série, provoca uma menor interação destes com o ligante, já que a acomodação dos ligantes na esfera de coordenação é dificultada por efeitos estéricos. Nos compostos em questão, tanto os ânions ciclopentadieneto como o ligante são espécies muito volumosas de forma que a

intensidade da interação da hexametilfosforamida com o centro metálico diminui ao longo da série lantanídica. Este fenômeno é muito interessante pois esperar-se-ia um efeito contrário já que o caráter ácido dos íons lantanídeos aumenta do início para o final da série, fato que levaria a uma interação mais efetiva com o ligante.

Figura IV.3-3 - Variação do deslocamento da banda de estiramento $\nu_{P=O}$ nos espectros adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ em função dos número atômico dos lantanídeos correspondentes.

Analisando-se as bandas referentes aos modos vibracionais dos estiramentos P-N-C simétrico e assimétrico, que ocorrem no espectro do ligante livre em 980 cm^{-1} (ν_{assPNC}) e 745 cm^{-1} (ν_{sPNC}) [9], observa-se seus deslocamentos para região de maior frequência em relação ao ligante livre. Isto se explica pelo deslocamento da nuvem eletrônica deste grupamento de átomos em direção ao átomo de oxigênio por onde se efetua a coordenação ao centro metálico.

As curvas apresentadas na Figura IV.3-4, que correlacionam a variação do deslocamento das frequências dos modos vibracionais ν_{assPNC} e ν_{sPNC} com do número de elétrons f do íon lantanídeo, descrevem uma periodicidade dentro da série lantanídica que leva a sugerir tratar-se da consequência "efeito tetraden" discutido no item anterior.

Figura IV.3-4 - Variação dos deslocamentos das bandas referentes aos modos vibracionais ν_{asPNC} e ν_{sPNC} dos compostos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ em função do número de elétrons 4f do íon lantanídeo correspondente.

IV.4 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho Distante

Os espectros de absorção na região do infravermelho distante (FIR) dos adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ até Lu) foram registrados em pastilhas de polietileno. Na região espectral de 400 até 40 cm^{-1} observam-se as bandas oriundas da interação entre os ligantes e o centro metálico, ou seja, as vibrações do esqueleto do composto. Com base no número e região das vibrações ativas na região do IR e ainda a comparação das semelhanças dos espectros com aqueles de compostos análogos, procurou-se chegar a conclusões quanto a estrutura molecular desta série de adutos.

A elucidação da estrutura cristalina de diversos adutos 1:1 entre trisciclopentadienilos de lantanídeos e uma base de Lewis ($\text{Cp}_3\text{Ln}\leftarrow\text{B}$) tem mostrado que os ligantes acomodam-se ao redor do centro metálico num arranjo pseudo-tetraédrico, conferindo a este tipo de compostos a simetria molecular C_{3v} . O número de bandas em seus espectros de absorção na região do infravermelho distante pode ser previsto com o auxílio da teoria dos grupos. Descendendo da

simetria tetraédrica tem-se para a simetria C_{3v} os modos vibracionais ativos na região do infravermelho [10] apresentados na Figura IV.4-1.

Td	A ₁	E	F		F'	
	v _s	δ _d	v _d		δ _d	
	(R)	(R)	(R, IV)		(R, IV)	
	v ₁	v ₂	v ₃		v ₄	
C _{3v}	A ₁	E	A ₁	E	A ₁	E
	v _s	δ _s	v _s	v _{as}	δ _d	ρ _r
	(LnB)	(CpLnCp)	(LnCp)	(LnB)	(CpLnCp)	(LnCp ₃)
	(R, IV)	(R, IV)	(R, IV)	(R, IV)	(R, IV)	(R, IV)
	v ₁	v ₂	v ₃	v ₃ '	v ₄	v ₄ '

Figura IV.4-1- Modos vibracionais ativos na região do infravermelho e Raman para as simetrias Td e C_{3v} [10].

Na Figura IV.4-2 apresentam-se os espectros de absorção na região do infravermelho distante [11] do composto ThCp₄, com simetria tetraédrica ligeiramente distorcida, e do ThCp₃Cl, com simetria C_{3v}. Estes espectros representam um excelente exemplo da aplicação da espectroscopia de absorção na região do FIR como ferramenta no auxílio da investigação da estrutura molecular de compostos.

Figura IV.4-2 - Espectro de absorção na região do infravermelho distante dos compostos ThCp₄ e ThCp₃Cl [11].

Apresentam-se na Figura IV.4-3 os espectros de absorção na região do FIR dos adutos LnCp_3HMPA ($\text{Ln} = \text{La}$ até Lu). A semelhança de suas formas comparadas ainda ao espectro do composto ThCp_3Cl , figura IV.4-2, permite concluir que nestes adutos o íon lantanídeo exibe uma simetria C_{3v} aproximada.

Em alguns dos espectros observam-se bandas provenientes da interferência da matriz de polietileno dificultando a atribuição de todas aquelas bandas ativas no IR na simetria C_{3v} . Contudo a atribuição da banda referente ao estiramento assimétrico lantanídeo-HMPA (ν_3') foi possível para todos os adutos da série.

Correlacionando-se o número de onda da frequência de estiramento assimétrico Ln-HMPA (ν_3') com o número atômico do íon lantanídeo correspondente, Figura IV.4-4, observa-se um comportamento decrescente ao longo da série lantanídica, concordante com o aumento da massa atômica do centro metálico e, conseqüentemente, com o deslocamento desta banda para região de menor energia.

Figura IV.4-4 - Frequência da banda de estiramento assimétrico Ln-HMPA (ν_3') em função do número atômico do íon lantanídeo.

Figura IV.4-3 - Espectro de absorção na região do infravermelho distante dos adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ até Lu).

IV.5 - Espectros de Absorção Eletrônica

Os íons lantanídeos absorvem radiação eletromagnética na região espectral que se estende do ultravioleta próximo, atravessando a região do visível, até o infravermelho próximo. As bandas observadas em seus espectros de absorção podem ter as seguintes origens:

- transições eletrônicas, que ocorrem internamente no orbital 4f incompleto, chamadas transições $f \rightarrow f$;
- transição de elétrons dos orbitais dos ligantes para os orbitais do metal, chamadas transferência de carga.

IV.5.1 - Transições $f \rightarrow f$

A interpretação das bandas de transições $f \rightarrow f$ dos espectros de absorção dos lantanídeos requer o conhecimento de seus níveis energéticos. Estes, por sua vez, tem origem nas interações eletrostáticas dentro da configuração eletrônica $4f^n$, podendo ser descritos pelo esquema de acoplamento de Russel-Saunders (LS), através dos termos:

$$2S + 1L$$

onde : L é o momento angular orbital total;

S é o momento angular de spin eletrônico total;

$2S + 1$ é a multiplicidade de spin.

Os momentos angular e de spin de um elétron conferem ao elétron dipolos magnéticos orbital e de spin. A interação entre estes dois dipolos dá origem ao acoplamento spin-órbita [12]. Com a introdução do acoplamento spin-órbita, os termos são desdobrados em níveis de energia representados por:

$$2S + 1L_J,$$

onde o número quântico J representa o momento angular total, que pode assumir os valores $L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ de forma que, para uma dada configuração $4f^n$, tem-se para o nível fundamental::

$$J = L + S \text{ quando } n > 7;$$

$$J = L \text{ para } n = 0;$$

$$J = L - S \text{ quando } n < 7.$$

Tomando-se como exemplo o íon Pr^{3+} , que apresenta configuração $[\text{Xe}]4f^2$ tem-se os seguintes sete termos de Russel Saunders: ^1I , ^3H , ^1G , ^3F , ^1D , ^3P e ^1S . Pela da regra de Hund extrai-se o termo fundamental, ^3H , que é aquele com máxima multiplicidade. Empregando-se cálculos de perturbação, obtém-se a sequência energética dos níveis excitados [13]. O esquema de energia dos termos do íon Pr^{3+} é exibido na Figura IV.5-1.

O acoplamento spin-órbita desdobra os sete termos do íon praseodímio trivalente em treze níveis:

$$\begin{array}{ll} ^3\text{H}_J & J = 4, 5 \text{ e } 6; \\ ^1\text{I}_J & J = 6; \\ ^1\text{G}_J & J = 4; \\ ^3\text{F}_J & J = 2, 3 \text{ e } 4; \\ ^1\text{D}_J & J = 2; \\ ^3\text{P}_J & J = 0, 1 \text{ e } 2; \\ ^1\text{S}_J & J = 0. \end{array}$$

Figura IV.5-1 -Diagrama de energia dos níveis do íon Pr^{3+} , $4f^2$, [14].

Embora os íons lantanídeos não interajam efetivamente com os orbitais dos ligantes, algumas das transições que ocorrem nestes íons são extremamente sensíveis ao ambiente químico ao redor do centro metálico, apresentando-se mais intensas nos íons complexados do que nos respectivos íons aquo [16-20]. Tais transições são denominadas hipersensitivas e são de grande valia na química de coordenação dos lantanídeos, pois a sua investigação possibilita sondar a formação de complexos e o grau de influência dos ligantes[21].

Em geral as transições hipersensitivas obedecem às mesmas regras de seleção que as transições quadrupolares, porém a força do oscilador calculada para as transições de quadrupolo elétrico apresentam um valor muito mais baixo do que o experimental. Admite-se que estas transições tenham origem dipolar com contribuição majoritária de mecanismo de dipolo elétrico.

Esta proposição pode ser explicada por dois caminhos, que embora formalmente diferentes, se equivalem com relação ao mecanismo físico, que são a teoria de heterogeneidade do dielétrico e o modelo de polarização do ligante [16, 22, 23]. Os componentes do campo de radiação induzem um conjunto de dipolos elétricos que podem acoplar-se através de interações do quadrupolo (L_n) –dipolo (ligante) conduzindo a grandes amplificações da probabilidade das transições de quadrupolo elétrico $4f \rightarrow 4f$ [22, 24, 25]. Desta forma as transições hipersensitivas são de origem tanto quadrupolar elétrica, com relação ao processo $4f \rightarrow 4f$ envolvidos, como também dipolar elétrica, com relação ao processo total de interação radiação molécula. Este fato permeia que as transições hipersensitivas sejam consideradas como pseudoquadrupolares

Na Tabela IV.5-I são apresentadas as transições hipersensitivas dos Ln^{3+} e suas regiões espectrais, segundo Henry e colaboradores [21].

Um outro efeito que se observa nos espectros dos compostos lantanídicos é o deslocamento do conjunto de suas bandas para região de maior energia, o chamado efeito nefelauxético. Este efeito ocorre em função da diminuição da repulsão intereletrônica no íon lantanídeo, quando envolvido em um ambiente químico, em comparação ao íon livre. A causa deste efeito é a deslocalização dos elétrons, em consequência da complexação, o que está diretamente relacionado ao seu grau de participação na ligação metal-ligante e, portanto, ao grau de covalência desta ligação.

Tabela IV.5-I - Bandas das transições hipersensitivas dos íons Ln^{3+} [21].

Ln^{3+}	Transição	Número de onda (cm^{-1})
Pr	$^3\text{H}_4 \longrightarrow ^3\text{P}_2$	22500
	$^3\text{H}_4 \longrightarrow ^1\text{D}_2$	17000
Nd	$^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow ^4\text{G}_{7/2}, ^3\text{K}_{13/2}$	19200
	$^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow ^2\text{G}_{7/2}, ^4\text{G}_{5/2}$	17300
Sm	$^6\text{H}_{5/2} \longrightarrow ^6\text{P}_{7/2}, ^4\text{D}_{1/2}, ^7\text{F}_{9/2}$	26600
	$^6\text{H}_{5/2} \longrightarrow ^6\text{F}_{1/2}$	6200
Eu	$^7\text{F}_0 \longrightarrow ^5\text{D}_2$	21500
Dy	$^6\text{H}_{15/2} \longrightarrow ^6\text{F}_{11/2}$	7700
	$^6\text{H}_{15/2} \longrightarrow ^4\text{G}_{11/2}, ^4\text{I}_{15/2}$	23400
Ho	$^5\text{I}_8 \longrightarrow ^3\text{H}_6$	28000
	$^5\text{I}_8 \longrightarrow ^5\text{G}_6$	22200
Er	$^4\text{I}_{15/2} \longrightarrow ^4\text{G}_{11/2}$	26500
	$^4\text{I}_{15/2} \longrightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	19200
Tm	$^3\text{H}_6 \longrightarrow ^3\text{H}_4$	12600

A avaliação do efeito nefelauxético pode ser feita através do parâmetro nefelauxético, β , que é dado pela relação entre os parâmetros de repulsão intereletrônica (parâmetro de Racah E) para o íon livre e para o composto em questão.

O parâmetro nefelauxético também pode ser obtido com auxílio de diagramas de Tanabe-Sugano [26, 27]. Estes procedimentos, embora válidos para os compostos de metais d, podem ser extrapolados para os lantanídeos, conforme realizado por Fischer e Fischer [28]. Porém a inexistência de diagrama de Tanabe-Sugano para todos os íons lantanídeos e, também, o grande desdobramento dos níveis, em consequência do acoplamento spin-órbita, limitam o emprego deste procedimento para todos os íons Ln^{3+} .

Um procedimento prático para se determinar o parâmetro nefelauxético dos complexos lantanídicos foi sugerido por Caro [29], empregando-se a seguinte relação:

$$\beta = \frac{G[{}^{2S+1}L, (\text{comp.})]}{G[{}^{2S+1}L, (\text{ref.})]} = \frac{G_1 (\text{cm}^{-1})}{G_2 (\text{cm}^{-1})}$$

onde G_1 é o baricentro da banda atribuída do espectro do composto e G_2 é o baricentro da mesma banda em uma referência. A referência empregada é o espectro do íon lantanídeo dopado em uma matriz de fluoreto de lantânio, $\text{Ln}^{3+}:\text{LaF}_3$, pois este sistema apresenta estrutura conhecida, além de seu espectro de absorção exibir bandas finas e bem definidas.

Deve-se, entretanto, ao se empregar o procedimento acima, descontar o desdobramento do nível fundamental no valor da energia da transição, tanto para a referência como para o valor medido no espectro do complexo.

A partir do parâmetro β , medido para as várias transições, pode-se obter o efeito nefelauxético mais provável, $\bar{\beta}$, empregando-se a expressão:

$$\bar{\beta} = \frac{\sum \beta_i}{n}$$

sendo n o número de níveis e i o índice de um nível em particular.

Empregando-se o parâmetro $\bar{\beta}$ pode-se calcular o parâmetro de covalência $b^{1/2}$ [30] que expressa a extensão do caráter covalente da interação lantanídeo-ligante e é dado por:

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

Outra escala proposta para expressar o grau de covalência da ligação metal-ligante nos compostos lantanídicos é aquela que emprega o parâmetro de covalência de Sinha (δ) [31] que é calculado pela expressão:

$$\delta = \frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}}$$

IV.5.1.1 - Espectro de Absorção Eletrônica do Composto PrCp_3HMPA

O espectro de absorção eletrônica do composto PrCp_3HMPA foi registrado em solução de benzeno. A atribuição de suas bandas foi feita com o auxílio do diagrama de energia dos níveis deste íon trivalente, exibido na Figura IV.5-1. Seus valores, juntamente com dados da literatura para o padrão $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ [32] e PrCp_3/THF [33], são apresentados na Tabela IV.5-II.

Tabela IV.5-II - Atribuição dos bandas dos espectros de absorção dos compostos $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ [32], PrCp_3HMPA e PrCp_3/THF [33] em cm^{-1} .

Termo	$\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ (baricentro)	PrCp_3/THF (baricentro)	PrCp_3HMPA
$^3\text{F}_2$	5215	-	5291
			5215
			<u>5049</u>
			5185
$^3\text{F}_3$	6568	-	6619
			6549
			6470
			6404
			6238
			<u>6158</u>
			6406
$^3\text{F}_4$	7031	6995	7049
			6981
			6896
			<u>6817</u>
			6935
$^1\text{G}_4$	10001	9833	-
$^1\text{D}_2$	17047	16491	16433
			16305
			<u>16160</u>
			16299
$^3\text{P}_0$	20927	20098	20288
			20080
			19829
			<u>19550</u>
			19936

continua...

Continuação da Tabela IV.5-II.			
$^3P_1$	21514	20596	21141
$^1I_6$	(21743*)	(21381)	21978
			<u>21691</u>
			21606
$^3P_2$	22746	22384	22366

*o valor descrito na literatura refere-se ao valor teórico para esta transição.

O parâmetro nefelauxético β foi calculado seguindo-se o procedimento descrito por Caro [29], desprezando-se as transições para os níveis $^3P_1$ e $^1I_6$, que se apresentam sobrepostos. Os valores de $\bar{\beta}$, parâmetro de covalência $b^{1/2}$ e parâmetro de Sinha, δ , para os compostos PrCp_3HMPA e PrCp_3/THF são mostrados na Tabela V.5-III.

Tabela V.5-III - Valores de $\bar{\beta}$, $b^{1/2}$ e δ calculados para os compostos PrCp_3HMPA e PrCp_3/THF .

	$\bar{\beta}$	$b^{1/2}$	δ (%)
PrCp_3HMPA	0,962	0,138	3,95
PrCp_3/THF	0,974	0,114	2,66

Observa-se, a partir dos valores dos parâmetros $b^{1/2}$ e δ dos compostos em questão, que o caráter covalente das ligações metal-ligante é mais acentuado no aduto com a hexametilfosforamida. Isto pode ser justificado pelo grande caráter coordenante que ligante exibe.

IV.5.1.2 - Espectro de Absorção Eletrônica do Composto NdCp_3HMPA

O íon Nd^{3+} apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^3$ descrita por 17 termos de Russell-Saunders que, devido ao acoplamento spin-órbita, se desdobram em um total de 41 níveis, dos quais o fundamental corresponde ao termo $^4I_{9/2}$.

O espectro de absorção eletrônica do composto NdCp_3HMPA foi registrado em matriz de brometo de potássio à temperatura ambiente. Os espectros dos adutos de trisciclopentadienilo de neodímio com os ligantes tetrahydrofurano e ciclohexilisonitrila foram também registrados, nas

mesmas condições, para que se pudesse comparar a influência destes ambientes químicos no caráter das interações Nd^{3+} – ligante. A análise destes espectros foi centralizada na região espectral que contém as bandas de transição hipersensitivas $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$ e também na região da transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$.

Visto que as transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$ ocorrem em regiões de energia muito próximas, estas são comumente tratadas como uma transição composta e para se calcular o parâmetro nefelauxético segundo Caro [29] emprega-se a média aritmética da posição das duas transições no padrão de $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ (baricentro) [34] fazendo-se, ainda, a correção do desdobramento do termo fundamental. Segundo este procedimento obtém-se os valor:

$$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2} \quad 17329 \text{ cm}^{-1}.$$

A transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ é atribuída para a referência de $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ [34] em 23468 cm^{-1} .

A determinação do baricentro das bandas destas transições compostas atribuídas dos espectros de absorção eletrônica dos compostos de neodímio foi feita pela integração numérica da área sob a curva, com o uso do método de Simpson [35]. Levou-se em consideração a correção da linha de base do espectro. Na Figura IV.5-3 são mostradas as regiões que contém as bandas das transições hipersensitivas $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$ dos espectros de absorção dos compostos $\text{NdCp}_3\cdot\text{HMPA}$, $\text{NdCp}_3\cdot\text{THF}$ e $\text{NdCp}_3\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ registrados em matriz de KBr.

Na Tabela V.5-IV são apresentados os baricentros calculados para bandas das transições hipersensitivas mencionadas e a energia da transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ atribuídas dos espectros de absorção dos compostos $\text{NdCp}_3\cdot\text{HMPA}$, $\text{NdCp}_3\cdot\text{THF}$ e $\text{NdCp}_3\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ juntamente com os parâmetros espectroscópicos $\overline{\beta}$, $b^{1/2}$ e δ .

Figura IV.5-3 - Espectro de absorção eletrônica dos compostos $\text{NdCp}_3 \cdot \text{B}$ (B= HMPA, $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ e THF), transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$.

Tabela IV.5-IV -Parâmetros espectroscópicos β , $b^{1/2}$ e δ dos adutos de trisciclopentadienilo de neodímio e os ligantes hexametilfosforamida, tetrahidrofurano e cicloexil-isonitrila.

Composto	Transição	Baricentro (cm^{-1})	β	$\bar{\beta}$	$b^{1/2}$	δ (%)
NdCp ₃ ·HMPA	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$	16819	0,970	0,976	0,109	2,46
	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$	23070	0,983			
NdCp ₃ ·CNC ₆ H ₁₁	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$	16825	0,970	0,976	0,109	2,46
	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$	23073	0,983			
NdCp ₃ ·THF	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$	16835	0,971	0,977	0,107	2,35
	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$	23073	0,983			

Analisando-se os valores dos parâmetros espectroscópicos calculados para os três adutos de triscilopentadienilo de neodímio, verifica-se que o caráter das interações destes íons não varia com a influência do ligante neutro, devendo ser atribuído, preponderantemente, aos ânions ciclopentadienetos.

IV.5.1.3 - Espectro de Absorção Eletrônica do Composto SmCp_3HMPA

O íon Sm^{3+} apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$ a qual corresponde o termo fundamental $^6\text{H}_{5/2}$.

As bandas observadas no espectro de absorção eletrônico do composto SmCp_3HMPA , registrado em solução de benzeno, foram atribuídas com o auxílio do diagrama de níveis de energia para o íon Sm^{3+} , mostrado na Figura IV.5-2. Estes valores são apresentados na Tabela IV.5-V, juntamente com os valores das transições dos espectros da referência $\text{Sm}^{3+}:\text{LaF}_3$ [32] e SmCp_3/THF [33].

O efeito nefelauxético exibido neste composto pode ser avaliado através da determinação do parâmetro nefelauxético β , realizada segundo o procedimento sugerido por Caro [29].

Tabela IV.5-V - Atribuição dos bandas dos espectros de absorção dos compostos $\text{Sm}^{3+}:\text{LaF}_3$ [32], SmCp_3HMPA e SmCp_3/THF [33] em cm^{-1} .

Termo	$\text{Sm}^{3+}:\text{LaF}_3$ (baricentro)	SmCp_3/THF (baricentro)	SmCp_3HMPA
$^6\text{F}_{1/2}$	6406	6053	6124
		6112	6173
		<u>6356</u>	<u>6360</u>
		6173	6219
$^6\text{H}_{15/2}$	6455	-	6509
$^6\text{F}_{3/2}$	6655	-	6622
			<u>6509</u>
			<u>6565</u>

continua ...

continuação da Tabela IV.5.V			
${}^6F_{7/2}$	8046	8044	8156 <u>8024</u> 8020
${}^6F_{9/2}$	9219	9289	9369 9183 <u>9051</u> 9201
${}^6F_{11/2}$	10599	10545	10505
${}^4G_{5/2}$	17950	-	17730
${}^4F_{3/2}$	18933	18786	-
${}^4G_{7/2}$	20101	20121 20483	20652 20454
${}^4I_{9/2}$	20507	20881 21825	20842 21231
${}^4F_{5/2}$	22202	22109	22099
${}^4I_{13/2}$	24654	23317	-

Os parâmetros neofauxéticos $\bar{\beta}$, $b^{1/2}$ e δ calculados a partir dos espectros de absorção dos compostos $\text{SmCp}_3\cdot\text{HMPA}$ e SmCp_3/THF , exibidos na Tabela IV.5-VI, mostram que as ligações metal-ligante, nestes compostos, apresentam caráter covalente muito semelhantes, porém inferior ao observado para os demais adutos de trisciclopentadienilo de lantanídeo e o ligante hexametilfosforamida investigados.

Tabela IV.5-VI - Valores de $\bar{\beta}$, $b^{1/2}$ e δ calculados para os compostos $\text{SmCp}_3\cdot\text{HMPA}$ e SmCp_3/THF .

Composto	$\bar{\beta}$	$b^{1/2}$	δ (%)
$\text{SmCp}_3\cdot\text{HMPA}$	0,962	0,084	1,112
SmCp_3/THF	0,986	0,084	1,420

IV.5.1.4 - Espectro de Absorção Eletrônica do Composto ErCp_3HMPA

O íon Er^{3+} apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{11}$. Esta, de acordo com o princípio de equivalência elétron-buraco, dá origem ao mesmo número de termos que o íon Nd^{3+} ($4f^3$), porém, segundo a regra de Hund, estes se apresentam em ordem inversa correspondendo ao nível fundamental deste íon o termo $^5\text{I}_{5/2}$.

O espectro de absorção eletrônica do composto ErCp_3HMPA foi registrado em solução de benzeno e, analogamente aos demais compostos investigados, a atribuição de suas bandas foi realizada considerando-se o esquema de energia dos níveis deste íon (Figura IV.5-2). Seus valores são exibidas na Tabela IV.5-VII, juntamente com as bandas dos espectros do composto de referência $\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3$ [32] e do composto $\text{ErCp}_3/\text{Me-THF}$ [36].

Tabela IV.5-VII - Atribuição dos bandas dos espectros de absorção dos compostos $\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3$ [32], ErCp_3HMPA e ErCp_3/THF [36] em cm^{-1} .

Termo	$\text{Er}^{3+}:\text{LaF}_3$ (baricentro)	$\text{ErCp}_3/\text{Me-THF}$ (baricentro)	ErCp_3HMPA
$^4\text{I}_{13/2}$	6700	6521	6722
			6607
			<u>6535</u>
			6621
$^4\text{I}_{11/2}$	10340	10313	10254
			<u>10075</u>
			10164
$^4\text{I}_{9/2}$	12596	12594	12769
$^4\text{F}_{9/2}$	15453	15321	15375
			15179
			<u>15082</u>
			15212
$^4\text{S}_{3/2}$	18573	18490	18442
$^2\text{H}_{11/2}$	19337	19030	19083
$^4\text{F}_{7/2}$	20720	20435	20445
			<u>20321</u>
			20383

continua...

continuação da Tabela IV.5. VIII.			
$^4F_{5/2}$	22383	21988	22065
$^4F_{3/2}$	22713	22454	-
$^2H_{9/2}$	24747	24457	24618 <u>24277</u> 24447
$^4G_{11/2}$	26612	-	25720 25987 <u>26925</u> 26210
$^2G_{9/2}$	27635	-	-
$^2K_{15/2}$	27893		27708
$^2G_{7/2}$	28246	-	-

A determinação do parâmetro nefelauxético, β , foi feita em relação as bandas do composto de $Er^{3+}:\text{LaF}_3$ [32], segundo o procedimento sugerido por Caro [29]. A partir de seus valores foram determinados os parâmetros espectroscópicos $b^{1/2}$ e δ (Tabela IV.5-VIII) que, tanto para o aduto trisciclopentadienilo com o ligante hexametilfosforamida como para aquele envolvido em um ambiente químico de metiltetrahidrofurano, apresentam valores muito próximos. Isto sugere que o caráter covalente das ligações metal-ligante advém, principalmente, da presença dos ânions ciclopentadienilo na esfera de coordenação dos íons Er^{3+} .

Tabela IV.5-VIII - Valores de $\bar{\beta}$, $b^{1/2}$ e δ calculados para os compostos $ErCp_3\text{HMPA}$ e $ErCp_3/\text{THF}$.

Composto	$\bar{\beta}$	$b^{1/2}$	δ (%)
$ErCp_3\text{HMPA}$	0,975	0,112	2,56
$ErCp_3/\text{Me-THF}$	0,976	0,109	2,46

IV.5.1.5 - Espectro de Absorção Eletrônica do Composto YbCp_3HMPA

O íon Yb^{3+} apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{13}$. Esta configuração origina o termo de Russel-Saunders ^2F que, devido ao acoplamento spin-órbita, desdobra-se em $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$. O termo correspondente ao nível fundamental é aquele com maior multiplicidade, ou seja, $^2F_{7/2}$.

A degenerescência dos termos $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ ($2J + 1$) é quebrada, sob a ação do campo cristalino, de forma que, sob simetria não cúbica, estes termos se desdobram, respectivamente, em quatro e três dupletos de Kramer (Figura IV.5-4). Quando o íon Yb^{3+} encontra-se envolvido em simetria não cúbica, são possíveis transições f-f que se classificam nas categorias [37] descritas a seguir:

- transições eletrônicas do componente fundamental do nível $^2F_{7/2}$ para os três componentes do nível excitado $^2F_{5/2}$, as chamadas transições 0–0. Estas transições são representadas, na Figura IV.5-4, pelas linhas indicadas com a letra A. Partindo-se da diferença de suas energias pode-se avaliar tanto o desdobramento do campo cristalino no nível $^2F_{5/2}$ como as diferenças de energias entre os seus componentes.

- transições eletrônicas adicionais, chamadas transições quentes, que ocorrem dos demais componentes do nível $^2F_{5/2}$, para os três componentes do nível excitado $^2F_{7/2}$. Deste tipo de transição são possíveis nove transições, das quais três são mostradas na Figura IV.5-4 através das linhas indicadas pela letra B.

Figura IV.5-4 - Esquema de desdobramento dos níveis de energia do íon Yb^{3+} envolvido em campo cristalino de simetria não cúbica.

O espectro de absorção eletrônica do composto $\text{YbCp}_3\cdot\text{HMPA}$ foi registrado em solução de benzeno, Figura IV.5-5. A atribuição das bandas das transições 0–0 apresentam-se listadas na Tabela V.5-IX, juntamente com os respectivos dados da literatura [37], para os espectros dos compostos $\text{YbCp}_3\cdot\text{B}$ ($\text{B} = \text{THF}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ e $\text{CHC}_6\text{H}_{11}$).

Figura IV.5-5 - Espectro de absorção eletrônica do composto $\text{YbCp}_3\cdot\text{HMPA}$ em solução de benzeno.

Tabela IV.5-IX - Transições 0–0 atribuídas dos espectros dos compostos $\text{YbCp}_3\cdot\text{B}$ em solução de benzeno.

$\text{YbCp}_3\cdot\text{B}$	Transição 0–0 (cm^{-1})			Δ (cm^{-1})		
	1	2	3	3-1	2-1	3-2
HMPA	9818	10101	10586	768	283	485
THF [37]	9681	10881	11416	1730	1200	553
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [37]	9767	10929	11396	1629	1162	467
$\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ [37]	9896	10899	11274	1378	1003	375

Comparando-se as energias das transições atribuídas dos espectros de absorção dos adutos de trisciclopentadienilo de itérbio com as diversas bases de Lewis, nota-se que o desdobramento do campo cristalino no composto contendo a hexametilfosforamida é menor do que o observado nos compostos dos demais ligantes. Entretanto suas bandas apresentam-se deslocadas para região de maior energia sugerindo que este composto exibe um efeito nefelauxético maior do que os demais.

IV.5.2 - Bandas de Transferência de Carga

As bandas de transferência de carga são observadas para alguns íons lantanídeos, na região do ultravioleta e ainda na região do visível, com intensidades muito maiores do que as bandas de transição f–f. Suas primeiras citações na literatura surgiram na década de sessenta, a partir de estudos da mistura fundida de cloreto de metais alcalinos e percloratos de lantanídeos [38] e de estudos de brometos de lantanídeos em solução de etanol [39].

Estas bandas ocorrem nos espectros de absorção de compostos dos íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} que têm como característica comum o estado de oxidação dois, acessível, possibilitando a transferência de elétrons provenientes de orbitais dos ligantes para orbitais 4f do metal.

Nos compostos organometálicos de itérbio, as bandas de transferência de carga ocorrem na região do ultravioleta/visível, sendo responsáveis por suas colorações intensas, por exemplo: YbCp_3 (verde), YbCp_2Cl (alaranjado).

Visto que a energia destas transições é sensível ao número e ao tipo de grupos doadores de elétrons, as bandas de transferência de carga podem ser empregadas tanto na investigação estrutural, no estado sólido, analisando-se séries com um mesmo ligante e os diversos centros metálicos [40], como também no estudo sistemático da capacidade redutora de ânions ligados ao íon lantanídeo através da relação [41]:

$$\sigma_{\text{(T.C.)}} = \chi_{\text{opt.(L)}} - \chi_{\text{opt.(M)}} - 30\text{kK}$$

sendo $\sigma_{\text{(T.C.)}}$ o máximo de absorção da primeira banda de transferência de carga e χ_{opt} os valores não corrigidos das eletronegatividades ópticas do ligante (L) e do metal (M).

Como o processo de transferência de carga, neste caso, envolve a doação de um elétron de um orbital de um ligante para o centro metálico passível de redução, pode-se prever que quanto mais facilmente redutível é o metal, menor deve ser a energia da banda de transferência de carga. Este comportamento é, de fato, constatado para os íons lantanídeos. Comparando-se uma série de compostos com o mesmo ligante, a posição das bandas de transferência de carga varia quase linearmente com o potencial de redução $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$, obedecendo a sequência [39]:

Os espectros de absorção na região do visível-ultravioleta registrados para os compostos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}$ e Yb) em solução de benzeno apresentam bandas atribuídas à transferência de carga ligante-metal (Tabela IV.5-X), com seus máximos de absorção deslocados para números de onda mais altos, na mesma sequência do aumento potencial de redução $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$.

Tabela IV.5-X- Bandas de transferência de carga dos compostos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$.

$\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$	Banda de T.C. (cm^{-1})
Eu	15484
	23958
Yb	16289
	21190
	25906
Sm	23923
	25906
Tm	24875
	30581

Na Figura IV.5-5 apresenta-se, como exemplo, o espectro de absorção na região do ultravioleta (bandas de transferência de carga) do composto $\text{YbCp}_3\cdot\text{HMPA}$ em solução de benzeno.

Figura IV.5-5 - Espectro de absorção na região do ultravioleta (bandas de transferência de carga) do composto $\text{YbCp}_3\cdot\text{HMPA}$, em solução de benzeno.

Representando-se os máximos de absorção das bandas de transferência de carga dos espectros dos compostos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ em função do potenciais de redução dos respectivos íons lantanídeos, Figura IV.5-6, observa-se uma tendência quase linear, tanto para a primeira banda de transferência de carga (CT I), como para a segunda (CT II), evidenciando que estes compostos se comportam dentro do previsto para esta série centros metálicos.

Figura IV.5-6 - Máximo de absorção das bandas de transferência de carga dos compostos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}$ e Yb) em função do potencial de redução $\text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{2+}$ dos respectivos íons.

IV.6 - Medidas de Susceptibilidade Magnética

IV.6.1 Algumas Considerações sobre as Propriedades Magnéticas das Substâncias [42-44]

Quando uma substância é submetida a um campo magnético homogêneo de intensidade H , o fluxo magnético, B , dentro da substância pode ser descrito por:

$$B = H + 4\pi I \quad [\text{Eq. IV.6-1}]$$

onde I corresponde à intensidade da magnetização.

A relação B/H , ou seja fluxo magnético dentro da substância em relação ao campo magnético aplicado, corresponde à permeabilidade magnética da matéria e é dada por:

$$B/H = 1 + 4\pi(I/H) = 1 + 4\pi\chi \quad [\text{Eq. IV.6-2}]$$

onde χ é a susceptibilidade magnética por unidade de volume, ou simplesmente a susceptibilidade por volume.

Qualquer método experimental para determinação de susceptibilidade magnética depende das medidas de B/H , ou seja, um elemento de volume dv sujeito a um campo magnético H e um gradiente $\partial H/\partial \chi$ experimentará uma força df , dada por:

$$df = (\kappa - \kappa_0)dvH.\partial H/\partial \chi \quad [\text{Eq. IV.6-3}]$$

onde κ e κ_0 são a susceptibilidade por volume do corpo e de sua vizinhança, respectivamente.

Em geral é mais conveniente medir-se massa do que volume, tendo-se então susceptibilidade magnética por grama de material, χ_g , que pode ser dada por:

$$\chi_g = \kappa/\rho \quad [\text{Eq. IV.6-4}]$$

onde ρ é a densidade do material.

Analogamente obtém-se susceptibilidade por mol como:

$$\chi_M = \chi_g M \quad [\text{Eq. IV.6-5}]$$

com M sendo o peso molecular da substância.

É possível, também, relacionar-se a intensidade da magnetização à taxa de variação da energia na substância sob o campo magnético ($\partial W/\partial H$), empregando-se a relação:

$$I = -\partial W/\partial H \quad [\text{Eq. IV.6-6}]$$

Observando-se esta equação nota-se dois tipos de comportamento magnético dependendo do sinal de I : (i) diamagnetismo e (ii) paramagnetismo. Os fenômenos como antiferromagnetismo, ferro e ferrimagnetismo são forma especial de paramagnetismo.

(i) Diamagnetismo

Quando a intensidade da magnetização é negativa, diz-se que a substância é diamagnética. Em termos clássicos pode-se dizer que a densidade de linhas de força internas da amostra é menor do que a externa. Tais substâncias, quando introduzidas em um campo magnético não homogêneo tendem a se mover para regiões onde o campo é menor. Esta repulsão sofrida pela amostra em relação ao campo magnético externo pode ser melhor entendida em termos de energia, ou seja, $\partial W/\partial H$ será positivo quando I for negativo. Isto significa que a energia da amostra será maior quanto maior for H .

O valor da susceptibilidade magnética molar de uma substância diamagnética é negativo e da ordem de -1 até $-100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. A susceptibilidade diamagnética não depende da força do campo aplicado e normalmente é independente da temperatura.

Diamagnetismo é uma propriedade de toda matéria e surge da interação de elétrons emparelhados com o campo magnético. Em termos quânticos χ_M para substâncias diamagnéticas pode ser descrita como:

$$\chi_M = \frac{Ne^2}{6mc^2} \int R(r)^2 r^2 dr \quad [\text{Eq. IV.6-7}]$$

onde $R(r)$ corresponde a parte radial da função de onda do elétron.

A susceptibilidade diamagnética de átomos em moléculas é aditiva com alguns limites, e é considerada para os ligantes na correção diamagnética, quando se estuda as propriedades magnéticas de complexos de metais de transição.

(ii) Paramagnetismo

A susceptibilidade paramagnética apresenta valores positivos. Isto quer dizer que substâncias paramagnéticas produzem um fluxo de força no mesmo sentido que o campo externo aplicado. Este comportamento pode ser compreendido quando consideramos que cada átomo ou molécula das substâncias paramagnéticas atuam como pequenos dipolos magnéticos, que sob a ação de um campo magnético externo, sofrem orientação paralela ao sentido deste campo. A orientação dos dipolos magnéticos das substâncias pode ser perturbada pela agitação térmica, o que justifica o fato de algumas substâncias diamagnéticas apresentarem, às vezes, fraca susceptibilidade paramagnética.

O momento angular de um elétron confere ao átomo as propriedades de um dipolo magnético permanente. O momento angular pode ser tanto orbital, resultante do movimento do elétron ao redor do núcleo, ou de spin, proveniente da rotação efetiva do elétron ao redor de seu próprio eixo. Considerando-se uma direção, por exemplo o eixo z, descreve-se os componentes do dipolo magnético do átomo, nesta direção, como:

$$\mu_z = L_z + 2S_z \quad [\text{Eq. IV.6-8}]$$

onde L_z e S_z são a soma das contribuições orbitais e spin para momento angular dos elétrons no átomo na direção considerada.

Para um conjunto de dipolos magnéticos não interagentes entre si, com energia de alinhamento menor do que a energia térmica disponível para o átomo, kT , tem-se que a susceptibilidade magnética varia inversamente com a temperatura, conforme a lei de Curie, podendo ser descrito pela equação:

$$\chi_g = C/T \quad [\text{Eq. IV.6-9}]$$

sendo C corresponde a constante de Curie e χ_g a susceptibilidade magnética por grama do átomo, ao qual a propriedade magnética é atribuída.

A aplicação de medidas de momento magnético em química é mais conveniente utilizando-se o momento magnético efetivo, que pode ser definido pelas expressões:

$$\mu_{\text{ef}} = \left(\frac{3k}{N\beta^2} \right)^{1/2} (\chi_A T)^{1/2} \quad [\text{Eq. IV.6-10}]$$

$$\mu_{\text{ef}} = 2,828 (\chi_A T)^{1/2}$$

k é a constante de Boltzmann, β é o magneton de Bohr, N é o número de Avogadro e T é a temperatura absoluta.

Quando a lei de Curie é obedecida, μ_{ef} é independente da temperatura mas, na realidade, poucos sistemas obedecem esta lei, de maneira que sua variante, conhecida como a Lei de Curie - Weiss, é mais apropriada para representar a susceptibilidade magnética destes sistemas, numa vasta faixa de temperatura. A lei de Curie-Weiss pode ser descrita então como:

$$\chi_A = C/(T + \theta) \quad [\text{Eq. IV.6-11}]$$

sendo θ a constante de Weiss.

As leis de Curie e Curie-Weiss têm origem empírica. O tratamento teórico da influência da temperatura nas propriedades magnéticas das substâncias foi feito, inicialmente, por Langevin, do ponto de vista da mecânica clássica, com auxílio da distribuição estatística de Boltzmann dos magnetons elementares, ou seja, dos elétrons, em equilíbrio térmico. Posteriormente este tratamento foi aprimorado por van Vleck com considerações da mecânica quântica.

IV.6.1.1 - Teoria Clássica do Paramagnetismo [42,43,45]

A energia de um dipolo magnético sujeito a um campo de força com intensidade H pode ser dada por:

$$E_{\text{mag.}} = -\mu \cdot H \cdot \cos\theta \quad [\text{Eq. IV.6-12}]$$

sendo θ o ângulo entre a direção do campo e o eixo do vetor do momento magnético.

Para um sistema com N partículas iguais tem-se:

$$E = -N \cdot \mu \cdot H \cdot \cos\theta = -MH \quad [\text{Eq. IV.6-13}]$$

onde M corresponde à magnetização.

A integração de todos os ângulos admissíveis conduz, com auxílio da estatística de Boltzman, à expressão:

$$\overline{\cos\theta} = \coth\left(\frac{\mu \cdot H}{k \cdot T}\right) - \frac{k \cdot T}{\mu \cdot H} = L(a),$$

$$a = \frac{\mu \cdot H}{k \cdot T}$$
[Eq. IV.6-14]

sendo que $L(a)$ é a função de Langevin expressa por:

$$L(a) = -\frac{1}{a} \coth a$$
[Eq. IV.6-15]

Para temperaturas usuais e campo magnético de pouca intensidade tem-se $a \ll 1$, de maneira que:

$$\overline{\cos\theta} = L(a) = \frac{a}{3} = \frac{\mu \cdot H}{3k \cdot T}$$
[Eq. IV.6-16]

Considerando-se que $\chi_{\text{Mol}} = M/H$ obtém-se para a susceptibilidade molar a seguinte equação, que corresponde a Lei de Curie:

$$\chi_m = \frac{M}{H} = \frac{N_L \cdot \mu \cdot \overline{\cos\theta}}{H} = \frac{N_L \mu^2}{3k \cdot T}$$
[Eq. IV.6-17]

ou seja:

$$\chi_m = \frac{C}{T}, \text{ sendo que: } C = \frac{N_L \mu^2}{3k \cdot T}.$$

Segundo a equação equação acima, quando $N = N_L$, o momento magnético efetivo pode ser definido como:

$$\mu_{\text{ef}}^2 = \frac{3k \cdot T \chi_m}{N_L} \cong 8 \chi_m \cdot T$$
[Eq. IV.6-18]

IV.6.1.2 - Paramagnetismo de Acordo com a Mecânica Quântica.

Equação de Van Vleck [44-46]

A abordagem do paramagnetismo pela mecânica clássica através do modelo do dipolo magnético é limitada, não permitindo uma discussão mais detalhada da magnetoquímica. Com o advento da mecânica quântica, passou-se a considerar que o momento orbital de um elétron não é mais passível a diversas orientações na direção do campo magnético. Sua orientação respeita as possibilidades definidas através de níveis de energia quantizados.

Sob a ação de um campo magnético H , a energia correspondente a uma função de onda Ψ_i se desdobra nos seguintes níveis:

$$E_i = E_i^0 + s_i H + q_i H^2 + \dots \quad [\text{Eq. IV.6-19}]$$

onde E_i^0 corresponde a energia do campo magnético externo e s_i e q_i são os coeficientes do Efeito Zeemann de primeira e segunda ordem. O primeiro termo diz respeito às interações dos elétrons dentro nos níveis de energia populados e os demais às interações entre os elétrons dos níveis populados e níveis excitados vazios

Dada a relação:

$$\mu = -\frac{\partial E}{\partial H} \quad [\text{Eq. IV.6-20}]$$

pode-se obter o momento magnético para um nível i através da equação:

$$\mu_i = -\frac{\partial E_i}{\partial H} = -s_i - 2q_i H - \dots \quad [\text{Eq. IV.6-21}]$$

Empregando-se a distribuição estatística de Maxwell-Boltzmann, pode-se obter o momento magnético total (M) e com ele a magnetização M :

$$M = N_L \bar{\mu} = N_L \frac{\sum_i \mu_i \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad [\text{Eq. IV.6-22}]$$

Considerando-se que o momento magnético médio deve ser nulo na ausência de campo magnético, $\bar{\mu} = 0$, e partindo-se do pressuposto que $E_i/kT \ll 1$, chega-se a equação de van Vleck:

$$\chi^M = \frac{\overline{M}}{H} = \frac{N_L}{k \cdot T} \frac{\sum_i (s_i^2 - 2q_i T) \cdot e^{-\frac{E_i^0}{k \cdot T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i^0}{k \cdot T}}} \quad [\text{Eq. IV.6-23}]$$

Admitindo-se que $E_i/k \cdot T \ll 1$, considera-se que o desdobramento dos níveis energéticos é menor do que a agitação térmica. Isto é válido quando se trata de temperaturas próximas a ambiente. Sob temperaturas muito baixas, ou ainda sob campo magnético muito intenso, passa a não ser mais válida a igualdade descrita pela equação de van Vleck.

Sob baixas temperaturas apenas os níveis de energia mais baixos encontram-se polulados. A energia E_i dos i -ésimos níveis M_j pode, então, ser calculados pela expressão:

$$E_i = E_{M_j} = -g \cdot \mu_B \cdot M_j \cdot H \quad [\text{Eq. IV.6-24}]$$

Introduzindo-se a energia dos níveis M_j na equação de van Vleck tem-se:

$$\chi_M = -\frac{N_L}{H} \cdot g \cdot \mu_B \cdot \frac{\sum_j M_j \cdot e^{-(M_j \cdot g \cdot \mu_B \cdot H)}}{\sum_j e^{-(M_j \cdot g \cdot \mu_B \cdot H)}} \quad [\text{Eq. IV.6-25}]$$

De onde deriva a função de Brillouin, que é descrita por:

$$\chi_M = \frac{N_L}{H} g \cdot \mu_B \cdot J \cdot \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} y \right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J} \quad [\text{Eq. IV.6-26}]$$

onde $y = g \cdot \mu_B \cdot J \cdot H / k \cdot T$.

Quando $J \rightarrow \infty$, a função de Brillouin equivale a função de Langevin (Eq. IV.6-15) derivada através do tratamento clássico do paramagnetismo.

IV 6.2 - Algumas Considerações sobre as Propriedades Magnéticas dos íons Ln^{3+} [33,45,47]

A configuração eletrônica dos íons lantanídeos dá origem aos termos ^{2S+1}L que, devido ao acoplamento spin-órbita, se desdobram em $^{2S+1}L_J$. Cada termo J encerra uma degenerescência $2J + 1$ que, pela ação do campo cristalino, é rompida, originando os dupletos de Kramer. Estes, por sua vez, desdobram-se quando na presença de um campo magnético externo.

Quando o desdobramento do multipletto $^{2S+1}L_J$ é maior do que a energia térmica ($\Delta E_J \gg k.T$) ocorre a população somente do nível de energia mais baixa, que pode ser representado por apenas um dos números quânticos J . Para estes casos a susceptibilidade magnética molar pode ser determinada, segundo van Vleck, pela equação:

$$\chi_m = \frac{N_L \mu_B^2 g_J^2}{3k.T} J(J+1) + \chi_{TTP} \quad [\text{Eq. IV.6-27}]$$

onde o g , o fator de Landé, é dado por:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad [\text{Eq. IV.6-28}]$$

A porção da susceptibilidade independente da temperatura, χ_{TTP} , tem como origem o acoplamento, por influência do campo magnético, dos níveis fundamentais do sistema com níveis de energia mais alta e é obtido pela seguinte relação:

$$\chi_{TTP} = N_L \mu_B^2 \frac{[F(L, S, J)]^2 [(L+S)^2 - J^2]}{6J(J+1)} \quad [\text{Eq. IV.6-29}]$$

Normalmente a contribuição de χ_{TTP} ao valor da susceptibilidade magnética é muito pequena, sendo desprezada nos cálculos da susceptibilidade molar.

Nos casos onde o desdobramento dos níveis J é menor do que a energia térmica ($\Delta E_J \ll k.T$), ocorre a população dos níveis excitados com grande contribuição à susceptibilidade magnética. Quando isto ocorre, não se pode mais admitir apenas um valor de J devendo-se

considerar o número quântico orbital total L , e número quântico de spin total S , podendo-se calcular a susceptibilidade magnética através da seguinte variação da equação de van Vleck:

$$\chi_M = \frac{NL\mu_B^2}{3k.T} [L(L+1) + 4S(S+1)] \quad [\text{Eq. IV.6-30}]$$

O momento magnético efetivo pode ser calculado correlacionando-se a susceptibilidade magnética, dada para os dois casos pelas equações acima, com a equação de Langevin, apresentada no item IV.1.6.1, obtendo-se:

(i) para $\Delta E_J \gg k.T$

$$\mu_{\text{ef}}^2 = g_J^2 \mu_B^2 [J(J+1)] \quad [\text{Eq. IV.6-31}]$$

(ii) para $\Delta E_J \ll k.T$

$$\mu_{\text{ef}}^2 = \mu_B^2 [L(L+1) + 4S(S+1)] \quad [\text{Eq. IV.6-32}]$$

Para a maioria dos íons lantanídeos trivalentes a diferença de energia entre os níveis J fundamentais e excitado é maior do que algumas centenas de cm^{-1} (ver diagrama de energia dos níveis dos íons Ln^{3+} na página 61). Porém nos íons Sm^{3+} e Eu^{3+} os primeiros níveis J excitados ($^6\text{H}_{7/2}$ e $^7\text{H}_1$, respectivamente) posicionam-se muito próximos dos níveis J fundamentais ($^6\text{H}_{5/2}$ e $^7\text{H}_0$) permitindo a população térmica dos níveis excitados. Isto leva, consequentemente, a um aumento da susceptibilidade magnética advindo da contribuição do efeito Zeemann de primeira ordem. Além disto, a interação dos níveis $J=0$ e $J=1$, do íon Eu^{3+} , e a proximidade dos níveis $J=5/2$ e $J=7/2$, do íon Sm^{3+} dão origem a uma apreciável contribuição do efeito Zeemann de segunda ordem. Isto pode ser constatado, por exemplo, pelo paramagnetismo independente da temperatura, relativamente alto, observado para o íon európio em medidas feitas a baixas temperaturas.

IV.6.3 -Propriedades Magnéticas do Composto CeCp₃·HMPA

Medidas de susceptibilidade magnética do composto CeCp₃·HMPA foram realizadas em temperatura variando de 4,2 até 300 K (temperatura ambiente). A partir da determinação dos valores de χ_g , (susceptibilidade magnética por grama) fez-se a correção diamagnética referente aos ligantes e íon central e calculou-se os valores de χ_M (susceptibilidade magnética por mol) e seu recíproco $1/\chi_M$.

Os valores de momento magnético efetivo ao quadrado (μ_{eff}^2) foram calculados a partir da expressão:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 8 \cdot \chi_M \cdot T$$

e seus valores são apresentados no Apêndice deste trabalho.

O íon cério trivalente apresenta configuração eletrônica [Xe]4f¹. A esta configuração corresponde estado fundamental ^2F_J que, devido ao acoplamento spin-órbita, pode ser desdobrado em dois componentes: $J = 5/2$ e $J = 7/2$. Estes, sob a ação de um campo cristalino não cúbico, desdobram-se em: $2J + 1$, dando origem aos dupletes de Kramer, três para o nível fundamental $^2F_{5/2}$ e quatro para o primeiro nível excitado $^2F_{7/2}$, que, por sua vez, sofrem desdobramento sob ação de um campo magnético (Figura IV.6-1).

Figura IV.6-1 - Diagrama dos níveis de energia aproximados do íon Ce³⁺ (Campo cristalino com simetria D_{3h}).

Dado que para o íon Ce^{3+} o fator de Lande, g_J , é igual a 6/7, obtem-se o valor de momento magnético teórico:

$$\mu_g^2 = 6,43 (\text{MB})^2$$

Sua susceptibilidade magnética pode ser dada pela equação:

$$\chi_M = 0,804/T + 47,5 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3/\text{PA}]$$

Considerando-se que o termo correspondente a susceptibilidade dependente da temperatura implica em uma contribuição magnética muito pequena para a susceptibilidade molar, este pode ser então desprezado.

Na Figura IV.6-2 encontra-se a curva dos valores de $1/\chi_M$ em função da temperatura. Estes valores se elevam com o aumento da temperatura, mas não linearmente. Apenas a partir da temperatura de 70K observa-se um comportamento linear, que permite ser descrito pela lei de Curie-Weiss, representada pela equação:

$$\chi_M = C/T - \theta$$

As constantes empíricas C e θ foram determinadas através de método de regreção linear da curva $1/\chi_M$ versus temperatura na região de 70 a 300 K. Estas são apresentadas na Tabela IV.6-I, juntamente com os dados para os compostos $\text{CeCp}_3 \cdot \text{B}$ ($\text{B} = \text{THF}$, NCCH_3 e $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$).

Tabela IV.6-I - Constantes empíricas C e θ dos compostos $\text{CeCp}_3 \cdot \text{B}$.

$\text{CeCp}_3 \cdot \text{B}$	C	θ
B	$(\text{m}^3 \cdot \text{grd} \cdot \text{Mol}^{-1})$	(K)
HMPA	0,78	-71
$\text{THF}^{[48]}$	0.82	-62
$\text{NCCH}_3^{[48]}$	0.76	-46
$\text{CNC}_6\text{H}_{11}^{[33]}$	0,71	-27

A semelhança dos valores das constantes empírica C e θ , reunidos na Tabela IV.6-I, deve-se ao fato de que nestes compostos em questão o íon cério³⁺ encontra-se envolvido em uma mesma simetria, sob a influência de um ambiente químico que difere apenas em função da contribuição exercida pelas diferentes bases de Lewis. Entretanto considerações sobre a variação do caráter covalente destes compostos podem melhores descritas comparando-se os seus valores de momento magnético efetivo.

Figura IV.6-2 - Valores de $1/\chi_M$ do composto $CeCp_3.HMPA$ em função da temperatura.

Os valores de μ_{eff}^2 versus temperatura para o composto $CeCp_3.HMPA$, Figura IV.6-3, descrevem uma curva convexa cuja inclinação diminui com o aumento da temperatura. Isto significa que com o aumento da temperatura os níveis de campo cristalino mais excitado encontram-se parcialmente populados. A população completa destes níveis, entretanto, não é atingida visto que a curva segue em sua tendência crescente mesmo a 300K, temperatura máxima medida. Caso esta saturação fosse atingida, a curva apresentaria um patamar horizontal na região de temperaturas próximas à ambiente com valor de μ_{eff}^2 igual àquele calculado para o íon cério livre, $6,43 \text{ (MB)}^2$. Isto não se observa para o composto em questão, cujo valor de μ_{eff}^2 à temperatura ambiente corresponde a $5,08 \text{ (MB)}^2$.

Figura IV.6-3 - Valores de μ_{ef}^2 do composto $\text{CeCp}_3\cdot\text{HMPA}$ em função da temperatura.

A variação do comportamento magnético do composto $\text{CeCp}_3\cdot\text{HMPA}$ em relação ao do íon cério livre origina-se da interação dos ligantes com o centro metálico, que confere ao composto uma contribuição de caráter covalente. Esta variação, por sua vez, pode ser mensurada relacionando-se o valor de momento magnético experimental com aquele calculado teoricamente, ambos à temperatura ambiente. O fator de covalência é dado por:

$$\text{fator de covalência} = \frac{\mu_{\text{ef}}^2(\text{exp.})}{\mu_{\text{ef}}^2(\text{teor.})}$$

Na tabela IV.6-II apresentam-se os dados de μ_{ef}^2 (à temperatura ambiente) bem como os fatores de covalência calculados para os compostos $\text{CeCp}_3\cdot\text{HMPA}$ e $\text{CeCp}_3\cdot\text{B}$ ($\text{B} = \text{THF}$, NCCH_3 e $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$). Os valores de fator de covalência descritos para estes compostos permitem descreve-los em ordem crescente de caráter covalente na seguinte sequência:

Dado que o valor de μ_{ef}^2 (à temperatura ambiente.) apresentado pelo composto CeCp_3 é de $4,42 (\text{BM})^2$ [33], o que significa um fator de covalência igual a 0,687, pode-se concluir que os

ligantes ciclopentadienilos contribuem preponderantemente para o caráter covalente deste tipo de composto.

Embora os adutos acima citados não apresentem a mesma simetria que o CeCp_3 , comparado apenas sob o aspecto de ambiente químico ao redor do centro metálico, fica claro que a variação do caráter covalente por eles apresentados advém da presença dos diferentes bases de Lewis podendo-se então listá-las em ordem crescente de caráter coordenante em relação ao íon lantanídeo na seguinte sequência:

Tabela IV.6-II - Dados de μ_{ef}^2 (à temperatura ambiente.) e fator de covalência dos compostos de $\text{CeCp}_3 \cdot \text{B}$.

$\text{CeCp}_3 \cdot \text{B}$	μ_{ef}^2 (temp. amb.)	Fator de Covalência
B	$(\text{BM})^2$	
HMPA	5,083	0,790
$\text{CNC}_6\text{H}_{11}^{[33]}$	5,260	0,818
$\text{THF}^{[48]}$	5,440	0,847
$\text{NCCH}_3^{[48]}$	5,483	0,853

IV.7- Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

IV.7.1- Algumas Considerações sobre Espectroscopia RMN de ^1H de Espécies Paramagnéticas em Solução [49,50]

As espécies paramagnéticas têm um comportamento em RMN muito diferente das diamagnéticas. O paramagnetismo pode provocar deslocamentos químicos elevados dos sinais em relação a sua posição em espécies diamagnéticas e alargá-los, na medida em que encurta os tempos de relaxação. A influência das espécies paramagnéticas sobre a relaxação e os deslocamentos químicos têm uma origem comum nos dois tipos de interação existentes entre os spins eletrônicos desemparelhados e os spins nucleares:

a) Interação de contato de Fermi, ou escalar, que resulta da deslocalização da densidade de spin desemparelhado, ao longo das ligações químicas, até o núcleo em estudo;

b) Interação de pseudo-contato ou dipolar, que resulta da interação dipolo-dipolo através do espaço entre os momentos angulares eletrônicos e nucleares.

O deslocamento isotropico nos compostos paramagnéticos é resultante da contribuição destes dois efeitos podendo ser descrito por:

$$\Delta^{\text{iso}} = (\Delta H/H) = \Delta^{\text{con}} + \Delta^{\text{p.c.}} \quad [\text{Eq.IV.7-1}]$$

IV.7.1.1 - Deslocamento de Contato

O deslocamento de contato ou escalar é a porção do deslocamento paramagnético diretamente relacionada à densidade de spin eletrônico, que se deslocaliza do centro metálico paramagnético para os ligantes através das ligações químicas. Este deslocamento pode ser descrito pela expressão:

$$\Delta^{\text{con}} = \frac{\Delta\nu \times 10^6}{\nu_0} = \frac{2\pi g\beta}{\gamma_N} \frac{AS(S+1)}{3k.T} \times 10^6 \quad [\text{Eq.IV.7-2}]$$

onde S = número quântico de spin total;

β = magnéton de Bohr ($h/4\pi m.c$);

g = fator de Landé;

$\Delta\nu$ = deslocamento químico em ppm;

γ_N = razão magnetogírica;

A = constante de acoplamento hiperfina que pode ser obtida pela relação:

$$A = \frac{2\pi}{2S} g\beta\Psi^2(0) \quad [\text{Eq.IV.7-3}]$$

com $\Psi^2(0)$ = densidade eletrônica na posição do núcleo.

IV.7.1.2 - Deslocamento de Pseudo-Contato

Os momentos magnéticos da densidade eletrônica, alinhados paralelamente ao campo magnético externo, distribuídos por toda molécula com excessão da espécie ressonante, podem se acoplar ao momento magnético nuclear numa interação de caráter dipolar.

Uma avaliação do deslocamento de pseudo-contato requer o conhecimento da distribuição da densidade eletrônica em toda molécula. Esta informação não é, normalmente, disponível. Porém, se assumirmos que os elétrons desemparelhados se localizam apenas na região próxima ao íon metálico, tem-se um modelo de dipolo puntual, que pode ser tratado por equações que permitem avaliar a contribuição do deslocamento de pseudo-contato no deslocamento isotrópico. Desta forma o deslocamento de pseudo-contato pode ser determinado por:

$$\Delta^{\kappa} = -\frac{1}{4\pi} \left(1/3N_A \right) \left[\chi_{zz} - 1/2(\chi_{xx} + \chi_{yy}) \right] \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{r_i^3} - \frac{1}{4\pi} \left(1/2N_A \right) (\chi_{xx} - \chi_{yy}) \frac{\sin^2\theta_i \cos 2\phi_i}{r_i^3} \quad [\text{Eq.IV.7-4}]$$

onde N_A é a constante de Avogadro, χ_{xx} , χ_{yy} e χ_{zz} são os componentes da susceptibilidade magnética e θ e ϕ são os ângulos entre a posição do núcleo ressonante e o centro paramagnético.

Nos casos dos compostos lantanídicos, sabe-se que os orbitais 4f não se envolvem, efetivamente, em ligações covalentes com os átomos doadores. Isto leva a considerar que ocorre apenas uma deslocalização muito pequena dos elétrons desemparelhados pela molécula, de maneira que as interações de contato são muito menores do que as de pseudo-contato. Esta consideração se aplica dependendo do tipo e número de ligações entre o centro metálico e os núcleos ressonantes, não se justificando quando estes se encontram diretamente coordenados ao íon lantanídeo.

O grande acoplamento spin-órbita, característico dos íons lantanídicos, faz com que os termos ^{2S+1}L , advindo da configuração eletrônica $[Xe] 4f^n$, se desdobrem nos níveis $^{2S+1}L_J$ cuja degenerescência $2J + 1$ é quebrada sob a ação do campo cristalino nos dubletos de Kramer. Estes, por sua vez, são desdobrados quando na presença de um campo magnético externo.

A diferença de energia entre os níveis $2J + 1$ é muito pequena, ou seja, a influência do campo cristalino nos íons lantanídeos é restrita, dado as características retraídas dos orbitais 4f. Deste modo, os níveis hiperfinos resultantes do desdobramento do campo ligante apresentam-se igualmente populados, gerando um ambiente isotrópico ao redor do centro metálico. O valor médio do componente de S_z do momento angular de spin do nível fundamental pode ser descrito para os lantanídeos como:

$$\langle S_z \rangle = -\beta J(J+1)g_J(g_J - 1) \frac{H_0}{3k.T} \quad [\text{Eq.IV.7-5}]$$

com H_0 igual a intensidade do campo magnético externo.

O deslocamento de contato devido ao estado fundamental J pode ser dado pela expressão :

$$\Delta^{\text{con}} = -2\pi A\beta J(J+1)g_J(g_J - 1) / 3k.T\gamma_N \quad [\text{Eq.IV.7-6}]$$

Somente nos casos dos íons Eu^{3+} e Sm^{3+} , cujos primeiros estados excitados apresentam-se apreciavelmente populados, o deslocamento de contato exhibe uma dependência complexa com a temperatura. No caso dos demais íons lantanídeos, cujos desdobramentos dos níveis J é aproximadamente da ordem de 200 cm^{-1} , os deslocamentos de contato e pseudo-contato dependem, essencialmente, da configuração $4f^n$.

Tabela IV. 7-I - Comparação dos valores de momento magnético efetivos teóricos e os valores previstos dos deslocamentos de contato e pseudo contato dos íons lantanídeos paramagnéticos [51].

Ln^{3+}	n ($4f^n$)	μ_{ef} (MB)	Δ^{con}	Δ^{pc}
Ce	1	2,56	-3,4	-6,4
Pr	2	3,62	-10,4	-11,0
Nd	3	3,68	-15,7	-4,2
Pm	4	2,83	-	-
Sm	5	1,55-1,65	0,2	-0,7
Eu	6	3,40-3,51	37,4	4,0
Gd	7	7,94	110,3	-
Tb	8	9,7	111,4	-86
Dy	9	10,6	$\equiv 100,0$	$\equiv -100,0$
Ho	10	10,6	79,3	-39
Er	11	9,6	53,8	33
Tm	12	7,6	28,7	53
Yb	13	4,5	9,1	22

escala relativa aos valores 100 e -100 para o íon Dy^{3+} .

Os deslocamentos de contato observados em compostos lantanídicos isoestruturais são proporcionais aos valores previstos pelo densidade de elétrons desemparelhados do centro metálico. Seus valores variam, ao longo da série lantanídica, aproximadamente proporcional a variação de momentos magnéticos destes íons. Por outro lado os valores do deslocamento de pseudo contato varia distintamente dentro da série lantanídica de forma que entre os as configurações $4f^1$ e $4f^{13}$ pode ocorrer três inversões em seus sinais. [51] (Tabela.IV.7-I).

IV.7.2 - Espectros RMN de ^1H dos Compostos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$

Os espectros de ressonância magnética nuclear de prótons foram registrados para os compostos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ até Lu) e para o ligante HMPA em solução de CDCl_3 à temperatura ambiente. Estes espectros são apresentados no Apêndice deste trabalho.

O sinal do próton do grupo metil do ligante hexametilfosforamida livre apresenta-se sob a forma de duplete em 2,67 e 2,63 ppm, originários do acoplamento do próton com o átomo de fósforo-31 (spin 1/2).

O mesmo dubleto para o sinal do grupo metil do ligante observa-se nos compostos dos íons diamagnéticos lantânio (2,77 e 2,74 ppm) e lutécio (2,69 e 2,73 ppm). Nos compostos dos demais ânions paramagnéticos este sinal é observado, porém, sob a forma de singleto apresentando-se alargado e deslocado em relação à sua posição observada para o ligante livre e para os compostos de lantânio e lutécio. Conclui-se, a partir do sinal do próton do grupo metil que, a porção $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ deve girar livremente sobre o eixo P-O-Ln.

O sinal do próton do grupo ciclopentadienilo é observado para os compostos de lantânio em 6,00 ppm e para o composto de lutécio em 6,11 ppm. Seus valores em ppm para demais compostos dos íons paramagnéticos apresentam-se reunidos na Tabela IV.7-II.

Exceto para os compostos de holmio e itérbio observou-se apenas um sinal para o grupo Cp^- , o que indica que estes ânions encontram-se em posições equivalentes ao redor do centro metálico.

Os compostos de holmio e itérbio apresentam dois sinais para o próton do grupo Cp^- com intensidades relativas 1:2. Isto poderia ser explicado pelo impedimento da rotação dos anéis ciclopentadienilos. Entretanto considerações mais concretas a este respeito só podem ser feitas com a disponibilidade de dados estruturais destes compostos.

O composto de európio apresenta o sinal do próton do grupo Cp em 14,46 ppm e para o próton do grupo metil em 29,70 ppm. Porém suas intensidades são muito pequenas quando comparadas aos sinais apresentados em 2,67 e 2,87 ppm, que podem ser provenientes da base livre em solução advinda do desproporcionamento do composto em:

Tabela IV.7-II - Dados dos espectros RMN-¹H
dos compostos LnCp₃·HMPA

Ln	δ _(Cp) ppm	δ _(CH₃) ppm
La	6,00	2,78 2,74
Ce	5,61	0,49
Pr	9,65	-8,92
Nd	1,41	-4,32
Sm	10,57	1,39
Eu	14,76	29,71
Gd	2,93 (larga)	1,20 (larga)
Tb	102,09	-39,80
Dy	101,94	-66,42
Ho	145,74	-67,90
	103,84	
Er	31,82	-13,69
Tm	-13,32	16,92
Yb	-29,07	26,44
	-58,02	
Lu	6,11	2,73 2,69

Os valores do deslocamento paramagnético provocado pelos centros metálicos foram determinados tomando-se como padrão os sinais, dos respectivos prótons, no composto diamagnético de lantânio. Estes valores, representados em função do número atômico do íon lantanídeo, são mostrados na Figura IV.7-1.

Obseva-se que o deslocamento paramagnético dos sinais dos prótons dos compostos em estudo varia, ao longo da série lantanídica, comparavelmente à variação do momento magnético dos íons lantanídeos trivalentes (Figura IV.7-2). Entretanto as variações dos sinais destes deslocamentos (positivos e negativos) evidenciam a forte contribuição do termo de pseudo-contato no deslocamento paramagnético dos sinais dos prótons tanto do ligante hexametilfosforamida como do ânion ciclopentadieneto.

Figura IV.7-1 - Deslocamento paramagnético dos sinais dos prótons dos adutos $\text{LnCp}_3 \cdot \text{HMPA}$ calculados em relação ao sinais dos prótons do composto $\text{LaCp}_3 \cdot \text{HMPA}$.

Figura IV.7-2 - Momento magnético, em MB, dos íons lantanídeos trivalentes [52].

IV.8 - Referências Bibliográficas.

- [1] S. J. Lyle, M. M. Rahman; *Talanta* **10** (1973) 1177.
- [2] D. F. Peppard, G. W. Mason; S. Lewey; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 2271.
- [3] S. Sierkierski, I. Fidelis; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34** (1972) 2225.
- [4] C. K. Jørgensen; "Orbitals in Atoms and Molecules", Academic Press, New York, 1962.
- [5] L. J. Nugent; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32** (1970) 3485.
- [6] S. P. Sinha in "Systematics and Properties of the Lanthanides" chapter 3, edited by S. P. Sinha, Nato ASI Series; Serie C, 109; D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1982.
- [7] H. P. Fritz; *Adv. Organometal. Chem.* **1** (1964) 239.
- [8] L. C. Thomas; R. A. Chittenden; *Spectrochim. Acta* **20** (1964) 467.
- [9] N. B. Colthup; "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York 1964.
- [10] K. Nakamoto; "Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganic and Coordination Compounds", John Willey & Sons; New York, 1978.
- [11] B. Kanellakopulos, R. Maier, J. Heuser; *J. Alloys Comp.* **176** (1991) 89.
- [12] A. B. P. Lever; "Inorganic Electronic Spectroscopy" Elsevier, Amsterdam, 1968.
- [13] B. G. Wybourne; "Spectroscopic Properties of Rare Earth", Willey, New York, 1965.
- [14] W. T. Carnall in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth", vol 3, 170-208; edited by K. G. Gschneidner Jr. and L. Eyring, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1979.
- [15] C. K. Jørgensen, R. Reisfeld; *Inorg. Chem. Conc. I*; Springer Verlag, New York, 1977.
- [16] C. K. Jørgensen, B. R. Judd; *Mol. Phys.* **8** (1964) 281.
- [17] G. R. Choppin, D. E. Henrie, R. Buijs; *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1743.
- [18] S. F. Mason; R. D. Peacock, B. Steward; *Mol. Phys.* **30** (1975) 1829.
- [19] R. D. Peacock, *Struct. Bond.* **22** (1975) 83.
- [20] R. D. Peacock, *Mol. Phys.* **33** (1977) 1239.
- [21] D. E. Henrie, R. L. Fellows, G. R. Choppin; *Coord. Chem. Rev.* **18** (1976) 199.
- [22] S. F. Mason; *Struc. Bond.* **39** (1980) 43.
- [23] O. Blasse, A. Brill; *Philips Tech. Rev.* **31** (1970) 303.
- [24] J. R. Faulkner, F. S. Richardson; *Mol. Phys.* **35** (1978) 1141.

- [25] B. R. Judd; J. Chem. Phys. **70** (1979) 4830.
- [26] J. B. Grubber, J. G. Conway; J. Chem. Phys. **32** (1960) 1178.
- [27] S. Hüfner in "Systematics and Properties os the Lanthanides" chapter 8, edited by S. P. Sinha, Nato ASI Series; Serie C, 109; D. Reidel Publ. Co. Dordrecht, 1982.
- [28] R. D. Fischer, H. Fischer; J. Organometal. Chem. **8** (1967) 155.
- [29] P. Caro, J. Derouet; Bull. Soc. Chim. Fr. **1** (1972) 46.
- [30] D. E. Henrie, G. R. Choppin; J. Chem. Phys. **49** (1968) 477.
- [31] S. P. Sinha; Spectrochim. Acta **22** (1966) 57.
- [32] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite; Argone Natl. Lab. Rept. ANL 78XX95; (1978)
- [33] C. Apostolidis, Tese de Doutorado, Universidade Heidelberg, Alemanha, 1982.
- [34] H. H. Casper, H. E. Rast, R. A. Buchanan; J. Chem. Phys. **42** (1965) 3214.
- [35] D. D. MacCraken, W. S. Dorn "Numerical Methods and Fortran Programing" Willey, N.Y. 1966.
- [36] R. Pappalardo, J. Phys. **49** (1968) 1545.
- [37] R. D. Fischer, H. Fischer; J. Organometal. Chem. **4** (1965) 415.
- [38] C. V. Banks, M. R. Heusinkveld, J. W. O'Laughlin; Anal. Chem. **33** (1961) 1235.
- [39] C. K. Jørgensen; Mol. Phys. **5** (1962) 271.
- [40] C. Barnes, H. Pincott; J. Chem. Soc. (A) (1966) 842.
- [41] C. K. Jørgensen; Progr. Inorg. Chem. **12** (1970) 101.
- [42] N. B. Figgis in "Technique of Inorganic Chemistry" edited by H. B. Jonassen and A. Weissberger, vol. IV, pg 135, Interscience, New York, 1965.
- [43] F. E. Mabbs, D. J. Machin "Magnetism and Transition Metal Complexes", John Willey, London, 1973.
- [44] R. S. Drago in "Physical Methods for Chemists", chapter 11, pg 469, edited by R. S. Drago, Saunders College Publ., Mexico City, 1992.
- [46] J. H. van Vleck "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", chapters 6 and 7, University Press, London, 1932.
- [47] J. Rossat-Mignot in "Systematics and Properties of the Lanthanides" chapter 7, edited by S. P. Sinha, Nato ASI Series; Serie C, 109, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1982.
- [48] Dados obtidos junto ao gupo do Prof.Dr. B. Kanellakopulos (KFK - Karlsruhe).
- [49] V. M. S. Gil, C. F. G. C. Geraldes, "Ressonância Magnética Nuclear", capítulo 4, Fundação Calouste Gunbenkian, Coimbra, 1987.

- [50] I. Bertini, C. Luchinat in "Physical Methods for Chemists", chapter 4, edited by R. S. Drago, Saunders Publ., Mexico City, 1992.
- [51] R. D. Fischer in "Organometallics of f-Elements", edited by T. J. Marks and R. D. Fischer, 227-377, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1979.
- [52] G. R. Choppin in "Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Science", chapter 1, pg 10, edited by J. G. G. Bünzli and G. R. Choppin, Elsevier Publ., New York, 1989.

CAPÍTULO V

V.1 - Algumas Considerações sobre Compostos do Tipo LnCp₂X e LnCpX₂

Os compostos do tipo LnCp₂X apresentam uma posição estratégica como precursor de derivados organolantanídeos heteroléticos. São conhecidos desde 1963, a partir da síntese de LnCp₂Cl, descrita por Maginn e col. [1], através da reação entre o cloreto anidro de lantanídeo e ciclopentadieneto de sódio na relação molar 1:2 em meio de THF:

São isolados sob a forma monomérica como adutos com tetraidrofurano e, após a remoção deste com o auxílio de um rotoevaporador, apresentam-se sob a forma dimérica com os ânions cloretos atuando como ponte entre dois centros metálicos. Isto pode ser verificado pela estrutura cristalina do composto de itérbio, $[\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ [2], apresentado na Figura V.1 -1, onde se observa- que os ânions cloretos localizam-se praticamente equidistante dos dois centros metálicos. Estes, por sua vez, apresentam-se como o centro de um tetraedro distorcido, que contém em seus vértices dois ânions ciclopentadienatos e dois ânions cloretos cada.

Figura V.1-1 - Estrutura molecular do composto $[\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2$ [2].

A insaturação na esfera de coordenação do íon lantanídeo nesta categoria de compostos apresenta-se refletida não apenas no alto caráter ácido de Lewis que estes apresentam como também no fato deste tipo de compostos não serem conhecidos para os cátions lantanídeos do início da série.

Uma outra rota de síntese descrita inicialmente por Dornberger [3] e posteriormente adaptada por Mastoroudi [4] foi empregada para a preparação dos derivados organolantanídicos YbCp_2X contendo os demais halogenetos a partir da reação entre o trisciclopentadienilo de itérbio e o respectivo halogeneto de amônio:

Os compostos YbCp_2X acima referidos são solúveis em solventes polares e apolares e sofrem sublimação a cerca de 120-150°C.

A obtenção de compostos do tipo YbCp_2R , com $\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 e $\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5$ foi realizada por Tsutsui e Ely [5-7] a partir da reação:

constitui um exemplo do potencial dos diciclopentadienilocloreto de lantanídeos como material de partida na preparação de demais derivados organolantanídicos.

Os ciclopentadienilodicloretos de lantanídeos foram descritos inicialmente também em 1963 por Manastyrskyj [8], através de três rotas de síntese:

Estes compostos apresentam-se sob a forma monomérica coordenados a três moléculas de tetraidrofurano conforme pode ser constatado na estrutura molecular do composto $\text{ErCpCl}_2 \cdot 3\text{THF}$, elucidada por Day [9] e apresentada na Figura V.1-2. Observa-se que o cátion érbio está envolvido em um arranjo octaédrico distorcido, com as moléculas de THF ocupando posições meridionais e os ânions cloretos acomodados opostamente em torno do centro metálico.

Figura V.1-2 - Estrutura molecular do composto $\text{Er}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}_2 \cdot 3\text{THF}$ [9].

O composto $\text{LuCp}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$, descrito por Schumann em 1989 [10], foi obtido através da reação entre o trifluorometanossulfonato anidro de lutécio e o ciclopentadieneto de sódio, em relação molar 1:1, em meio de tetraidrofurano. Este composto apresenta em sua estrutura molecular (Figura V.1-3), o cátion lutécio envolvido em um arranjo pseudooctaédrico na forma monomérica, com os ânions trifluorometanossulfonato coordenados sob a forma monodentada através do átomo de oxigênio.

Figura V.1-3 - Estrutura molecular do composto $\text{LuCp}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$ [10].

V.2 - Compostos de Íterbio Contendo Ânions Ciclopentadieneto e Metanossulfonato

V.2.1 - Síntese dos Compostos $[YbCp_2(SO_3CH_3)]_2$ e $YbCp(SO_3CH_3)_2$

A partir da reação entre o metanossulfonato de íterbio e o ciclopentadieneto de potássio na relação molar 1:2, em meio de tetraidrofurano sob refluxo, durante o período de 7 dias, preparou-se o composto diciclopentadienilometanossulfonato íterbio (III), conforme descrito na equação de reação abaixo:

Após extração com éter etílico durante o período de sete dias isolou-se o composto sob a forma de cristais cor-de-laranja.

Empregando-se a relação molar 1:1 entre o metanossulfonato de íterbio e o ciclopentadieneto de potássio, tentou-se realizar a substituição de um ânion metanossulfonato por um ânion ciclopentadieneto na esfera de coordenação do cátion íterbio nas condições de reação análogas àquelas citadas na reação acima. Porém, obteve-se como resultado o composto $[YbCp_2(SO_3CH_3)]_2$. Não obstante das variações estudadas como o aumento do tempo de reação para 10 dias, adição lenta do ciclopentadieneto de potássio em solução de tetraidrofurano ou ainda a realização da reação sob temperatura ambiente sempre ocorreu a reação não estequiométrica com a substituição de dois anions metanossulfonatos por ciclopentadieneto:

Partindo-se, então, do trisciclopentadienilo de íterbio e o respectivo metanossulfonato na relação molar 1:2 em meio de tetraidrofurano, tentou-se processar a reação de desproporcionamento conforme a equação abaixo:

Entretanto esta reação não se processou conforme a estequiometria descrita na equação mas sim fornecendo como produto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$. Este produto foi isolado após extração com éter etílico e, como nos demais casos, caracterizado por determinação do teor do metal por análise complexométrica e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Isolando-se o resíduo da extração retido no extrator e registrando-se seu espectro de absorção na região do infravermelho, constatou-se tratar-se do metanossulfonato de itérbio. Este fato levou a sugerir que a reação processou-se de acordo com a equação:

Insistindo-se na reação de desproporcionamento, foram realizados, paralelamente, os seguintes experimentos:

a) Reagiu-se o trisciclopentadienilo itérbio (III) e metanossulfonato de amônio na relação molar 1:2, em meio de tetrahidrofurano, de acordo com a equação:

Através de lavagem com éter etílico, isolou-se o composto puro, na forma de um sólido amarelo policristalino.

b) Em uma ampola selada sob atmosfera de argônio, levou-se a reagir no estado sólido trisciclopentadienilo itérbio (III) e metanossulfonato de itérbio, na relação molar 1:2, sob 220°C pelo período de 55 dias, de acordo com a equação:

Após lavagem com éter etílico, isolou-se o composto sólido policristalino de coloração amarela.

V.2.1.1 - Comportamento do Composto $[YbCp_2(SO_3CH_3)]_2$ frente a Bases de Lewis

O disciclopentadienilometanossulfonato itérbio (III), embora sintetizado em meio de tetraidrofurano, não apresenta moléculas deste solvente na esfera de coordenação do centro metálico contrariamente aos disciclopentadienilos de lantanídeos análogos. contendo os ânions cloreto [1] ou trifluoroacetato [10], que se apresentam como adutos de THF. Este ligante pode ser, então, removido sob aquecimento a vácuo para obtenção das espécies diméricas.

A estrutura dimérica do composto $[YbCp_2(SO_3CH_3)]_2$ apresenta-se em certa extensão estabilizada de maneira a impedir que o solvente coordenante THF interaja com a esfera de coordenação do centro metálico. O interesse em investigar a estabilidade da forma dimérica deste composto levou à condução de sua reação com bases de Lewis, já investigadas no estudo de compostos lantanídicos.

Empregando-se o composto $[YbCp_2(SO_3CH_3)]_2$, recém preparado, e as bases: ciclohexilisonitrila (CNC_6H_{11}), trietilfosfato ($OP(OC_2H_5)_3$) e hexametilfosforamida ($OP(N(CH_3)_2)_3$) em relação molar 1:2, em suspensão de pentano sob agitação pelo período de 4 horas, realizaram-se os experimentos objetivando-se a preparação dos respectivos adutos.

Após decantação e eliminação do pentano por evaporação a vacuo, caracterizou-se os produtos das reações por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e pode-se constatar que apenas o experimento realizado com o ligante hexametilfosforamida resultou, efetivamente, na formação de um aduto:

O aduto $YbCp_2(SO_3CH_3)OP(N(CH_3)_2)_3$ apresenta coloração verde intenso e em seu espectro de absorção na região do infravermelho foram observadas as bandas características do ligante coordenado, enquanto que nos respectivos espectros dos produtos das misturas entre o

dímero $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ e as bases trietilfosfato e ciclohexilisonitrila, que apresentaram a mesma coloração laranja do material de partida, não foram observadas bandas características dos ligantes evidenciando a não formação de tais adutos.

O comportamento do composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ frente às bases de Lewis acima mencionadas evidencia, mais uma vez, a alta estabilidade da estrutura dimérica deste composto que deve ser atribuída à forte interação dos ânions metanossulfonato com os cátions itérbio.

V.2.2 - Caracterização dos Compostos de Itérbio contendo os Ânions Ciclopentadieneto e Metanossulfonato

V.2.2.1 - Análise Elementar

Determinou-se o teor de itérbio nos compostos por titulação complexométrica com EDTA, conforme o procedimento descrito no item IV.1.1 do Capítulo IV. Os teores de itérbio obtidos experimentalmente e calculados para as estequiometrias $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$, $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ $\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ correspondem-se satisfatoriamente e são apresentados na Tabela V.2-I.

Tabela V.2-I - Teor de Yb^{3+} nos Compostos Contendo os ânion SO_3CH_3^- e Cp^- .

Composto	% Yb (calc.)	% Yb (exp.)
$[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$	43,44	43,56
$\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ (a)	40,40	40,93
$\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ (b)	40,40	40,20
$\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$	29,96	29,60

(a) obtido a partir de YbCp_3 e $\text{NH}_4(\text{SO}_3\text{CH}_3)$

(b) obtido a partir de YbCp_3 e $\text{Yb}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$

Os teores de carbono e hidrogênio no composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$, foram determinados por microanálise e o seus valores, bem como aqueles calculados para esta estequiometria, apresentam-se na Tabela V.2-II.

Tabela V.2-II - Teores de C e H no composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$.

%	C	H
Calc.	33,17	3,29
Exp.	33,08	3,44

V.2.2.2 - Dados da Estrutura Cristalina do composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$

A determinação da estrutura cristalina do composto disciclopentadienilometanossulfonato de itérbio foi realizada através de método de difração de raios-X em monocristal isolado após a extração contínua do composto com éter etílico.

Este composto cristaliza-se em sistema monoclinico, grupo espacial $\text{P}2_1/\text{c}$ (14), sob a forma de dímeros que se constituem de dois cátions itérbio coordenados, cada um, a dois anéis ciclopentadienilo pentahapto (η^5) e ainda a dois átomos de oxigênio de dois ânions metanossulfonatos. Estes ânions apresentam-se sob a forma bidentada formando uma ponte quase simétrica entre os dois centros metálicos. Em cada célula elementar distribuem-se quatro unidades diméricas.

Nas figuras V2-1 e 2 apresentam-se, respectivamente, a estrutura molecular do composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ e sua célula elementar. Na Tabela V.2-III resumem-se seus dados de estrutura cristalina.

Figura V.2-1 - Estrutura molecular do composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$.

Figura V.2-2 - Célula unitária do composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$.

Os cinco átomos de carbono de cada anel ciclopentadienilo apresentam-se no mesmo plano coordenados equivalentemente aos íons itérbio, com distâncias de ligação variando de 2,56(2) a 2,62 (2) Å.

A simetria na qual o íon itérbio encontra-se envolvido pode ser descrita como tetraédrica distorcida, com os centros dos dois anéis ciclopentadienilos e os átomos de oxigênio dos ânions

metanossulfonato ocupando os vértices do tetraedro. Os vetores entre os centros dos anéis ciclopentadienilos e o itérbio e ainda entre os átomos de oxigênios e o cátion itérbio apresentam ângulos variando de 92,9° e 130,4°, para Yb1, e entre 94,0 e 131,7 para Yb2. O desvio destes ângulos em comparação ao de um tetraedro regular deve-se aos anéis ciclopentadienilos, visto seu grande volume e o fato de ocuparem mais de uma sítio de coordenação do centro metálico.

A ligação entre os íons itérbio e os átomos de oxigênio apresentam distâncias semelhantes, variando entre 2,191(7) e 2,216(8)Å, o que sugere que a carga negativa dos ânions metanossulfonatos apresenta-se distribuída entre estes dois átomos e justifica ainda a estabilidade que a forma dimérica apresenta quando em solução do solvente coordenante tetraidrofurano ao contrário do que acontece com o composto análogo [YbCp₂Cl]₂ no qual, nas mesmas condições, a ponte formada pelos ânions cloreto é quebrada formando-se os monômeros YbCp₂Cl·THF.

Tabela V.2-III - Resumo dos Dados de Estrutura Cristalina.

Fórmula	[Yb(C ₅ H ₅) ₂ (SO ₃ CH ₃) ₂]
Peso Molecular.	796,66
Sist. de Cristalização	monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c (n°14)
Parâmetros da Célula Unitária	
a (Å)	16,200(2)
b (Å)	8,418(2)
c (Å)	18,437(4)
β	92,64(2)
Vol. (Å ³)	2511,4(1.5)
Z	4
D calc. (g.cm ³)	2,107

Na Tabela V.2-IV apresentam-se resumidas algumas distâncias de ligação e ângulos referentes a estrutura cristalina do composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$. Tabelas completas contendo estes dados são encontradas no Apêndice deste trabalho.

Tabela V. 2-IV - Algumas distâncias e ângulos de ligação do composto $[\text{YbCp}_2(\text{MS})]_2$.

Distâncias (Å)				ângulo (°)	
Yb2-O2	2,191(7)	Yb1-O1	2,916(6)	O1-Yb1-O5	92,9(3)
Yb2-O4	2,192(7)	Yb1-O5	2,216(8)	O1-Yb1-Centr1	106,8
Yb2-C11	2,58(2)	Yb1-C1	2,601(9)	O1-Yb1-Centr2	108,1
Yb2-C12	2,60(1)	Yb1-C2	2,59(2)	O5-Yb1-Centr1	106,5
Yb2-C13	2,57(1)	Yb1-C3	2,58(1)	O5-Yb1-Centr2	105,7
Yb2-C14	2,570(9)	Yb1-C4	2,57(2)	Centr1-Yb1-Centr2	130,4
Yb2-C15	2,57(1)	Yb1-C5	2,58(1)	O2-Yb2-O4	94,0(3)
Yb2-C16	2,58(1)	Yb1-C6	2,58(2)	O2-Yb2-Centr3	107,1
Yb2-C17	2,59(1)	Yb1-C7	2,62(2)	O2-Yb2-Centr4	105,2
Yb2-C18	2,59(1)	Yb1-C8	2,56(2)	O4-Yb2-Centr4	104,9
Yb2-C19	2,57(2)	Yb1-C9	2,56(2)	O4-Yb2-Centr4	107,6
Yb2-C20	2,56(1)	Yb1-C10	2,58(2)	Centr3-Yb2-Centr4	131,7

Centr1 = C1 → C5; Centr2 = C6 → C10; Centr3 = C11 → C15; Centr4 = C16 → C20

V.2.2.3 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho (4000 a 250 cm^{-1}) dos compostos $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$, $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ e $\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)\text{HMPA}$ foram registrados em pastilhas de KBr. As bandas apresentadas nos espectros e suas atribuições são mostradas na Tabela V.2-V.

Conforme já descrito no item II.1.2, considerando-se o íon metanossulfonato apresentando simetria C_{3v} são possíveis 6 bandas ativas na região do infravermelho [11]:

estiramento assimétrico SO em 1199 - 1246 cm^{-1} (ν_{asSO});

estiramento simétrico SO em 1050 - 1060 cm^{-1} (ν_{sSO});

estiramento CS em 778 - 788 cm^{-1} (ν_{CS});

deformação assimétrica SO em 535 - 544 cm^{-1} (δ_{asSO});

deformação simétrica SO em 565 - 570 cm^{-1} (δ_{sSO});

“wagging” SO em 342 - 352 cm^{-1} (ω_{SO}).

Estas bandas podem apresentar-se desdobradas ou acopladas dado ao abaixamento da simetria deste ânion quando este se apresenta-se coordenado assimetricamente.

O ânion cilopentadienilo pentahapto apresenta simetria C_{5v} , que correspondem os seguintes modos vibracionais ativos na região do infravermelho [12]:

estiramento C-H em cerca de 3100 cm^{-1} (ν_{CH});

estiramento C-C em cerca de 1410 - 1440 cm^{-1} (ω_{CC});

estiramento antissimétrico do anel em 1100 - 1150 cm^{-1} (ν_{CC});

deformação C-H no plano em 1000 cm^{-1} (δ_{CH});

deformação C-H fora do plano em 770 - 830 cm^{-1} (γ_{CH}).

Entre os espectros dos compostos $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$, $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$, é de se prever que ocorram diferenças na posição e no número de bandas, já que os ânions que as originam

encontram-se em relações molares distinta. Além disto, tais compostos devem apresentar arranjo cristalino diferentes.

Enquanto o estudo da estrutura cristalina do dímero disciclopentadienilometanossulfonato de itérbio elucidou o modo de coordenação bidentado do ânion metanossulfonato, a ausência de dados estruturais do composto $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ impossibilita qualquer especulação a este respeito.

Dados da literatura mostram que compostos do tipo LnCpX_2 apresentam-se na forma monomérica, porém coordenados a três moléculas de tetraidrofurano, como é o caso do $\text{ErCpCl}_2 \cdot 3\text{THF}$ [9] e ainda ao $\text{LuCp}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2 \cdot 3\text{THF}$ [10], onde o ânion trifluoroacetato coordena-se no modo monodentado.

Baseado em algumas características do composto $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$, como por exemplo: sua baixa solubilidade em solventes polares como éter etílico e tetraidrofurano e ainda a ausência de moléculas de solvente coordenado ao centro metálico, conclui-se que este composto não se apresenta sob a forma monomérica.

Sabendo-se que o ânion metanossulfonato exibe habilidade na formação de pontes entre cátions lantanídeos, como é observado nos metanossulfonatos de lantanídeos anidros ou hidratados ou ainda do composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$, pode-se supor que o monociclopentadienilometanossulfonato de itérbio deve encontrar-se envolvido em um arranjo polimérico constituído por pontes formadas entre átomos de oxigênio do ânion metanossulfonato coordenado a cátions itérbio distintos.

No espectro de absorção do composto $\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3) \cdot \text{HMPA}$ são observadas as bandas características dos modos vibracionais do ânion metanossulfonato, do ânion ciclopentadieneto e ainda aquelas características do ligante hexametilfosforamida (ν_{PO} 1205 cm^{-1} , ν_{asPNC} 980 cm^{-1} e ν_{sPNC} 745 cm^{-1} [13]), deslocadas em relação à sua posição no espectro do ligante livre evidenciando sua coordenação pelo átomo de oxigênio.

Tabela V.2-V _ Bandas atribuídas dos espectros de absorção na região do infravermelho de $[\text{YbCp}_2(\text{MS})]_2$, $\text{YbCp}(\text{MS})_2$ e $\text{YbCp}_2(\text{MS})\cdot\text{HMPA}$.

$[\text{YbCp}_2(\text{MS})]_2$	$\text{YbCp}(\text{MS})_2$	$\text{YbCp}_2(\text{MS})\cdot\text{HMPA}$	Atribuição
3090 (w)		3102 (w)	ν_{CH}
3016 (m)	3030 (s)	3004 (w)	
2968 (m)	2948 (s)	2934 (m)	
2933 (m)		2904 (w)	
2880 (vw)		2858 (vw)	
2863 (vw)		1596 (w)	
1548 (vw)		1487 (w)	
		1465 (vw)	
1459 (vw)			
1439 (vw)			
1422 (vw)	1423 (w)	1421 (w)	ω_{CC}
	1418 (w)		
1367 (w)		1367 (sh)	
1343 (vw)	1335 (m)	1342 (m)	
1328 (sh)		1306 (m)	
1272 (vs)			ν_{asSO}
1265 (vs)	1248 (vs)	1266 (m)	
1256 (sh)		1212 (sh)	
1220 (m)		1192 (vs)	
1158 (vs)	1158 (vs)	1160 (vs)	ν_{asSO}
1120 (m)		1135 (m)	ν_{CC}
1072 (vs)	1065 (s)	1068 (s)	ν_{sSO}
1056 (vs)			δ_{CH}
1012 (s)	1015 (m)		
		983 (vs)	ν_{asPNC}
980 (vw)			
960 (vw)	972 (vw)		
925 (w)	918 (vw)	915 (vw)	
892 (m)	891 (w)	891 (vw)	
890 (w)			

continua...

Continuação da Tabela V.2-V.

850 (sh)		844 (sh)	δ_{CH}
782 (vs)	789 (s)	773 (s)	ν_{CS}
		752 (sh)	
		748 (vs)	ν_{sPNC}
735 (sh)			
665 (s)	666 (m)	665 (w)	
		645 (vw)	
		615 (vw)	
	593 (sh)	586 (w)	
560 (sh)	550 (s)	552 (m)	δ_{sSO}
548 (s)			
535 (m,sh)	533 (m,sh)	539 (m)	δ_{asSO}
524 (w)	520 (m)	527 (sh)	
		512 (w)	
		480 (m)	
422 (vw,b)			
400 (vw)		390 (vw)	
370 (vw,br)	376 (sh)		
353 (w,br)	350 (m,br)	349 (w)	ω_{SO}
		337 (w)	

m = média; s = forte; w = fraca; sh = ombro; br = larga; vw = muito fraca; vs = muito forte.

V.2.2.4 - Espectros de Absorção Eletrônica

Os espectros de absorção eletrônica dos compostos de íterbio foram investigados na região do infravermelho próximo, onde ocorrem as transições $f \rightarrow f$ do nível fundamental $^2F_{7/2}$ para os componentes do nível excitado $^2F_{5/2}$, já descritos no item IV.5.1.5 do Capítulo IV.

Na Figura V.2-3 são exibidos os espectros dos compostos $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$, $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$, preparados seguindo-se as duas rotas de síntese decritas no item V.2.1, e também do YbCp_3 e $\text{Yb}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$, registrados no estado sólido incorporados em matriz de brometo de potássio.

As diferentes formas e números de bandas nestes espectros evidencia o fato dos íons itérbio, nestes compostos, estarem envolvidos em diferentes arranjos cristalinos. A avaliação da variação da influência dos diferentes ambientes químicos ao redor do íon metálico pode ser feita pela comparação da posição das bandas (efeito nefelauxético), que permite que tais compostos sejam ordenados na seguinte ordem crescente de aumento de caráter covalente das interações $\text{Yb}^{3+}-\text{L}$:

A semelhança no perfil dos espectros dos compostos $\text{Yb}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$ e $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ reforça a suposição, formulada anteriormente, de que o ciclopentadienilodimetanossulfonato de itérbio deve apresentar uma estrutura constituída de cadeias complexas análoga àquela exibida pelo metanossulfonato de itérbio.

A alta insolubilidade exibida pelo $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ impediu que fosse registrado seu espectro de absorção eletrônica em solução. O mesmo não aconteceu com $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ e $\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)\cdot\text{HMPA}$, que foram investigados em soluções de tetraidrofurano e tolueno, Figuras V.2-4 e 5. Uma análise qualitativa destes espectros permite elaborar-se conclusões quanto aos diferentes ambientes químicos ao redor do íon itérbio.

As semelhanças na forma e posição das bandas dos espectros de absorção do disciclopentadienilometanossulfonato de itérbio no estado sólido (Figura V.2-3) e em solução do solvente coordenante tetraidrofurano e também do solvente não coordenante tolueno sugerem que o cátion itérbio, nestes três sistemas, percebe, preponderantemente, apenas a presença dos ânions Cp^- e $(\text{SO}_3\text{CH}_3)^-$. Este fato pode ser justificado pela estabilidade da estrutura dimérica, que confere a saturação da esfera de coordenação do centro metálico. Esta estabilidade é conservada mesmo nos compostos em solução, impossibilitando a aproximação das moléculas do solvente ao centro metálico de maneira que a solvatação ocorra periféricamente, ou seja através dos ligantes.

Entretanto, os espectros do composto monomérico $\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)\cdot\text{HMPA}$, no estado sólido e em solução, exibem formas distintas evidenciando que, nestes casos, o íon itérbio experimenta a influência de ambientes químicos diferentes. Embora neste composto todas as espécies, coordenadas ao centro metálico, sejam volumosas, após a formação da solução estas podem girar mais livremente, permitindo que as moléculas do solvente se aproximem do íon

itérbio, que passa a sofrer a influência de um ambiente químico distinto daquele existente no aduto em estado sólido.

Na Tabela V.2-VI exibem-se as energias das prováveis transições 0–0 atribuídas dos espectros do dímero $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ e do aduto $\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)\cdot\text{HMPA}$ no estado sólido e em solução.

Tabela V.2-VI - Energia das prováveis transições 0–0 do íon Yb^{3+} nos compostos $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ e $\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)\cdot\text{HMPA}$ em soluções de THF e tolueno e no estado sólido.

Composto	meio	Energia da transição 0–0 (cm^{-1})					
		I	II	III	III-I	II-I	III-II
$[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$	THF	10090	10162	10427	337	72	265
$[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$	Tolueno	10060	10162	10493	433	102	331
$[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$	KBr	10070	10164	10460	390	92	390
$\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)\cdot\text{HMPA}$	THF	10111	10172	10416	305	61	2446
$\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)\cdot\text{HMPA}$	Tolueno	10101	10183	10405	304	82	222
$\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)\cdot\text{HMPA}$	KBr	9718	10110	10548	830	393	437

Observa-se, nos dados para o composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$, expostos na Tabela V.2-VI, uma constância nos valores da diferença das energias dos componentes do termo excitado $^2\text{F}_{5/2}$, confirmando que nas três situações o íon itérbio está envolvido em campo cristalino de intensidades comparáveis. O mesmo não pode ser concluído para o aduto $\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)\cdot\text{HMPA}$, cujos respectivos valores de diferença de energia são distintos sendo que a influência do campo ligante sobre os níveis do íon Yb^{3+} é muito maior no composto em estado sólido do que em solução.

Figura V.2-3 - Espectros de absorção eletrônica dos compostos de Yb³⁺ em matriz de KBr.

Figura V.2-4 - Espectros de absorção eletrônica do composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ em soluções de THF e de tolueno.

Figura V.2-5 - Espectro de absorção eletrônica do composto $\text{YbCp}_2(\text{CH}_3\text{SO}_3) \cdot \text{HMPA}$ no estado sólido (em matriz de KBr), e em soluções de THF e de tolueno.

V.2.2.5 - Medidas de Susceptibilidade Magnética

Medidas de susceptibilidade magnética dos compostos de itérbio e os ânions ciclopentadieneto e metanossulfonato foram realizadas à temperaturas variando de 4,2 até 300K. A partir dos valores de χ_g (susceptibilidade magnética por grama) fez-se a correção diamagnética referente aos ligantes e ion central e calculou-se os valores de χ_M (susceptibilidade magnética por mol) e seu recíproco $1/\chi_M$.

Os valores de momento magnético efetivo ao quadrado (μ_{ef}^2) foram calculados a partir da expressão:

$$\mu_{ef}^2 = 8 \cdot \chi_M \cdot T$$

As Tabelas contendo tais dados são apresentadas no Apêndice deste trabalho.

Ao íon itérbio, cuja configuração eletrônica é $[\text{Xe}]4f^{13}$, correspondem os termos $^2F_{7/2}$ (estado fundamental) e $^2F_{5/2}$ (primeiro nível excitado). Sob ação do campo cristalino estes se desdobram, respectivamente, em quatro e três dubletos de Kramer, que tem sua degenerescência rompida quando sob a ação de um campo magnético externo.

A diferença de energia entre os termos $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ é de cerca de 1000 cm^{-1} o que significa que o nível excitado não se encontra termicamente populado, pois a energia térmica ($k.T$) à temperatura ambiente corresponde a cerca de 250 cm^{-1} .

Em razão da não população térmica do primeiro nível excitado, o momento magnético do íon itérbio trivalente isolado pode ser dado pela seguinte expressão:

$$\mu_{ef}^2 = g_J^2 J(J + 1)$$

O fator de Landé para o íon Yb^{3+} corresponde a $g_J = 8/7$ (ver item IV.7 do capítulo IV) e, portanto, $\mu_{ef}^2 = 20,6116 (\text{MB})^2$.

Na Figura V.2-6 exibem-se os valores de $1/\chi_M$ em função da temperatura determinados para os compostos YbCp_3 , $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$, $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ e $\text{Yb}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$. A partir desta figura pode-se verificar que os valores do recíproco da susceptibilidade molar aumentam, monotonicamente, com o aumento da temperatura, sendo que, na faixa de temperatura entre cerca de 120 até 300 K, observa-se um comportamento quase linear. Este comportamento pode ser descrito pela lei de Curie-Weiss representada pela expressão:

$$\chi_M = C/T - \theta$$

A partir de método de regração linear, considerando-se a porção da curva $1/\chi_M$ versus temperatura contida na faixa de 120 a 300K, extrapolou-se as constantes empíricas C e θ dos compostos em questão. Estes dados, demais compostos obtidos da literatura, são mostrados na Tabela V.2-VII.

Tabela V.2-VII - Valores das constantes empíricas C e θ .

Composto	C ($\text{m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$)	θ (K)
YbCp_3	1,9	-29
$[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$	2,9	-54
$\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$	5,5	-39
$\text{Yb}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$	2,8	-55
$\text{YbCp}_2\text{F}^{[4]}$	2,5	-56
$\text{YbCp}_2\text{Cl}^{[4]}$	2,5	-42
$\text{YbCp}_2\text{Br}^{[4]}$	2,6	-53
$\text{YbCp}_2\text{I}^{[4]}$	2,6	-55

A semelhança dos valores de C e θ para uma série de compostos tem sido atribuída como consequência das semelhanças de suas estruturas ^[13]. Esta consideração poderia ser feita para os compostos isoestruturais YbCp_2X ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- e SO_3CH_3^-), porém os valores exibidos pelo metanosulfonato de ítrbio também poderiam ser incluídos nesta série. Porém a elucidação

da estrutura cristalina deste composto mostra que, neste caso, o íon itérbio encontra-se envolvido em uma simetria muito diferente daquela dos compostos dímeros. O mesmo não se aplica para os compostos YbCp_3 e $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ cujos valores de C e θ condizem com suas estruturas distintas.

Figura V.2-6- Valores de $1/\chi_M$ dos compostos de itérbio e os ânions ciclopentadieneto e metanossulfonato em função da temperatura.

Os valores de μ_{ef}^2 em função da temperatura são exibidos na Figura V.2-7. Observa-se para todos os compostos valores crescentes com o aumento da temperatura e que as curvas, na faixa contida entre 20 e 80K, exibem uma tendência quase linear.

A tendência crescente dos valores de momento magnético efetivo, até à temperatura ambiente, indicam que os quatro dubletos de Kramer do nível fundamental $^2F_{7/2}$, advindos do campo cristalino dos ligantes, encontram-se muito separados entre si resultando em sua ocupação não homogênea. Se ocorresse uma ocupação homogênea destes dubletos, o valor do quadrado do momento magnético efetivo seria correspondente àquele do íon itérbio livre e isto não se observa para nenhum dos compostos em questão.

Figura V.2-7 - Valores de μ_{ef}^2 em função da temperatura para os compostos de itérbio e os ânions ciclopentadieneto e metanossulfonato.

Na Tabela V.2-VIII são apresentados os valores de μ_{ef}^2 dos compostos de itérbio e os ânions ciclopentadienilo e metanossulfonato nas temperaturas de 294, 77 e 4,2 K.

Tabela V.2-VIII - Valores de μ_{ef}^2 a 294, 77 e 4,2K dos compostos de itérbio com os ânions ciclopentadieneto e metanossulfonato.

Composto	$\mu_{\text{ef}}^2 \text{ (MB)}^2$		
	4,2K	77K	294K
YbCp ₃	10,38	11,95	14,24
[YbCp ₂ (SO ₃ CH ₃) ₂]	9,70	14,30	19,86
YbCp(SO ₃ CH ₃) ₂	9,19	15,06	18,97
Yb(SO ₃ CH ₃) ₃	8,33	13,19	18,93

A ordem de grandeza do momento magnético específico relaciona-se com o caráter das interações do centro metálico e os ligantes, ou seja, quanto mais distante do valor apresentado pelo íon livre maior o caráter covalente da ligação. Seria, portanto, previsível que o composto organometálico puro, YbCp₃, apresentasse o maior caráter covalente seguido do mono e dissustituído, [YbCp₂(SO₃CH₃)₂] e YbCp(SO₃CH₃)₂ respectivamente, e por último do composto inorgânico Yb(SO₃CH₃)₃. Comparando-se o caráter covalente dos compostos em questão através da relação entre o momento magnético que apresentam, à temperatura ambiente, com o momento magnético do íon itérbio livre:

$$\text{fator de covalência} = \frac{\mu_{\text{a}}^2(\text{temp. amb.})}{\mu_{\text{a}}^2(\text{teórico})}$$

chega-se aos seguintes valores mostrados na Tabela V.2-IX.

Tabela V.2-IX - Fator de covalência calculado para os compostos de Yb³⁺ com os ânions ciclopentadieneto e metanossulfonato.

Composto	YbCp ₃	[YbCp ₂ (SO ₃ CH ₃) ₂]	YbCp(SO ₃ CH ₃) ₂	Yb(SO ₃ CH ₃) ₃
Fator de Covalência	0,918	0,962	0,920	0,933

Os dados mostrados na Tabela V.2-IX sugerem que as estruturas complexas exibidas pelo metanossulfonato de itérbio e prevista para o YbCp(SO₃CH₃)₂ devem ser responsáveis pelo comportamento magnético discordante que estes compostos exibem.

V.3 - Referências Bibliográficas

- [1] R. E. Maginn, S. Manastyrskyj, M. Dubeck; J. Am. Chem. Soc. **85** (1963) 672.
- [2] T. Akhnoukh, J. Müller, K. Qiao, X. F. Li, R. D. Fischer; J. Organomet. Chem. **408** (1991) 47.
- [3] E. Dornberger, R. Klenze, B. Kanellakopulos; Inorg. Nucl. Chem. Lett. **14** (1978) 319.
- [4] E. Mastoroudi; Tese de Doutorado, Universidade Heidelberg, Alemanha, 1980.
- [5] M. Tsutsui, N. M. Ely; J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 1280
- [6] M. Tsutsui, N. M. Ely; Inorg. Chem. **14** (1975) 2680.
- [7] M. Tsutsui, N. M. Ely; J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 3551.
- [8] S. Manastyrskyj, R. E. Maginn, M. Dubeck; Inorg. Chem. **2** (1963) 904.
- [9] C. S. Day, V. W. Day, R. D. Ernst, S. H. Vollmer; Organometal. **1** (1982) 998.
- [10] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich; J. Organomet. Chem. **377** (1988) 17.
- [11] H. Gerding, J. W. Maarsen; Rec. Trav. Chem. **77** (1958) 374.
- [12] H. P. Fritz; Adv. Organometal. Chem. **1** (1964) 239.
- [13] C. Apostolidis, Tese de Doutorado, Universidade Heidelberg, Alemanha, 1982.

CAPÍTULO VI

VI.1- Conclusões

A investigação dos metanossulfonatos de lantanídeos mostrou a praticidade da obtenção destes compostos na forma anidra, quando comparados aos cloretos de lantanídeos, e a viabilidade de sua aplicação como material de partida na síntese dos trisciclopentadienilos de lantanídeos.

As características exibidas pelos compostos de itérbio contendo os ânions ciclopentadieneto e metanossulfonato, $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ e $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$, comparadas àquelas apresentadas pelo composto organometálico YbCp_3 e pelo sal $\text{Yb}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$ levam a concluir que, embora o caráter covalente das ligações nos compostos cresça com a introdução de ânions orgânicos na esfera de coordenação do centro metálico, o arranjo estrutural destes compostos exerce uma

grande influência em suas propriedades magnéticas. Desta forma, os valores de momento magnético do íon itérbio, a temperatura ambiente, são comparáveis tanto para o metanossulfonato como para o ciclopentadienilometanossulfonato de itérbio.

Outra evidência da influência do arranjo estrutural nas propriedades dos compostos pode ser dada pela alta insolubilidade do composto $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$, em solventes polares não coordenantes e coordenantes.

Comparando-se o comportamento do dímero $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ e do análogo $[\text{YbCp}_2\text{Cl}]_2$ frente a bases de Lewis, conclui-se que as pontes formadas pelos átomos de oxigênio dos ânions metanossulfonatos coordenados aos dois centros metálicos confere a estrutura deste composto grande estabilidade que pode representar uma vantagem como, por exemplo, a forma dimérica ser mantida mesmo em meio de solvente coordenante.

Quanto aos adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$, a análise conjunta dos resultados apresentados pelas diversas técnicas empregadas em sua caracterização permite serem elaboradas as considerações descritas a seguir.

Os ânions ciclopentadienetos encontram-se coordenados a cada centro metálico na forma penta hapta. O ligante hexametilfosforamida apresenta-se mais fortemente coordenado aos íons lantanídeos do início da série, em consequência de seus raios iônicos maiores e da saturação da esfera de coordenação dos centros metálicos, ao longo da série lantanídica, com a acomodação dos três anéis ciclopentadienilo e do ligante HMPA.

No estado sólido, todos os adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ constituem uma única série isomorfa, podendo-se atribuir para os compostos a provável simetria C_{3v} aproximada.

Os adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ são termicamente estáveis até uma faixa de temperatura variando de aproximadamente 430°C até 340°C, do início para o final da série lantanídica, exceto para os compostos de Ho^{3+} e Yb^{3+} , cujas temperaturas de fusão aparente evidenciam um comportamento anômalo em relação aos demais compostos desta série.

O caráter das interações Ln-Ligante tem contribuição covalente advinda, preponderantemente, da coordenação destes centros metálicos com os anéis ciclopentadienilos.

O comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção das bandas de transferência de carga dos compostos que contém íons lantanídeos com estado de oxidação dois acessível correlaciona-se linearmente com os valores do potencial de redução destes íons evidenciando a transferência de elétrons do ligante para os orbitais 4f destes metais.

Os sinais dos prótons dos espectros de RMN de ^1H apresentam-se deslocados de forma proporcional aos momentos magnéticos dos íons lantanídeos correspondentes. Os sinais dos prótons dos grupo CH_3 do ligante HMPA indicam que a porção $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ da molécula gira livremente em torno do eixo da ligação $\text{Ln}-\text{O}=\text{P}$.

O sinal único dos prótons do anél ciclopentadienilo evidencia a coordenação destes ânions na forma penta hapta e em posições equivalentes na esfera de coordenação do centro metálico. Porém os compostos de Ho^{3+} e Yb^{3+} constituem uma exceção pois, seus espectros NMR^1H exibem dois sinais para os prótons do ânion Cp^- , com intensidades relativas 2:1, evidenciando que um dos anéis não está em posição equivalente à dos demais.

Analisando-se todas as etapas desenvolvidas para a realização deste trabalho e, principalmente, os resultados satisfatórios obtidos, podemos concluir que os objetivos, propostos inicialmente, foram atingidos.

Apêndice

Metodologia do Trabalho Experimental

Todas as etapas de síntese dos compostos sensíveis ao oxigênio e a umidade (LnCp_3 , $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$, $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ e $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$) foram realizadas sob atmosfera de argônio de alta pureza (Ar 6,0) em sistema fechado, empregando-se tubos de Schlenk previamente submetidos a vácuo e fluxo de argônio por repetidas vezes.

Os solventes utilizados foram desidratados e desaerados através de refluxo sobre agente secante sob atmosfera de argônio. Para cada procedimento de síntese e purificação fez-se uso dos solvente recentemente destilados.

Solvente	Agente secante
tetrahidrofurano	potássio
éter dietílico	hidreto de cálcio
n-pentano	hidreto de cálcio
tolueno	sódio
benzeno	potássio

Durante as etapas de síntese e purificação dos compostos, bem como a destilação dos solventes, todas as operações de refluxo foram asseguradas da possível contaminação de traços de ar através da instalação de válvulas de segurança, contendo mercúrio, que garantiram a pressão interna de argônio nos sistemas.

As operações de pesagem foram feitas em balança analítica, em bancada, com os compostos mantidos sob atmosfera de argônio em recipientes adequados.

As massas dos materiais de partida empregados nas síntese de: $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$, $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ e $\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ são apresentados nas tabelas a seguir.

Composto	Materiais de Partida	
$[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ amarelo alaranjado	$\text{Yb}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$	KCp
	2,2300g	1,01187g
	4,86mmol	9,72mmol
$\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ amarelo claro	$\text{YbCp}_3\cdot\text{THF}$	$\text{NH}_4(\text{SO}_3\text{CH}_3)$
	0,4222g	0,2169g
	0,96mmol	19,17mmol
$\text{YbCp}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ amarelo claro	YbCp_3	$\text{Yb}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_3$
	0,5131g	1,2769g
	1,39mmol	2,79mmol

LnCp ₃ .HMPA	Materiais de Partida		
La incolor	LaCp ₃ 1,3054g 3,91mmol	HMPA 0,6919g 3,91	
Pr verde	PrCl ₃ 0,9245g 3,74mmol	KCp 1,1687g 11,22mmol	HMPA 0,9790g 3,75mmol
Nd violáceo	NdCp ₃ .THF 0,4806g 1,18mmol	HMPA 0,2115g 1,19mmol	
Sm alaranjado	SmCl ₃ 1,2169g 4,74mmol	KCp 1,4805g 14,21	HMPA 0,8488g 4,74mmol
Eu marrom	EuCp ₃ .THF 1,5499g 3,69mmol	HMPA 0,6623g 3,69mmol	
Gd amarelo-claro	GdCl ₃ 1,2774g 4,84mmol	KCp 1,5147g 14,54mmol	HMPA 0,8684g 4,85mmol
Tb incolor	TbCp ₃ 1,2409g 3,50mmol	HMPA 0,6280g 3,50mmol	
Dy amarelo-claro	DyCp ₃ .THF 0,5194g 1,45mmol	HMPA 0,2601g 1,45mmol	
Ho amarelo-claro	HoCp ₃ .THF 1,2182g 2,82mmol	HMPA 0,5049g 2,82mmol	
Er rosa	ErCl ₃ 1,3211g 4,82mmol	KCp 1,5059g 14,45mmol	HMPA 0,8637g 4,82
Tm amarelo-claro	TmCp ₃ .THF 0,7790g 1,83mmol	HMPA 0,3284g 1,84mmol	
Yb verde	YbCp ₃ .THF 0,3231g 0,88mmol	HMPA 0,1572g 0,88mmol	
Lu incolor	LuCp ₃ 0,3546g 0,96mmol	HMPA 0,1716g 0,96mmol	

Preparação dos Trisciclopentadienilos de Lantanídeos

a) Rota de Síntese a partir dos Cloretos de Lantanídeos Anidros

Em um balão de 100mL, de fundo redondo com torneira lateral, foram adicionados cloreto de lantanídeo anidro e ciclopentadieneto de potássio, em relação molar 1:3, e cerca de 50mL de tetraidrofurano. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento com refluxo pelo período de cinco dias, após o qual o solvente foi removido por evaporação a vácuo.

A fração sólida foi transferida para um extrator tipo Soxlet (com placa de vidro sinterizado A3) e empregando-se benzeno procedeu-se, durante sete dias, a extração contínua do aduto $\text{LnCp}_3\cdot\text{THF}$,

Após interrupção da extração e remoção do benzeno, por evaporação a vácuo, o composto $\text{LnCp}_3\cdot\text{THF}$ foi isolado no estado sólido e, através de aquecimento (120 - 150 °C) sob vácuo (4×10^{-3} Torr), o tetraidrofurano foi eliminado resultando no composto LnCp_3 . Este foi purificado por extração contínua com pentano, durante cinco dias, e, após a evaporação a vácuo do solvente, foi isolado no estado sólido e armazenado em tubo de Schlenk..

(As quantidades de cloreto de lantanídeo anidro empregados foram da ordem de 15 a 25 mmol.)

b) Rota de Síntese a partir dos Metanossulfonatos de Lantanídeos Anidros

Em um balão de 100 mL, de fundo redondo com torneira lateral, foram adicionados metanossulfonato de lantanídeo anidro e ciclopentadieneto de potássio, em relação molar 1:3, e cerca de 50 mL de tetraidrofurano. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento com refluxo pelo período de sete dias.

Após a remoção do solvente, por evaporação a vácuo, a fração sólida foi separada e transferida para um extrator tipo Soxlet (com placa de vidro sinterizado A3) e, por extração contínua com benzeno (durante cinco dias), separou-se o composto $\text{LnCp}_3\cdot\text{THF}$, que foi isolado no estado sólido, após a evaporação a vácuo do solvente benzeno.

A posterior eliminação do ligante tetraidrofurano resultando no composto LnCp_3 foi realizada conforme já descrita no método de preparação que emprega os cloretos de lantanídeos anidros como materiais de partida (item a acima).

(As quantidades de metanossulfonato de lantanídeo anidro empregadas foram da ordem de 30 a 35 mmol.)

Preparação dos Adutos LnCp_3HMPA

a) Rota de síntese a partir da reação dos LnCp_3 ou $\text{LnCp}_3\cdot\text{THF}$ e o ligante HMPA

Em um balão de 100mL, de fundo redondo com torneira lateral, foram adicionados LnCp_3 (ou $\text{LnCp}_3\cdot\text{THF}$) e o ligante HMPA, em relação molar 1:1, e cerca de 50 mL de solvente (benzeno ou pentano). A suspensão foi mantida sob agitação, a temperatura ambiente, pelo período de 48 horas.

Após a remoção do solvente, por evaporação a vácuo, o composto $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ foi transferido para um extrator tipo Soxlet (com placa de vidro sinterizado A3), onde foi feita sua purificação através de extração contínua com pentano (ou benzeno) pelo período de 5 dias. Procedendo-se a eliminação do solvente, por evaporação a vácuo, o adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ foi isolados no estado sólido e armazenados em tubos de Schlenk .

b) Rota de Síntese a partir da reação direta dos LnCl_3 e KCp e o ligante HMPA

Em um balão de 100 mL, de fundo retendo com torneira lateral, adicionou-se cloreto de lantanídeo anidro, ciclopentadieneto de potássio e o ligante hexametilfosforamida, em relação molar 1:3:1, e cerca de 50 mL de benzeno. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento com refluxo durante sete dias. Após a remoção do benzeno, por evaporação a vácuo, transferiu-se a fração sólida para um extrator tipo Soxlet (com placa de vidro sinterizada A3), e através de extração contínua com benzeno, durante cinco dias, separou-se o aduto $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$.

Após a interrupção da extração e evaporação a vácuo do benzeno, o aduto $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ foi isolado no estado sólido e transferido para um tubo de Schlenk.

Instrumentos Empregados na Caracterização

As microanálise de carbono e hidrogênio do composto $[\text{YbCp}_2(\text{SO}_3\text{CH}_3)]_2$ por foram realizadas com emprego de um equipamento Elemental Analyser 1106 - Carlo Erba Instrumentation.

As análises térmicas foram feitas empregando-se um equipamento Netzsch STA409.

A determinação estrutural por método de difração de raios-X em monocristal foi realizada empregando-se um difratômetro Siemens-Stoe AED II com tubo de molibdênio ($\text{MoK}\alpha$ 71073 pm) e monocromador de grafite. Para a elucidação das estruturas empregou-se um sistema SHELXTL-Plus-Programm (Microvax II) com uso de síntese de Patterson e Fourier.

As medidas de ressonância magnética nuclear de prótons, $\text{NMR-}^1\text{H}$, foram feitas com um espectrômetro Brucker-AC-250 NMR-Spectrometer.

As determinações de ponto de fusão aparente foram realizadas com emprego de um equipamento de medida de ponto de fusão Edmund Bühler, Tübingen.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados empregando-se um equipamento Perkin-Elmer 283 IR. Os espectros de absorção eletrônica foram registrados com um equipamento Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR. O brometo de potássio, empregado na elaboração das matrizes foi previamente calcinado a 600°C e mantido sob atmosfera de argônio. Para a realização dos espectros em solução usou-se cubetas de quartzo, de paredes de 0,1cm de espessura, com 1cm de caminho óptico.

As medidas de momento magnético efetivo, segundo o método de Faraday, foram realizadas empregando-se equipamento construído no Kernforschungszentrum Karlsruhe. Este equipamento é constituído de uma microbalança Sartorius Typ 4102 e magneto B-E-25 C 8 Bruker- Physik.

Dados Cristalográficos

Tabela de Dados Cristalográficos

Formula: **Ce(SO₃CH₃)₃·2H₂O**

Peso Molecular: 461,44

Tamanho do Cristal: 0,10 x 0,15 x 0,38 mm

Sistema de Cristalização: monoclinico

Grupo Espacial: P₂1/c

Comprimento de Onda: MoK α

Parâmetros da Cella:

Número de Refl. e Variação de θ : 25 refl. $4,35^\circ < \theta < 18,20^\circ$

a: 9,489(1)

b: 14,319(2)

c: 9,837(1)

α : -

β : 91,22(2)

γ : -

Volume: 1336,3(5) Å³

Z: 4

D_{calc}: 2,294

Faixa de θ : $2^\circ < \theta < 25^\circ$

Quadrante: h = -11,11; k = -17,17; l = -11/0

Reflexões Medidas: 4987

Reflexões Independentes: 2343 R_{int} = 0,017

Reflexões Empregadas nos Cálculos: 2044 $I > 3\sigma(I)$

Correção de Decaimento (min/max): 0,983/1,016

Correção de Absorção: psi-scan 9 refl. $4,93^\circ < \theta < 12,53^\circ$

Fator de Transmissão (min/max): 0,877/1,000

μ (cm⁻¹): 39,55

Fator de Extinção: $1,98 \times 10^{-7}$

F₀₀₀: 900

Densidade Eletrônica Residual: 0,700 e⁻/Å³/-0,745 e⁻/Å³

Refinamento

Átomos além dos de Hidrogênio: todos anisotrópicos

Átomos de H: Calculados e ligados a C com B = 5,0 and C-H = 0,95 Å

R: 0,023

R_w: 0,048 $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO-NV})]^{1/2}$ with $w = 1/[\sigma(F_o)]$

GoF: 1,455 (Goodness of fit $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO-NV})]^{1/2}$)

Desvio: 0,02

Computador do Difratorômetro: ENRAF-NONIUS CADY Microvax II

Ângulos de Ligação (em Graus)

Átomo 1	Átomo 2	Átomo3	Ângulo	Átomo1	Átomo2	Átomo3	Ângulo
O1	Ce	O2'	74,9(1)	O8	Ce	O11	82,7(1)
O1	Ce	O4	88,9(1)	O10	Ce	O11	67,4(1)
O1	Ce	O5''	73,8(2)	O1	S1	O2	110,7(2)
O1	Ce	O7^	144,6(1)	O1	S1	O3	112,1(3)
O1	Ce	O8	140,6(1)	O1	S1	C1	106,9(3)
O1	Ce	O10	71,3(1)	O2	S1	O3	112,0(2)
O1	Ce	O11	108,5(1)	O2	S1	C1	106,7(2)
O2'	Ce	O4	72,7(2)	O3	S1	C1	108,1(4)
O2'	Ce	O5''	140,3(1)	O4	S2	O5	111,0(2)
O2'	Ce	O7^	126,4(1)	O4	S2	O6	112,0(3)
O2'	Ce	O8	72,0(1)	O4	S2	C2	106,5(2)
O2'	Ce	O10	73,5(1)	O5	S2	O6	112,0(2)
O2'	Ce	O11	136,6(1)	O5	S2	C2	106,9(2)
O4	Ce	O5''	82,9(1)	O6	S2	C2	108,2(3)
O4	Ce	O7^	74,4(1)	O7	S3	O8	110,2(2)
O4	Ce	O8	100,8(1)	O7	S3	O9	112,7(2)
O4	Ce	O10	144,3(1)	O7	S3	C3	106,8(3)
O4	Ce	O11	148,2(1)	O8	S3	O9	111,7(3)
O5''	Ce	O7^	73,4(1)	O8	S3	C3	107,9(3)
O5''	Ce	O8	144,8(1)	O9	S3	C3	107,1(3)
O5''	Ce	O10	117,5(1)	Ce	O1	S1	152,3(3)
O5''	Ce	O11	77,1(1)	Ce''	O2	S1	162,6(2)
O7^	Ce	O8	74,1(1)	Ce	O4	S2	146,9(3)
O7^	Ce	O10	137,3(1)	Ce'	O5	S2	153,0(2)
O7^	Ce	O11	76,4(1)	Ce^	O7	S3	173,9(3)
O8	Ce	O10	79,3(1)	Ce	O8	S3	175,3(3)
Código de Simetria: (') x, 1/2-y, 1/2+z				('') x, 1/2-y, z-1/2		(^) -x, -y, 1-z	

Distâncias de Ligação (em Ångstrom)

Átomo 1	Átomo 2	Distância	Átomo 1	Átomo 2	Distância
Ce	O1	2,458(3)	S1	O3	1,450(3)
Ce	O2	2,461(3)	S1	C1	1,753(6)
Ce	O4	2,461(3)	S2	O4	1,451(4)
Ce	O5	2,446(3)	S2	O5	1,451(3)
Ce	O7	2,469(3)	S2	O6	1,431(3)
Ce	O8	2,424(3)	S2	C2	1,748(5)
Ce	O10	2,519(3)	S3	O7	1,440(4)
Ce	O11	2,532(4)	S3	O8	1,447(3)
S1	O1	1,468(3)	S3	O9	1,458(4)
S1	O2	1,463(3)	S3	C3	1,738(6)

Parâmetros de Posição e Seus Desvios Padrão Estimados

Átomo	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Ce	0,22261(2)	0,11756(2)	0,34336(2)	1,031(6)
S1	0,4570(1)	0,27517(8)	0,1314(1)	1,42(2)
S2	0,0214(1)	0,30402(9)	0,5258(1)	1,59(2)
S3	0,1717(1)	-0,03976(8)	0,6581(1)	1,50(2)
O1	0,3953(4)	0,2251(2)	0,2459(4)	2,22(7)
O2	0,3465(4)	0,3120(3)	0,0403(4)	2,61(8)
O3	0,5544(4)	0,3473(3)	0,1765(4)	2,55(7)
C1	0,5510(7)	0,1928(5)	0,0378(6)	3,9(1)
O4	0,0834(4)	0,2534(3)	0,4141(4)	2,33(7)
O5	0,1297(3)	0,3402(3)	0,6178(4)	2,29(7)
O6	-0,0728(5)	0,3756(3)	0,4789(4)	2,80(8)
C2	-0,0756(6)	0,2225(4)	0,6174(6)	2,3(1)
O7	0,0257(4)	-0,0660(3)	0,6666(4)	3,09(9)
O8	0,1938(4)	0,0150(3)	0,5368(4)	3,15(8)
O9	0,2666(4)	-0,1197(3)	0,6661(5)	3,2(1)
C3	0,0299(6)	0,0305(5)	0,7981(6)	3,3(1)
O10	0,4624(4)	0,0424(3)	0,3572(4)	2,65(8)
O11	0,2319(4)	-0,0355(3)	0,2150(4)	3,44(9)
H1	0,489	0,145	0,007	5,0*
H2	0,592	0,222	-0,038	5,0*
H3	0,624	0,167	0,094	5,0*
H4	-0,015	0,174	0,650	5,0*
H5	-0,118	0,253	0,692	5,0*
H6	-0,147	0,196	0,560	5,0*
H7	0,150	0,084	0,796	5,0*
H8	0,195	-0,004	0,879	5,0*
H9	0,305	0,050	0,796	5,0*

* Valores calculados, com C-H = 0,95 Å.

Tabela de Dados Cristalográficos

Formula: **Sm(SO₃CH₃)₃·2H₂O**

Peso Molecular: 471,67

Tamanho do Cristal: 0,10 x 0,14 x 0,38 mm

Sistema de Cristalização: monoclinico

Grupo Espacial: P_{21/c}

Comprimento de Onda: MoK α

Parâmetros da Cella:

Número de Refl. e Variação de θ : 25 refl. $6,42^\circ < \theta < 17,86^\circ$

a: 9,381(1)

b: 14,179(2)

c: 9,743(3)

α : -

β : 91,19(2)

γ : -

Volume: 1295,7(0,7) Å³

Z: 4

Dcalc: 2,418

Faixa de θ : de: $2^\circ < \theta < 22,5^\circ$

Quadrante: h = -10,10; k = -15,8; l = -10,0

Reflexões Medidas: 3135

Reflexões Independentes: 1688 R int = -0,019

Reflexões Empregadas nos Cálculos: 1480 $I > 3\sigma(I)$

Correção de Decaimento (min/max): 0,980/1,187

Correção de Absorção: psi-scan 9 refl. $8,64^\circ < \theta < 18,17^\circ$

Fator de Transmissão (min/max): 0,888/1,000

μ (cm⁻¹): 50,58

Fator de Extinção: $1,96 \times 10^{-7}$

F000: 916

Densidade Eletrônica Residual: 1,906 e⁻/Å³ - 2,432 e⁻/Å³

Refinamento

Átomos além dos de Hidrogênio: todos anisotrópicos

Átomos de H: Calculados e ligados a C com B = 5,0 and C-H = 0,95 Å

R: 0,046

Rw: 0,075 $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO-NV})]^{1/2}$ with $w = 1/[\sigma(F_o)]$

GoF: 2,371 (Goodness of fit $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO-NV})]^{1/2}$)

Desvio: 0,01

Computador do Difratorômetro: ENRAF-NONIUS CADY Microvax II

Ângulos de Ligação (em Graus)

Átomo 1	Átomo 2	Átomo3	Ângulo	Átomo1	Átomo2	Átomo3	Ângulo
O1	Sm	O2'	75,6(2)	O8	Sm	O11	82,4(2)
O1	Sm	O4	88,2(2)	O10	Sm	O11	67,4(2)
O1	Sm	O5''	73,3(2)	O1	S1	O2	112,0(3)
O1	Sm	O7^	144,4(2)	O1	S1	O3	111,4(3)
O1	Sm	O8	141,3(2)	O1	S1	C1	107,2(5)
O1	Sm	O10	71,7(2)	O2	S1	O3	111,8(4)
O1	Sm	O11	108,6(3)	O2	S1	C1	106,9(4)
O2'	Sm	O4	73,1(2)	O3	S1	C1	107,3(5)
O2'	Sm	O5''	141,1(3)	O4	S2	O5	109,5(3)
O2'	Sm	O7^	126,1(2)	O4	S2	O6	111,4(3)
O2'	Sm	O8	72,0(2)	O4	S2	C2	106,0(4)
O2'	Sm	O10	74,1(2)	O5	S2	O6	113,5(3)
O2'	Sm	O11	137,0(2)	O5	S2	C2	107,2(4)
O4	Sm	O5''	83,2(2)	O6	S2	C2	108,9(4)
O4	Sm	O7^	74,7(2)	O7	S3	O8	111,0(4)
O4	Sm	O8	101,8(2)	O7	S3	O9	111,6(4)
O4	Sm	O10	144,9(2)	O7	S3	C3	106,8(4)
O4	Sm	O11	147,7(2)	O8	S3	O9	111,6(4)
O5''	Sm	O7^	73,8(2)	O8	S3	C3	106,4(4)
O5''	Sm	O8	144,6(2)	O9	S3	C3	109,1(4)
O5''	Sm	O10	116,2(1)	Sm	O1	S1	150,2(4)
O5''	Sm	O11	76,0(3)	Sm''	O2	S1	161,6(4)
O7^	Sm	O8	73,8(2)	Sm	O4	S2	146,9(3)
O7^	Sm	O10	136,9(2)	Sm'	O5	S2	151,3(3)
O7^	Sm	O11	75,9(2)	Sm^	O7	S3	172,0(5)
O8	Sm	O10	79,6(2)	Sm	O8	S3	174,2(5)
Código de Simetria: (') x, 1/2-y, 1/2+z				('') x, 1/2-y, z-1/2		(^) -x, -y, 1-z	

Distâncias de Ligação (em Ångstrom)

Átomo 1	Átomo 2	Distância	Átomo 1	Átomo 2	Distância
Sm	O1	2,427(5)	S1	O3	1,465(7)
Sm	O2	2,412(5)	S1	C1	1,751(9)
Sm	O4	2,374(5)	S2	O4	1,481(6)
Sm	O5	2,393(6)	S2	O5	1,467(5)
Sm	O7	2,409(6)	S2	O6	1,432(6)
Sm	O8	2,375(5)	S2	C2	1,753(9)
Sm	O10	2,441(5)	S3	O7	1,443(6)
Sm	O11	2,467(5)	S3	O8	1,444(6)
S1	O1	1,449(5)	S3	O9	1,429(6)
S1	O2	1,462(5)	S3	C3	1,785(9)

Parâmetros de Posição e Seus Desvios Padrão Estimados

Átomo	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Sm	0,22189(5)	0,11866(3)	0,34504(5)	0,85(1)
S1	0,4537(3)	0,2754(2)	0,1339(2)	1,16(5)
S2	0,0220(3)	0,3038(2)	0,5279(3)	1,37(5)
S3	0,1703(3)	-0,0409(2)	0,6552(3)	1,32(5)
O1	0,3946(8)	0,2269(5)	0,2506(7)	1,8(2)
O2	0,3424(8)	0,3147(5)	0,0435(8)	2,0(2)
O3	0,5573(9)	0,3473(6)	0,1775(9)	2,7(2)
C1	0,546(2)	0,191(1)	0,038(1)	3,5(3)
O4	0,0867(8)	0,2515(6)	0,4132(7)	1,8(2)
O5	0,1350(7)	0,3398(6)	0,6208(7)	1,9(2)
O6	-0,0726(9)	0,3760(5)	0,4785(8)	2,2(2)
C2	-0,076(1)	0,2205(9)	0,619(1)	2,7(3)
O7	0,0229(8)	-0,0680(6)	0,6678(8)	2,7(2)
O8	0,1908(9)	0,0143(5)	0,5326(8)	2,7(2)
O9	0,2629(9)	-0,1209(5)	0,6604(8)	2,9(2)
C3	0,212(1)	0,0349(8)	0,797(1)	2,0(2)
O10	0,4564(8)	0,0439(5)	0,3566(8)	2,0(2)
O11	0,2297(9)	-0,0303(5)	0,2146(8)	2,8(2)
H1	0,482	0,143	0,008	5,0*
H2	0,586	0,221	-0,040	5,0*
H3	0,619	0,165	0,094	5,0*
H4	-0,014	0,172	0,653	5,0*
H5	-0,121	0,250	0,695	5,0*
H6	-0,147	0,193	0,561	5,0*
H7	0,151	0,088	0,793	5,0*
H8	0,199	0,002	0,880	5,0*
H9	0,308	0,055	0,792	5,0*

* Valores calculados, C-H = 0,95 Å.

Tabela de Dados Cristalográficos

Formula: **Tb(SO₃CH₃)₃.2H₂O**

Peso Molecular: 480,246

Tamanho do Cristal: 0,08 x 0,12 x 0,40 mm

Sistema de Cristalização: monoclinico

Grupo Espacial: P_{21/c}

Comprimento de Onda: MoK α

Parâmetros da Cella:

Número de Refl. e Variação de θ : 21 refl. $3,57^\circ < \theta < 12,73^\circ$

a: 9,313(3)

b: 14,072(3)

c: 9,664(3)

α : -

β : 91,09(3)

γ : -

Volume: 1266,2(1,1)Å³

Z: 4

Dcalc: 2,519

Faixa de θ : $2^\circ < \theta < 22,5^\circ$

Quadrante: h = -10, +10; k = -15, 0; l = -0, +10

Reflexões Medidas: 1852

Reflexões Independentes: 1649

Reflexões Empregadas nos Cálculos: 1107 $I > 2\sigma(I)$

Correção de Decaimento (min/max): 0,998/1,050

Correção de Absorção: 4 refl. $4,18^\circ < \theta < 11,79^\circ$

Fator de Transmissão (min/max): 0,878/0,998

μ (cm⁻¹): 61,70

Fator de Extinção: $3,02 \times 10^{-7}$

F000: 928

Densidade Eletrônica Residual: 1,171 e⁻/Å³ / -0,595 e⁻/Å³

Refinamento

Átomos além dos de Hidrogênio: Tb and S Átomos anisotropic

Átomos de H: Calculados e ligados a C com B = 5,0 and C-H = 0,95 Å

R: 0,042

Rw: 0,054 $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2}$ with $w = 1/[\sigma(F_o)]$

GoF: 1.367 (Goodness of fit $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2}$)

Desvio: 0,01

Computador do Difratorômetro: ENRAF-NONIUS CADY Microvax II

Ângulos de Ligação (em Graus)

Átomo 1	Átomo 2	Átomo3	Ângulo	Átomo1	Átomo2	Átomo3	Ângulo
O1	Tb	O2'	76,2(4)	O8	Tb	O11	82,6(2)
O1	Tb	O4	87,2(3)	O10	Tb	O11	67,4(4)
O1	Tb	O5''	73,3(4)	O1	S1	O2	109,7(5)
O1	Tb	O7^	142,5(3)	O1	S1	O3	112,9(5)
O1	Tb	O8	142,8(4)	O1	S1	C1	104,1(6)
O1	Tb	O10	72,5(3)	O2	S1	O3	112,8(5)
O1	Tb	O11	107,5(4)	O2	S1	C1	106,2(6)
O2'	Tb	O4	72,5(4)	O3	S1	C1	110,5(7)
O2'	Tb	O5''	141,5(4)	O4	S2	O5	109,5(6)
O2'	Sm	O7^	125,9(3)	O4	S2	O6	112,6(6)
O2'	Tb	O8	73,1(3)	O4	S2	C2	108,4(6)
O2'	Tb	O10	74,1(4)	O5	S2	O6	113,5(3)
O2'	Tb	O11	137,5(3)	O5	S2	C2	108,5(6)
O4	Tb	O5''	83,3(3)	O6	S2	C2	109,1(6)
O4	Tb	O7^	74,4(3)	O7	S3	O8	110,5(6)
O4	Tb	O8	102,7(3)	O7	S3	O9	112,0(6)
O4	Tb	O10	144,1(4)	O7	S3	C3	107,3(7)
O4	Tb	O11	148,4(4)	O8	S3	O9	110,5(7)
O5''	Tb	O7^	72,3(3)	O8	S3	C3	108,8(6)
O5''	Tb	O8	142,9(4)	O9	S3	C3	107,7(7)
O5''	Tb	O10	117,0(3)	Tb	O1	S1	152,3(6)
O5''	Tb	O11	74,9(3)	Tb''	O2	S1	161,0(6)
O7^	Tb	O8	74,1(3)	Tb	O4	S2	146,5(6)
O7^	Tb	O10	138,0(3)	Tb'	O5	S2	151,6(7)
O7^	Tb	O11	77,3(3)	Tb^	O7	S3	171,2(7)
O8	Tb	O10	79,3(3)	Tb	O8	S3	171,9(7)
Código de Simetria: (') x, 1/2-y, 1/2+z				('') x, 1/2-y, z-1/2		(^) -x, -y, 1-z	

Distâncias de Ligação (em Ångstrom)

Átomo 1	Átomo 2	Distância	Átomo 1	Átomo 2	Distância
Tb	O1	2,349(9)	S1	O3	1,43(1)
Tb	O2	2,374(9)	S1	C1	1,77(2)
Tb	O4	2,333(9)	S2	O4	1,47(1)
Tb	O5	2,409(9)	S2	O5	1,416(9)
Tb	O7	2,38(2)	S2	O6	1,47(1)
Tb	O8	2,318(9)	S2	C2	1,77(1)
Tb	O10	2,405(9)	S3	O7	1,46(1)
Tb	O11	2,42(1)	S3	O8	1,47(2)
S1	O1	1,478(9)	S3	O9	1,46(1)
S1	O2	1,465(9)	S3	C3	1,74(1)

Parâmetros de Posição e Seus Desvios Padrão Estimados

Átomo	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Tb	0,22160(7)	0,11918(4)	0,34551(6)	0,82(1)
S1	0,4525(4)	0,2764(2)	0,1345(3)	1,32(7)
S2	0,0227(4)	0,3024(3)	0,5286(3)	1,41(7)
S3	0,1722(4)	-0,0412(3)	0,6552(3)	1,19(7)
O1	0,3874(9)	0,2260(6)	0,2519(8)	1,2(2)*
O2	0,3382(8)	0,3143(7)	0,0430(8)	1,3(1)*
O3	0,5540(8)	0,3468(7)	0,1775(7)	1,4(2)*
C1	0,538(2)	0,185(1)	0,040(1)	2,7(3)*
O4	0,0893(9)	0,2515(7)	0,4133(9)	1,5(2)*
O5	0,1313(9)	0,3387(7)	0,6184(7)	1,5(1)*
O6	-0,068(1)	0,3814(6)	0,482(1)	1,9(2)*
C2	-0,083(2)	0,222(1)	0,622(1)	1,9(3)*
O7	0,023(1)	-0,0716(8)	0,669(1)	2,6(2)*
O8	0,1891(8)	0,0141(7)	0,527(1)	1,6(2)*
O9	0,272(1)	-0,1212(8)	0,659(1)	2,9(2)*
C3	0,214(2)	0,031(1)	0,796(1)	2,0(3)*
O10	0,454(1)	0,0453(6)	0,3591(8)	1,2(2)*
O11	0,2326(9)	-0,0258(7)	0,2124(9)	1,6(2)*
H1	0,469	0,139	0,013	5,0**
H2	0,581	0,212	-0,039	5,0**
H3	0,610	0,156	0,097	5,0**
H4	-0,025	0,170	0,653	5,0**
H5	-0,122	0,253	0,700	5,0**
H6	-0,159	0,198	0,564	5,0**
H7	0,150	0,084	0,796	5,0**
H8	0,204	0,004	0,879	5,0**
H9	0,310	0,053	0,789	5,0**

(*) Átomos Refinados Isotropicamente.

(**) Valores calculados, C-H = 0,95 Å.

Tabela de Dados Cristalográficos

Formula: **Yb(SO₃CH₃)₃**

Peso Molecular: 458,33

Tamanho do Cristal: 0,04 x 0,04 x 0,10 mm

Sistema de Cristalização: monoclinico

Grupo Espacial: P₂₁ (Grupo Espacial n. 4)

Comprimento de Onda: MoK α

Parâmetros da Cella:

Número de Refl. e Variação de θ : 25 refl. $5,33^\circ < \theta < 19,51^\circ$

a: 9,798(5)

b: 5,094(2)

c: 11,837(5)

α : -

β : 107,16(4)

γ : -

Volume: 546,6(9) Å³

Z: 2

Dcalc: 2,696

Faixa de θ : $2^\circ < \theta < 25^\circ$

Quadrante: h = -11, +11; k = -0, 6; l = -14, +14

Reflexões Medidas: 2218

Reflexões Independentes: 1111 R_{int} = 0,028

Reflexões Empregadas nos Cálculos: 959 $I > 5\sigma(I)$

Correção de Decaimento (min/max): 0,971/1,043

Correção de Absorção: psi-scan 7 refl. $5,41^\circ < \theta < 12,26^\circ$

Fator de Transmissão (min/max): 0,8376/0,9995

μ (cm⁻¹): 88,21

Fator de Extinção: $2,99 \times 10^{-7}$

F000: 434

Densidade Eletrônica Residual: 1,504 e⁻/Å³ / -2,324 e⁻/Å³

Refinamento

Átomos além dos de Hidrogênio: todos anisotrópicos

Átomos de H: Calculados e ligados a C com B = 5,0 and C-H = 0,95 Å

R: 0,027

Rw: 0,035 $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2}$ with $w = 1/[\sigma(F_o)]$

GoF: 1,003 (Goodness of fit $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)]^{1/2}$)

Desvio: 0,02

Computador do Difratorômetro: ENRAF-NONIUS CADY Microvax II

Ângulos de Ligação (em Graus)

Átomo 1	Átomo 2	Átomo3	Ângulo	Átomo1	Átomo2	Átomo3	Ângulo
O1	Yb	O2'	77,8(6)	O1	S1	O2	108(2)
O1	Yb	O4	76(2)	O1	S1	O3	122(2)
O1	Yb	O5'	128,4(9)	O1	S1	C1	108(1)
O1	Yb	O7	80,5(7)	O2	S1	O3	104(2)
O1	Yb	O8'	151,6(6)	O2	S1	C1	104(2)
O1	Yb	O9''	79,2(3)	O3	S1	C1	110,3(6)
O4	Yb	O2'	118,4(8)	O4	S2	O5	111,7(6)
O4	Yb	O5'	74,0(5)	O4	S2	O6	113(2)
O4	Yb	O7	74,7(7)	O4	S2	C2	110(1)
O4	Yb	O8'	114,6(7)	O5	S2	O6	110(2)
O4	Yb	O9''	142,1(9)	O5	S2	C2	102(1)
O7	Yb	O2'	150,1(6)	O6	S2	C2	108,8(7)
O7	Yb	O5'	127,9(7)	O7	S3	O8	110,0(7)
O5	Yb	O8'	76,9(4)	O7	S3	O9	119(2)
O7	Yb	O9''	75,5(7)	O7	S3	C3	120(1)
O9'	Yb	O2'	79,9(7)	O8	S3	O9	103(1)
O9	Yb	O5'	143,7(9)	O8	S3	C3	93(2)
O9''	Yb	O8'	80,4(4)	O9	S3	C3	108,0(6)
O2'	Yb	O5'	82,0(9)	Yb	O4	S2	161(2)
O2'	Yb	O8'	115,4(5)	Yb^	O5	S2	160(1)
O5'	Yb	O8'	79,6(7)	Yb	O7	S3	160,5(8)
Yb	O1	S1	176(1)	Yb^	O8	S3	133,7(6)
Yb^	O2	S1	149(1)	Yb*	O9	S3	145,3(5)

Código de Simetria: (') x, y+1, z   (') 1-x, 1/2+y, 1-z   (^) x, y-1, z   (*) 1-x, y-1/2, 1-z

Distâncias de Ligação (em Ångstrom).

Átomo 1	Átomo 2	Distância	Átomo 1	Átomo 2	Distância
Yb	O1	2,16(2)	S2	O4	1,43(2)
Yb	O3	2,26(3)	S2	O5	1,47(2)
Yb	O4	2,24(3)	S2	O6	1,437(8)
Yb	O5	2,26(2)	S2	C2	1,77(1)
Yb	O7	2,28(1)	S3	O7	1,37(1)
Yb	O8	2,289(9)	S3	O8	1,57(2)
Yb	O9	2,308(7)	S3	O9	1,458(7)
S1	O1	1,41(2)	S3	C3	1,73(2)
S1	O2	1,51(2)			
S1	O3	1,418(8)			
S1	C1	1,75(1)			

Parâmetros de Posição e Seus Desvios Padrão Estimados

Átomo	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Yb	0,28934(5)	0,250	0,30370(2)	1,361(6)
S1	0,3818(2)	-0,2395(9)	0,1242(2)	1,80(3)
S2	0,0110(2)	-0,2401(9)	0,2340(2)	1,74(4)
S3	0,3395(2)	-0,256(1)	0,5254(2)	2,30(4)
O1	0,3408(9)	-0,044(2)	0,1914(7)	4,5(2)
O2	0,3416(9)	-0,502(2)	0,1632(7)	3,1(2)
O3	0,3251(7)	-0,248(4)	-0,0007(5)	4,0(2)
C1	0,568(1)	-0,249(4)	0,1656(9)	4,3(2)
O4	0,0979(9)	-0,010(2)	0,2500(8)	4,4(2)
O5	0,0976(8)	-0,480(2)	0,2634(9)	4,2(2)
O6	-0,932(6)	-0,233(3)	0,2976(5)	4,4(2)
C2	-0,079(1)	-0,287(3)	0,0816(9)	3,2(2)
O7	0,3410(8)	-0,094(1)	0,4331(7)	2,6(2)
O8	0,3258(7)	-0,551(1)	0,4835(6)	2,0(1)
O9	0,4644(5)	-0,261(2)	0,6295(4)	2,0(1)
C3	0,1890(8)	-0,276(3)	0,5728(7)	2,7(2)
H1	0,607	-0,253	0,249	4,0*
H2	0,595	-0,405	0,133	4,0*
H3	0,605	-0,101	0,135	4,0*
H4	-0,010	0,295	0,039	4,0*
H5	-0,130	-0,448	0,072	4,0*
H6	-0,143	-0,147	0,052	4,0*
H7	0,106	-0,281	0,506	4,0*
H8	0,193	-0,430	0,619	4,0*
H9	0,185	-0,126	0,619	4,0*

* Valores calculados, C-H = 0,95 Å.

Tabela de Dados Cristalográficos

Formula: **[Yb(C₆H₅)₂(SO₃CH₃)]₂** dímero

Peso Molecular: 796,66

Tamanho do Cristal: 0,05 x 0,24 x 0,40 mm

Cor do Cristal: alaranjado

Sistema de Cristalização: monoclinico

Grupo Espacial: P_{21/c}

Comprimento de Onda: MoK α

Parâmetros da Cella:

Número de Refl. e Variação de θ : 24 refl. $4,11^\circ < \theta < 15,17^\circ$

a: 16,200(2)

b: 8,418(2)

c: 18,437(4)

α : -

β : 92,64(4)

γ : -

Volume: 2511,4(1,5) Å³

Z: 4

Dcalc: 2,107

Faixa de θ : $1,5^\circ < \theta < 22,5^\circ$

Quadrante: h = -17, +17; k = -9, 0; l = 0, 19

Reflexões Medidas: 3671

Reflexões Independentes: 3267 R_{int} = 0,028

Reflexões Empregadas nos Cálculos: 2369 $I > 3\sigma(I)$

Correção de Decaimento (min/max): 0,998/1,045

Correção de Absorção: psi-scan 9 refl. $9,13^\circ < \theta < 11,54^\circ$

Fator de Transmissão (min/max): 0,453/0,999

μ (cm⁻¹): 74,75

Fator de Extinção: $2,00 \times 10^{-7}$

F000: 1512

Densidade Eletrônica Residual: +0,569 e⁻/Å³ / -0,569 e⁻/Å³

Refinamento

Átomos além dos de Hidrogênio: todos anisotrópicos

Átomos de H: Calculados e ligados a C com B = 5,0 and C-H = 0,95 Å

R: 0,024

Rw: 0,034 $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO-NV})]^{1/2}$ with $w = 1/[\sigma(F_o)]$

GoF: 0,951 (Goodness of fit $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO-NV})]^{1/2}$)

Desvio: 0,02

Computador do Difratorômetro: ENRAF-NONIUS CADY Microvax II

Ângulos de Ligação (em Graus)

Átomo 1	Átomo 2	Átomo3	Ângulo	Átomo1	Átomo2	Átomo3	Ângulo
O1	Yb	O5	92,9(3)	O2	Yb2	O4	94,0(3)
O1	Yb1	Cen1	106,8	O2	Yb2	Cen3	107,1
O1	Yb1	Cen2	108,1	O2	Yb2	Cen4	105(2)
O5	Yb1	Cen1	106,5	O4	Yb2	Cen3	104,9
O5	Yb1	Cen2	105,7	O4	Yb2	Cen4	107,6
Cen1	Yb1	Cen2	130,4	Cen3	Yb2	Cen4	131,7
Yb1	O1	S1	155,6(5)	Yb2	O2	S1	157,6(6)
Yb1	O5	S2	149,7(5)	Yb2	O2	S1	163,9(5)
O1	S1	O2	109,7(5)	O4	S2	O5	108,9(5)
O1	S1	O3	113,3(5)	O4	S2	O6	114,1(5)
O2	S1	O3	112,8(6)	O5	S2	O6	113,9(5)
O1	S1	C21	105,4(5)	O4	S2	C22	105,3(5)
O2	S1	C21	105,1(5)	O5	S2	C22	104,2(5)
O3	S1	C21	109,9(6)	O6	S2	C22	109,7(6)
C2	C1	C5	108(2)	C12	C11	C15	108(1)
C1	C2	C3	107(2)	C11	C12	C13	109(1)
C2	C3	C4	109(1)	C12	C13	C14	108(1)
C3	C4	C5	108(1)	C13	C14	C15	108(1)
C1	C5	C4	108(1)	C11	C15	C14	108(2)
C7	C6	C10	109(1)	C17	C16	C20	107(1)
C6	C7	C8	105(1)	C16	C17	C18	107(1)
C7	C8	C9	112(1)	C17	C18	C19	108(1)
C8	C9	C10	110(1)	C18	C19	C20	111(1)
C6	C10	C9	105(1)	C16	C20	C19	107(1)

Cen denota o centro do anel: Cen 1 = C1→C5   Cen3 = C11→C15

Cen 2 = C6→C10   Cen4 = C16→C20

Distâncias de Ligação (em Ångstrom)

Átomo 1	Átomo 2	Distância	Átomo 1	Átomo 2	Distância
Yb1	O1	2,196(6)	Yb2	O2	2,191(7)
Yb1	O5	2,216(8)	Yb2	O4	2,192(7)
Yb1	C1	2,601(9)	Yb2	C11	2,58(2)
Yb1	C2	2,59(2)	Yb2	C12	2,60(1)
Yb1	C3	2,58(1)	Yb2	C13	2,57(1)
Yb1	C4	2,57(2)	Yb2	C14	2,570(9)
Yb1	C5	2,58(1)	Yb2	C15	2,57(1)
Yb1	C6	2,58(2)	Yb2	C16	2,58(1)
Yb1	C7	2,62(2)	Yb2	C17	2,59(1)
Yb1	C8	2,56(2)	Yb2	C18	2,59(1)
Yb1	C9	2,56(2)	Yb2	C19	2,57(2)
Yb1	C10	2,58(2)	Yb2	C20	2,56(1)
Yb1	Cen1	2,298	Yb2	Cen3	2,294
Yb1	Cen2	2,302	Yb2	Cen4	2,307
S1	O1	1,468(6)	S2	O4	1,449(8)
S1	O2	1,453(8)	S2	O5	1,461(7)
S1	O3	1,408(8)	S2	O6	1,405(8)
S1	C21	1,72(2)	S2	C22	1,73(2)
C1	C2	1,38(2)	C11	C12	1,40(1)
C2	C3	1,41(2)	C12	C13	1,36(2)
C3	C4	1,36(2)	C13	C14	1,38(2)
C4	C5	1,40(2)	C14	C15	1,39(2)
C1	C5	1,41(2)	C11	C15	1,36(2)
C6	C7	1,41(2)	C16	C17	1,38(2)
C7	C8	1,34(2)	C17	C18	1,37(2)
C8	C9	1,33(2)	C18	C19	1,33(2)
C9	C10	1,39(2)	C19	C20	1,32(2)
C6	C10	1,40(2)	C16	C20	1,38(3)

Parâmetros de Posição e Seus Desvios Padrão Estimados

Átomo	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
Yb1	0,63396(2)	0,20695(4)	0,15058(2)	2,421(7)
Yb2	0,13985(2)	0,96744(4)	0,16272(2)	2,631(7)
S1	0,6720(1)	0,3462(3)	0,3428(1)	2,95(4)
S2	0,8263(1)	0,089(2)	0,1445(2)	3,03(4)
O1	0,6632(4)	0,1882(8)	0,2678(3)	4,4(1)
O2	0,7536(4)	0,3149(7)	0,3560(4)	5,1(2)
O3	0,6080(4)	0,3495(9)	0,3615(4)	5,6(2)
O4	0,8420(4)	0,4604(9)	0,2188(3)	5,5(2)
O5	0,7386(4)	0,3703(7)	0,1336(4)	4,8(2)
O6	0,8796(4)	0,2885(9)	0,1222(4)	6,1(2)
C21	0,6712(7)	0,079(1)	0,3963(5)	4,7(2)
C22	0,8390(7)	0,577(1)	0,0921(6)	5,6(3)
C1	0,5991(6)	-0,077(1)	0,1021(5)	4,3(2)
C2	0,6326(8)	0,004(1)	0,0450(5)	5,2(2)
C3	0,7165(7)	0,032(1)	0,0643(6)	5,5(2)
C4	0,7333(6)	-0,026(1)	0,1323(6)	5,3(2)
C5	0,6615(7)	-0,905(1)	0,1571(5)	4,8(3)
C6	0,5456(6)	0,456(1)	0,1721(6)	5,6(3)
C7	0,4952(6)	0,329(1)	0,1935(6)	6,0(3)
C8	0,4775(5)	0,246(1)	0,1323(6)	5,0(2)
C9	0,5095(6)	0,315(1)	0,0751(6)	6,0(3)
C10	0,5542(7)	0,448(1)	0,0972(6)	6,3(3)
C11	0,7640(7)	0,712(1)	0,3314(5)	4,6(2)
C12	0,7727(6)	0,672(1)	0,4052(5)	4,7(2)
C13	0,8525(7)	0,697(1)	0,4283(6)	5,7(3)
C14	0,8938(6)	0,758(1)	0,3704(7)	5,6(3)
C15	0,8387(7)	0,765(1)	0,3103(6)	5,5(2)
C16	0,9712(8)	0,259(1)	0,3106(7)	7,6(3)
C17	0,9333(7)	0,202(1)	0,3710(7)	6,7(3)
C18	0,9527(6)	0,303(1)	0,4273(5)	5,9(2)
C19	1,0015(6)	0,415(1)	0,4017(6)	5,5(3)
C20	1,0134(6)	0,394(1)	0,3320(7)	6,5(3)
H1	0,544	-0,113	0,104	5,0*
H2	0,604	0,035	0,001	5,0*
H3	0,755	0,083	0,035	5,0*
H4	0,785	-0,020	0,159	5,0*

Parâmetros de Posição (continuação)

Átomo	x	y	z	B _{eq} (Å ²)
H5	0,656	-0,144	0,203	5,0*
H6	0,507	0,534	0,203	5,0*
H7	0,478	0,306	0,241	5,0*
H8	0,446	0,151	0,131	5,0*
H9	0,503	0,277	0,027	5,0*
H10	0,584	0,518	0,068	5,0*
H11	0,715	0,704	0,302	5,0*
H12	0,730	0,634	0,434	5,0*
H13	0,876	0,677	0,476	5,0*
H14	0,950	0,789	0,371	5,0*
H15	0,851	0,800	0,263	5,0*
H16	0,969	0,212	0,264	5,0*
H17	0,899	0,110	0,373	5,0*
H18	0,935	0,295	0,476	5,0*
H19	1,025	0,500	0,430	5,0*
H20	1,045	0,459	0,302	5,0*
H21	0,715	0,010	0,383	5,0*
H22	0,679	0,108	0,446	5,0*
H23	0,620	0,026	0,389	5,0*
H24	0,803	0,658	0,107	5,0*
H25	0,895	0,612	0,098	5,0*
H26	0,827	0,552	0,043	5,0*
Cen1	0,6686	-0,0321	0,1001	
Cen2	0,5163	0,3587	0,1340	
Cen3	0,8243	0,7209	0,3691	
Cen4	0,9744	0,3143	0,3685	

* Valores calculados.

***Bandas dos Espectros de Absorção na Região do Infravermelho
dos Adutos $\text{LnCp}_3\cdot\text{HMPA}$ e do ligante HMPA livre.***

HMPA (B)	NdCp ₃ (4f ³)	LaCp ₃ ·B (4f ⁰)	CeCp ₃ ·B (4f ¹)	PrCp ₃ ·B (4f ²)	NdCp ₃ ·B (4f ³)	Atribuição
	3090 (0,12)	3086 (0,44)	3087 (0,36)	3091 (0,28)	3094 (0,29)	ν _{CH}
3003 (0,19)		2998 (0,31)	3004 (0,20)	3000 (0,17)	2995 (0,14)	
2965 (0,48)		2993 (0,54)	2932 (0,51)	2936 (0,36)	2930 (0,40)	
2894 (0,54)		2907 (0,51)	2905 (0,45)	2905 (0,35)	2895 (0,35)	
28,54 (0,46)		2858 (0,38)	2857 (0,28)	2858 (0,28)	2854 (0,27)	
2810 (0,40)		2817 (0,46)	2819 (0,36)	2819 (0,28)	2815 (0,26)	
			2049(0,2) _{f→f}			
1488 (0,28)		1483 (0,54)	1484 (0,44)	1484 (0,36)	1484 (0,38)	ω _{CC}
1460 (0,40)		1462 (0,51)	1464 (0,42)	1460 (0,36)	1461 (0,37)	
	1438 (0,17)					
1390 (0,67)			1387 (0,07)		1388 (0,01)	
		1354 (0,05)			1370 (sh)	
	1316 (0,08)					
1301 (0,67)		1304 (0,67)	1305 (0,70)	1306 (0,51)	1302 (0,62)	
1203 (0,84)		1190 (0,61)	1190 (0,72)	1191 (0,50)	1191 (0,65)	ν _{PO}
1172 (0,56 _{sh})		1144 (0,76)	1147 (0,96)	1151 (0,74)	1151 (1,00)	
	1120 (0,02)		1125 (0,40)	1126 (0,32)		ν _{CC}
1068 (0,30)		1068 (0,28)	1069 (0,32)	1069 (0,16)	1070 (0,28)	
	1009 (0,13)	1014 (0,65)	1014 (0,80)	1014 (0,55)	1012 (0,70)	δ _{CH}
982 (1,00)		988 (0,85)	991 (1,00)	991 (0,78)	990 (0,96)	ν _{asPNC}
	914 (0,03)			913 (0,05)		
	891 (0,13)		890 (0,01)		890 (0,15)	
	840 (0,12)	861 (0,07)	863 (0,03)	863 (0,04)	865 (0,04)	
	791 (0,76)					
	785 (0,79)					
	771 (1,00)		771 (0,86)	773 (0,74)	773 (0,85)	γ _{CH}
	762 (sh)	768 (0,85)	765 (sh)	763 (sh)	760 (sh)	
745 (0,78)		742 (1,00)	748 (0,94)	745 (1,00)	745 (1,00)	ν _{sPNC}
	665 (0,13)	665 (0,03)	665 (0,06)	665 (0,03)	663 (0,03)	
628 (0,03)	621 (0,11)	618 (0,06)	617 (0,02)			
	611 (0,06)	612 (0,08)	611 (0,04)	611 (0,03)		
483 (0,36)		476 (0,45)	477 (0,37)	477 (0,31)	478 (0,35)	
418 (0,03)	425 (0,05 _{br})	417 (0,03)	420 (0,03)	420 (0,03)	420 (0,04)	
395 (0,03)						
373 (0,04)		364 (0,15 _{sh})	367 (0,09)	367 (0,06)	361 (0,09)	
350 (0,06)	349 (0,03)	348 (0,17)	353 (0,11)	354 (0,14)	351 (0,09)	
	322 (0,04)	320 (0,04)	321 (0,03)	323 (0,04)	322 (0,03)	
	300 (0,07)	297 (0,02)	297 (0,02)	297 (0,02)	300 (0,04)	

SmCp ₃ ·B (4f ⁶)	EuCp ₃ ·B (4f ⁶)	GdCp ₃ ·B (4f ⁷)	TbCp ₃ ·B (4f ⁸)	DyCp ₃ ·B (4f ⁹)	HoCp ₃ ·B (4f ¹⁰)	Atribuição
3098 (0,36)	3093 (0,19)	3093 (0,40)	3096 (0,34)	3093 (0,30)	3097 (0,22)	ν _{CH}
2999 (0,19)	3000 (0,09)	3002 (0,23)	3003 (0,19)	2997 (0,20)	2982 (0,19)	
2930 (0,49)	2935 (0,32)	2938 (0,54)	2938 (0,58)	2932 (0,49)	2935 (0,36)	
2903 (0,44)	2900 (0,25)	2906 (0,50)	2905 (0,54)		2897 (0,36)	
2888 (sh)				2855 (0,36)	2860 (0,27)	
2860 (0,34)	2858 (0,19)	2860 (0,41)	2860 (0,41)	2820 (0,38)	2820 (0,18)	
2819 (0,34)	2818 (0,21)	2819 (0,45)	2820 (0,38)			
			2812 (sh)			
1484 (0,51)	1484 (0,22)	1486 (0,58)	1486 (0,42)	1484 (0,46)	1487 (0,24)	ω _{CC}
1463 (0,49)	1463 (0,22)	1465 (0,56)	1465 (0,47)	1463 (0,49)	1463 (0,28)	
		1420 (0,06)			1444 (0,20)	
1366 (0,04)		1366 (0,07)	1368 (0,10)	1367 (0,07)	1368 (0,10)	
					1344 (0,13)	
1304 (0,74)	1305 (0,50)	1305 (0,78)	1304 (0,73)	1303 (0,73)	1305 (0,48)	
1191 (0,75)	1192 (0,58)	1191 (0,75)	1192 (0,76)	1190 (0,74)	1190 (0,53)	ν _{PO}
1164 (0,98)	1166 (0,92)	1159 (0,87)	1160 (0,96)	1160 (0,96)	1167 (0,82)	
1127 (0,42)	1128 (0,15)	1129 (0,51)		1130 (0,34)	1130 (0,27)	ν _{CC}
1069 (0,37)	1070 (0,20)	1070 (0,39)	1070 (0,31)	1068 (0,30)	1068 (0,24)	
1014 (0,79)	1014 (0,59)	1013 (0,70)	1014 (0,63)	1014 (0,62)	1013 (0,87)	δ _{CH}
989 (1,00)	991 (0,95)	991 (0,89)	990 (1,00)	988 (1,00)	990 (0,83)	ν _{asPNC}
			915 (0,07)		915 (0,06)	
		891 (0,04)	890 (0,08)	890 (0,07)	892 (0,11)	
869 (0,07)		869 (0,06)			860 (0,10)	
		843 (0,04)			837 (0,16)	
776 (0,84)	778 (0,66)	779 (0,89)	780 (0,74)	781 (0,76)	780 (1,00)	δ _{CH}
		760 (0,2 _{sh})			760 (sh)	
747 (0,98)	746 (1,00)	747 (1,00)	747 (0,93)	746 (0,88)	750 (0,99)	ν _{sPNC}
663 (sh)	665 (0,03)	665 (0,06)	665 (0,08)	663 (0,07)	665 (0,17)	
		662 (0,08)				
	615 (0,04)	613 (0,10)				
477 (0,37)	478 (0,22)	476 (0,53)	478 (0,30)	476 (0,34)	475 (0,28)	
		418 (0,02)				
367 (sh)		365 (0,18)				
348 (0,19)	357 (0,05)	350 (0,21)	348 (0,14)	347 (0,10)	350 (0,08)	
		300 (0,02)				

ErCp ₃ ·B (4f ¹¹)	TmCp ₃ ·B (4f ¹²)	YbCp ₃ ·B (4f ¹³)	LuCp ₃ ·B (4f ¹⁴)	Atribuição
3096 (0,41)	3093 (0,08)	3095 (0,12)	3098 (0,25)	ν _{CH}
3002 (0,24)	3000 (0,08)	3002 (0,11)	3002 (0,18)	
2934 (0,58)	2960 (0,51)	2935 (0,39)	2938 (0,54)	
2906 (0,55)	2930 (0,25)	2891 (0,42)	2905 (0,52)	
2860 (0,43)	2848 (0,25)	2855 (0,29)	2885 (0,50)	
2820 (0,44)	2813 (0,26)	2811 (0,24)	2856 (0,41)	
			2816 (0,35)	
1484 (0,60)	1487 (0,06)	1486 (0,25)	1486 (0,43)	ω _{CC}
1463 (0,58)	1460 (0,10)	1462 (0,32)	1465 (0,48)	
1365 (0,12)	1365 (0,58)	1367 (0,11)	1367 (0,10)	
1305 (0,82)	1300 (0,58)	1301 (0,56)	1303 (0,75)	
1192 (0,82)	1193 (0,71)	1197 (0,72)	1191 (0,81)	ν _{PO}
1161 (0,90)	1170 (0,47)	1169 (0,75)	1163 (0,89)	
1140 (0,41)			1132 (0,33)	ν _{CC}
1070 (0,44)	1067 (0,25)	1068 (0,22)	1069 (0,32)	δ _{CH}
1015 (0,74)		1014 (0,39)	1014 (0,60)	
990 (0,93)	985 (1,00)	987 (1,00)	988 (1,00)	ν _{asPNC}
916 (0,03)		915 (0,03)	915 (0,03)	
890 (0,04)	888 (0,06)	891 (0,09)	891 (0,08)	
872 (0,08)				
783 (0,92)	783 (0,76)	783 (0,42)	782 (0,72)	γ _{CH}
764 (sh)				ν _{sPNC}
749 (1,00)	745 (0,44)	746 (0,76)	746 (0,82)	
665 (0,17)	665 (0,08)	666 (0,18)	664 (0,14)	
619 (0,07)	628 (0,05)	622 (0,06)	619 (0,01)	
612 (0,08)		613 (0,10)	607 (0,01)	
477 (0,47)	475 (0,21)	481 (0,25)	478 (0,40)	
420 (0,05)	420 (0,07)	420 (0,09)		
364 (0,19 _{sh})				
350 (0,20)	350 (0,15)	350 (0,11)	342 (0,13)	
323 (0,03)	322 (0,08)	323 (0,03)		
300 (0,01)	298 (0,02)	297 (0,06)		

Intensidades relativas entre parenteses

Dados de Susceptibilidade Magnética

As medidas de susceptibilidade magnética a várias temperatura foram feitas, segundo o método de Faraday, a partir da força que uma amostra experimenta quando sob a ação de um campo magnético estático não homogêneo.

Esta força pode ser descrita pela relação:

$$K_z = M \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial z} \right)$$

para uma amostras com susceptibilidade por volume χ_v e volume dv tem-se a seguinte equação diferencial:

$$dK_z = \chi_v \cdot H \left(\frac{\partial H}{\partial z} \right) dv = \frac{\chi_m}{PM} \cdot H \left(\frac{\partial H}{\partial z} \right) dg$$

onde dg é a massa da amostra.

Quando a grandeza $H \left(\frac{\partial H}{\partial z} \right)$ é constante para o volume da amostra dv , pode-se determinar a força que a amostra experimenta, sob ação do campo magnético, através da diferença de seu peso na presença e na ausência do campo. Desta forma determina-se indiretamente a susceptibilidade molar da amostra.

A grandeza $H \left(\frac{\partial H}{\partial z} \right)$ do campo magnético empregado nas medidas dos compostos em estudo foi determinada tanto por método absoluto como através de medida de susceptibilidade magnética de substâncias padrão. As medidas foram feitas sob diferentes forças de campo magnético entre 3 e 15 kOe que foram mantidos constante através de corrente elétrica com estabilidade igual a $\pm 1\%$. A regulação das temperaturas entre 1K e temperatura ambiente foi possível através de um sistema combinado de vácuo e Dewar contendo He/N₂.

Os dados de susceptibilidade magnética do aduto CeCp₃.HMPA e dos compostos de itérbio com aos ânions ciclopentadienilo e metanossulfonato, com as devidas correções diamagnéticas são apresentados nas tabelas seguintes.

massa da amostra = 25,59mg

massa molecular = 541,61

 correção diamagnética = $-265 \cdot 10^{-6}$

T (K)	χ_g ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	χ_M ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$1/\chi_M$	μ_{eff}^2 (BM) ²	μ_{eff} (BM)
4,20	88,40	45733	21,83	1,537	1,240
4,20	88,50	45786	21,84	1,538	1,240
4,20	88,26	45682	21,89	1,535	1,239
4,96	75,59	35162	25,53	1,554	1,247
5,86	65,28	33861	29,53	1,587	1,260
6,52	58,00	30123	33,20	1,571	1,253
7,13	53,67	27886	35,86	1,591	1,261
9,07	43,38	22588	44,27	1,639	1,280
10,99	37,03	19323	51,75	1,699	1,303
13,31	31,67	16563	60,37	1,764	1,328
18,07	24,96	13101	76,27	1,895	1,377
22,00	21,55	11353	88,08	1,998	1,414
23,16	21,02	11082	90,24	2,053	1,433
29,84	17,25	9144	109,36	2,183	1,477
37,98	14,82	7892	126,71	2,398	1,549
45,16	13,36	7142	140,01	2,580	1,606
54,20	12,10	6491	154,10	2,815	1,678
65,73	10,87	5857	170,70	3,080	1,755
77,55	9,83	5326	187,80	3,304	1,818
77,57	8,82	5320,6	188,00	3,302	1,817
77,58	9,84	5326	187,70	3,306	1,818
77,60	9,83	5321	187,90	3,303	1,817
93,10	8,84	8415	207,70	3,586	1,894
116,00	7,69	4223,4	236,80	3,919	1,980
142,00	6,64	3681	271,70	4,182	2,045
167,00	5,92	3310	302,10	4,422	2,103
192,70	5,28	2984	335,10	4,600	2,145
218,00	4,80	2733	366,00	4,765	2,183
246,10	4,31	2484	402,50	4,891	2,212
270,30	3,96	2303	434,20	4,980	2,232
294,60	3,68	2157	463,60	5,084	2,255
295,10	3,67	2153	464,50	5,083	2,255

massa da amostra = 7,570mg

massa molecular = 796,658

 correção diamagnética = $-147 \cdot 10^{-6}$

T (K)	χ_g ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	χ_M ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$1/\chi_M$	μ_{eff}^2 (BM) ²	μ_{eff} (BM)
4,20	724,80	288840	3,462	9,705	3,115
4,20	723,20	288219	3,470	9,684	3,112
4,20	724,30	288657	3,464	9,699	3,114
4,84	630,50	251993	3,979	9,730	3,119
6,32	492,90	196483	5,089	9,934	3,152
6,52	479,80	191265	5,228	9,976	3,159
7,71	416,00	165841	6,030	10,23	3,198
10,12	332,10	128466	7,784	10,40	3,225
12,08	272,70	108763	9,194	10,51	3,242
15,67	216,50	86368	11,58	10,83	3,290
18,97	181,80	72563	13,78	11,01	3,318
21,39	164,90	65836	15,19	11,27	3,356
25,67	138,70	55395	18,05	11,38	3,373
28,31	127,40	50880	19,65	11,52	3,395
39,13	95,29	38343	26,08	12,00	3,465
48,98	80,15	32073	31,18	12,57	3,545
57,32	71,54	28643	34,91	13,14	3,624
67,42	63,72	25529	39,17	13,77	3,711
77,55	57,49	23047	43,39	14,30	3,781
77,59	57,04	22868	43,73	14,19	3,768
77,62	56,96	22835	43,79	14,18	3,766
77,71	56,80	22785	43,89	14,17	3,764
94,80	49,41	19828	50,43	15,04	3,878
116,60	42,68	17146	58,32	15,99	3,999
142,00	37,21	14967	66,81	17,00	4,123
167,00	33,03	13302	75,18	17,77	4,216
192,40	29,59	11934	83,79	18,37	4,286
218,70	26,75	10818	92,44	18,93	4,351
246,10	24,16	9769	102,4	19,23	4,386
294,40	20,75	8145	118,8	19,82	4,452
295,10	20,76	8416	118,8	19,86	4,457

Valores de χ_g em região dependente do campo magnético

χ_g (K)	(Oe)	191	381	956	1862	2799	3742	3000	5000	7000	9000	11000	13000	15000
1,38		2734	2813	2791	2748	2681	2622	2596	2563	2487	2075	1870	-	-
2,20		1617	1513	1498	1480	1500	1469	1449	1454	1423	1321	1265	1205	1140
2,75		1367	1249	1227	1205	1220	1198	1186	1187	1160	1084	1057	1016	969,5
3,64		1005	908	891	879	896	883,7	876,1	882,0	862,7	831,1	811,6	796,8	778,1
4,20		819	763	755	750	755	757,6	751,8	760,1	745,8	724,7	715,9	703,6	688,5
4,20		846	786	777	769	783	774,0	767,4	774,7	758,4	737,7	722,9	707,6	690,8
4,20		856	788	779	775	790	779,9	774,0	781,1	764,4	738,8	729,5	707,3	694,8
4,84		782	692	680	670	663	670,5	665,7	674,2	660,8	644,3	634,0	627,9	612,5
6,32		585	526	520	516	512	521,5	517,5	524,5	511,5	503,1	459,3	500,6	482,7
6,52		569	512	505	503	501	510,7	506,3	525,5	499,6	490,6	485,3	478,5	469,6
7,71		484	435	432	427	425	434	430,0	436,0	423,5	416,7	412,2	407,7	401,2

massa da amostra = 16,83mg

massa molecular = 428,333

 correção diamagnética = $-147 \cdot 10^{-6}$

T (K)	χ_g ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	χ_M ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$1/\chi_M$	μ_{eff}^2 (BM) ²	μ_{eff} (BM)
4,20	638,70	273707	3,654	9,197	3,033
4,20	638,50	273658	3,654	9,195	3,032
4,20	636,40	272740	3,666	9,164	3,027
5,10	542,70	232612	4,299	9,490	3,081
6,11	467,10	200210	4,995	9,790	3,128
7,61	393,00	168467	5,936	10,26	3,203
10,63	296,10	126959	7,877	10,80	3,286
12,13	264,30	113367	8,820	11,00	3,317
13,68	239,90	102895	9,719	11,26	3,356
17,86	191,70	82273	12,15	11,73	3,425
20,83	168,70	72403	13,81	12,07	3,473
23,96	150,00	64387	15,53	12,34	3,513
29,80	123,90	53227	18,79	12,69	3,562
36,17	105,20	45202	22,12	13,08	3,617
46,43	85,85	36923	27,08	13,72	3,703
48,70	81,95	35251	28,37	13,73	3,706
57,00	72,61	31253	32,00	14,25	3,775
77,51	56,30	24260	41,22	15,04	3,879
77,59	56,30	24261	41,22	15,06	3,881
77,60	56,29	22263	41,21	15,06	3,881
94,40	47,90	20666	48,39	15,61	3,951
116,40	40,30	17427	57,38	16,23	4,028
141,90	34,30	14853	67,32	16,86	4,106
166,90	30,16	13017	76,51	17,45	4,177
191,40	26,87	11660	85,76	17,85	4,225
216,70	24,16	10500	95,24	18,20	4,266
244,50	21,78	9481	105,48	18,54	4,306
270,10	19,95	8698	115,00	18,79	4,335
293,10	18,54	8092	123,60	18,98	4,356
293,60	18,50	8075	123,80	18,97	4,355

massa da amostra = 13,081mg

massa molecular = 458,337

 correção diamagnética = $-155 \cdot 10^{-6}$

T (K)	χ_g ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	χ_M ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$1/\chi_M$	μ_{eff}^2 (BM) ²	μ_{eff} (BM)
4,20	539,60	247494	4,040	8,316	2,884
4,20	541,60	248397	4,026	8,346	2,889
4,20	539,90	247632	4,038	8,320	2,885
4,92	574,10	217467	4,598	8,559	2,926
5,90	398,40	182736	5,472	8,625	2,937
7,13	336,00	154153	6,487	8,793	2,965
9,52	256,70	117815	8,488	8,972	2,995
11,09	223,80	102726	9,735	9,114	3,019
14,36	177,80	81629	12,25	9,378	3,062
18,56	140,90	64744	15,44	9,613	3,101
21,67	123,20	56637	17,66	9,818	3,133
25,58	106,30	48864	20,46	10,00	3,162
29,00	96,80	44527	22,46	10,33	3,214
32,37	87,30	40148	24,91	10,40	3,224
36,51	79,06	36389	27,48	10,63	3,260
45,52	66,60	30692	32,58	11,18	3,343
56,65	57,20	26372	37,92	11,95	3,457
67,13	51,07	23564	42,44	12,66	3,557
7762	46,00	21240	47,08	13,19	3,632
77,62	46,25	21353	46,83	13,26	3,641
77,63	46,22	26341	46,86	13,25	3,641
77,67	45,98	21228	47,11	13,19	3,632
94,85	40,24	18599	53,77	14,11	3,757
116,40	35,08	16234	61,60	15,12	3,888
142,00	30,70	14227	70,23	16,16	4,020
167,20	27,32	12677	78,88	16,96	4,118
192,40	24,59	11427	87,51	17,59	4,194
217,90	22,40	10422	95,95	18,17	4,262
246,10	20,25	9435	106,0	18,58	4,310
270,10	18,65	8702	114,9	18,81	4,337
294,00	17,24	8057	124,1	18,95	4,353
294,40	17,20	8037	124,4	18,93	4,351
333,00	15,42	7222	138,5	19,24	4,386

Valores de χ_g em região dependente do campo magnético

χ_g (K)	191	381	572	956	1862	2799	3000	3742	5000	7000	9000	11000	13000	15000
1,40	2463	1599	1853	1892	1843	1821	1807	1793	1753	1640	1513	-	-	-
2,03	1662	1479	1428	1371	1320	1290	1262	1239	1197	1151	1099	1047	-	-
2,64	1108	984	956	937	919	909,7	901,3	898,4	883,5	865,9	884,0	819,9	719,0	-
3,31	862	767	747	729	717	711,0	705,1	705,1	696,5	685,9	673,2	661,4	646,2	632,4
4,07	677	625	610	598	589	585,4	581,0	581,8	575,8	570,1	562,5	555,6	546,8	538,5
4,20	653	587	570	557	558,5	559,5	555,3	555,6	550,3	546,2	540,6	535,9	527,8	521,4
4,20	665	589	574	564	561,5	564,6	560,6	560,2	554,2	549,3	544,8	535,8	527,9	519,1
4,20	677	595	579	565	564,3	565,3	561,0	560,7	554,7	536,8	542,1	536,9	528,9	519,1
4,92	582	514	498	487	484,5	488,1	494,1	488,0	480,5	476,8	473,1	467,8	467,9	458,7
5,90	483	430	419	412	410,1	413,7	410,1	409,4	404,8	402,1	397,7	395,0	390,5	388,2
7,13	406	363	353	346	343	346,5	343,9	343,4	340,1	338,3	334,2	333,1	331,8	330,0
9,52	311	280	270	265	262	262,1	260,7	263,9	260,7	258,8	256,9	255,1	253,4	251,4

Yb(C₅H₅)₃

massa da amostra = 8,165mg

massa molecular = 368,325

correção diamagnética = -143.10⁻⁶

T (K)	χ_g (cm ³ .g ⁻¹)	χ_M (cm ³ .mol ⁻¹)	1/ χ_M	μ_{eff}^2 (BM) ²	μ_{eff} (BM)
4,20	839,00	309167	3,23	10,3880	3,2230
6,50	543,50	200327	4,99	10,4170	3,2275
7,50	474,50	174913	5,72	10,4948	3,2396
9,02	397,80	146663	6,82	10,5832	3,2532
10,28	355,00	130898	7,64	10,7651	3,2810
14,78	248,40	91635	10,91	10,8349	3,2916
16,35	226,30	83495	11,98	10,9211	3,3047
18,29	202,25	74638	13,40	10,9210	3,3047
22,18	168,48	62173	16,08	11,0320	3,3214
27,10	137,54	50803	19,68	11,0140	3,3187
34,15	109,47	40465	24,71	11,0550	3,3249
39,47	95,81	35432	28,32	11,1880	3,3448
56,49	68,61	25414	39,35	11,4850	3,3890
67,59	58,54	21706	46,07	11,7370	3,4259
77,66	51,68	19178	52,14	11,9150	3,4518
77,71	51,87	19246	51,96	11,9650	3,4590
77,78	51,73	19197	52,09	11,9450	3,4562
85,33	47,62	17684	56,55	12,0720	3,4745
97,50	41,99	15610	64,06	12,1760	3,4894
107,70	38,58	14351	69,68	12,3650	3,5164
115,70	35,83	13339	74,97	12,3470	3,5138
129,20	32,52	12121	82,50	12,5280	3,5395
148,50	28,87	10778	92,78	12,8040	3,5783
169,90	25,58	9563	104,57	12,9980	3,6053
186,50	23,61	8840	113,12	13,1890	3,6317
211,00	21,21	7956	125,69	13,4300	3,6647
229,40	19,55	7343	136,18	13,4760	3,6710
249,70	18,38	6912	144,68	13,8070	3,7158
261,50	17,57	6616	151,16	13,8400	3,7202
273,80	16,93	6377	156,80	13,9690	3,7375
280,60	16,66	6278	159,30	14,0920	3,7539
293,80	15,73	5939	168,39	13,9580	3,7360
294,40	15,87	5988	167,00	14,1030	3,7554
295,10	15,83	5973	167,43	14,0000	3,7550
295,50	16,00	6035	165,71	14,2660	3,7770
309,60	15,34	5792	17265	14,3460	3,7876

Valores de χ_g em região dependente do campo magnético.

T(K) KOe	3,50	5,55	8,60	10,90	12,00	13,10
0,92	2593,1	2430,5	2144,1	1904,6	1757,5	1651,7
0,95	2588,1	2428,2	2137,5	1894,9	1755,3	1655,3
1,29-1,33	2025,3	1892,5	1708,9	1558,1	1458,6	1387,3
2,01-2,11	1537,4	1486,9	1397,1	1323,2	1326,3	1224,0
2,57-2,69	1272,3	1240,9	1186,9	1142,5	1103,5	1071,3
3,05-3,14	1102,4	1078,0	1045,4	1013,9	989,1	964,7
3,56-3,64	961,0	946,2	919,8	902,0	882,4	863,8
4,20	838,8	830,1	851,4	802,8	790,7	780,4

Espectros de Ressonância Magnética de Prótons (H^1 NMR)

NdCp₃·HMPA SmCp₃·HMPA EuCp₃·HMPA EuCp₃·HMPA EuCp₃·HMPA