CARLOS VITAL PAIXÃO DE MELO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDOS
ESPECTROSCÓPICOS E TERMOANALÍTICOS DE
COMPOSTOS DE PICRATOS DE LANTANÍDEOS COM O
LIGANTE N,N - DIMETILACETAMIDA (DMA).**

“Síntese, Caracterização, Estudos Espectroscópicos e Termoanalíticos de Compostos de Picratos de Lantanídeos com o Ligante N,N - Dimetilacetamida (DMA)”.

CARLOS VITAL PAIXÃO DE MELO

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

Aprovado por:

Prof. Dr. GERALDO VICENTINI
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. HERMI FELINTO DE BRITO
IQ - USP

Prof. Dr. ALCÍDIO ABRAO
IPEN - SP

Prof. Dr. MANFREDO HORNER
UFSM

Profa. Dra. MARISA SPIRANDELI CRESPI
IQ - UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
21 DE JULHO DE 1997

CARLOS VITAL PAIXÃO DE MELO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDOS
ESPECTROSCÓPICOS E TERMOANALÍTICOS DE
COMPOSTOS DE PICRATOS DE LANTANÍDEOS COM O
LIGANTE N,N - DIMETILACETAMIDA (DMA).**

Tese de doutoramento apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo, Campus da Cidade Universitária - São
Paulo - S.P., para a obtenção do título de Doutor em Química (Área
de Concentração: Inorgânica).

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Vicentini

São Paulo

1997

AGRADECIMENTOS

Muitas são as pessoas, que de maneira direta ou indireta viabilizaram a realização deste trabalho. A estas expresso minha gratidão de forma particular.

a minha família, em especial a meu pai, José Vital de Melo, e a minha mãe, Maurisia Paixão de Melo, pelo apoio durante toda esta jornada.

ao Prof. Geraldo Vicentini, pela orientação e apoio prestado a este aluno.

aos Profs. Paulo Celso Isolani e Klaus Zinner, pelos espectros e sugestões sempre pertinentes.

aos Profs. Julio Zukerman Schpector e E. E. Castellano, pelos difratogramas dos raios - X dos compostos, e pelas determinações das estruturas dos compostos.

à Prof^a. Elisabeth de Oliveira pelas medidas de absorção atômica por plasma.

ao Prof. Jivaldo Matos, pela obtenção das curvas TG, DTG e DSC.

ao Prof. Frank H. Quina e a Laura pela obtenção dos tempos de vida.

as Profs. Hermi Felinto de Brito, Léa Barbieri Zinner e Wanda de Oliveira pela amizade.

aos colegas Elias Elmo, Antônio, Julio, Denilson, Isabel, Marcos, Graça, Perpétua, Creusa, Cida, Chico, Cristina, Hubert, Lúcia, Eliana, Paula, Pedro, Walclee, Danilo, Arnaud, Adélia, Fátima, Cido, Lincohl, Luis, Claudia, Antônio e Omara, pela amizade e companherismo.

Ao CNPq pela bolsa de estudos fornecida.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Níveis de energia dos íons Ln(III) em matriz de LaF ₃	9
Figura 2:	Estruturas A) do ácido pícrico e B) do íon picrato.....	16
Figura 3:	Formas de ressonância das amidas.....	23
Figura 4:	Formas de ressonância da N,N - Dimetilacetamida (DMA)	24
Figura 5:	O prisma trigonal triencapuzado (D _{3h}).....	32
Figura 6:	O antiprisma quadrado monoencapuzado (C _{4v}).....	33
Figura 7:	Processo de rearranjo D _{3h} ↔ C _{4v} , de baixa energia, para o número de coordenação nove.....	33
Figura 8:	Espectro de absorção na região do infravermelho do DMA.	58
Figura 9:	Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico.....	58
Figura 10:	Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de La(III), Ce(III) e Pr(III).....	59
Figura 11:	Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de Nd(III), Sm(III) e Eu(III).....	60
Figura 12:	Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de Gd(III), Tb(III) e Dy(III).....	61
Figura 13:	Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de Ho(III), Er(III) e Tm(III).....	62
Figura 14:	Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de Yb(III), Lu(III) e Y(III).....	63
Figura 15:	Espectros de absorção do composto de Nd(III) no estado sólido à 293K (-.-) e 77K (...), em acetonitrila (-) e nitrometano (---) à 293K.....	72
Figura 16:	Espectros de excitação do composto de Eu(III) à 293K e à 77K, λ _{em} = 615nm.....	85
Figura 17:	Espectro de emissão do composto de Eu(III) à 293K, λ _{exc} = 390nm.....	86
Figura 18:	Espectro de emissão do composto de Eu(III) à 293K, λ _{exc} = 390nm.....	86

Figura 19:	Espectro de emissão do composto de Eu(III) à 77K, $\lambda_{exc} = 390\text{nm}$	87
Figura 20:	Curvas de decaimento do nível emissor $^5D_0$ do composto de Eu(III) à 293K e à 77K.....	87
Figura 21:	Logaritmo natural da intensidade da emissão ($\ln I$) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do composto de Eu(III) vs $1/T \times 1000$ ...	88
Figura 22:	Espectro de emissão do composto de Sm(III) à 293K, $\lambda_{exc} = 390\text{nm}$	94
Figura 23:	Espectro de emissão do composto de Sm(III) à 77K, $\lambda_{exc} = 390\text{nm}$	94
Figura 24:	Espectro de emissão do composto de Sm(III) dopado com 2% de Eu(III) à 77K, $\lambda_{exc} = 390\text{nm}$	96
Figura 25:	Curvas de decaimento do nível emissor $^4G_{5/2}$ composto de Sm(III) à 293 K e à 77 K.....	98
Figura 26:	Diagrama dos níveis de energia para dois tipos de compostos de Ln(III).....	101
Figura 27:	Espectros de excitação dos compostos de La(III) e Gd(III) à 77K, $\lambda_{em} = 615\text{nm}$	104
Figura 28:	Espectros de emissão dos compostos de La(III), Gd(III) e Lu(III) à 77K, $\lambda_{exc} = 390\text{nm}$	104
Figura 29:	Curvas de decaimento dos compostos de La(III), Gd(III) e Lu(III) à 77K.....	105
Figura 30:	Translações conjugadas sobre um conjunto de pontos geométricos.....	112
Figura 31:	Espalhamento dos raios-x em uma dada família de planos.	113
Figura 32:	Difratogramas dos compostos de La(III), Ce(III) e Pr(III).....	115
Figura 33:	Difratogramas dos compostos de Sm(III) e Eu(III).....	116
Figura 34:	Difratogramas dos compostos de Nd(III), Gd(III) e Tb(III)....	117
Figura 35:	Difratogramas dos compostos de Dy(III), Ho(III) e Er(III).....	118
Figura 36:	Difratogramas dos compostos de Tm(III), Yb(III) e Y(III).....	119
Figura 37:	Difratograma do composto de Lu(III).....	120
Figura 38:	Visão em perspectiva e denominação dos átomos do composto de $\text{Sm(pic)}_3 \cdot 3\text{DMA}$	127

Figura 39:	Microssimetria em torno do íon Sm(III).....	127
Figura 40:	Visão em perspectiva e denominação dos átomos do composto de La(pic) ₃ .3DMA.....	133
Figura 41:	Microssimetria em torno do íon La(III).....	133
Figura 42:	Curvas TG e DTG dos compostos de La(III), Gd(III) e Lu(III).....	145
Figura 43:	Curvas DSC dos compostos de La(III), Gd(III) e Lu(III).....	146
Figura 44:	Espectros de absorção na região do infravermelho dos resíduos obtidos à 320 °C dos compostos de Lu(III), Gd(III) e Nd(III).....	147
Figura 45:	Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo obtido à 600 °C do composto de Nd(III).....	148
Figura 46:	Curvas TG, DTG e DSC do composto de Ce(III).....	149
Figura 47:	Curvas DSC dos compostos de La(III) e Nd(III).....	150
Figura 48:	Curvas DSC dos compostos de Lu(III) e Yb(III).....	151
Figura 49:	Curvas DSC dos compostos de Eu(III) e Gd(III).....	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Materiais.....	38
Tabela 2 -	Porcentagens de íons Ln(III).....	48
Tabela 3 -	Porcentagens de C, H e N dos compostos de Ln(III).....	49
Tabela 4 -	Valores das condutâncias equivalentes dos compostos de Ln(III) em nitrometano.....	50
Tabela 5 -	Valores das condutâncias equivalentes dos compostos de Ln(III) em acetonitrila.....	51
Tabela 6 -	Frequências vibracionais na região do infravermelho em cm^{-1} dos compostos.....	56
Tabela 7 -	Parâmetros espectroscópicos obtidos do composto de Nd(III) no estado sólido e em solução à 293K.....	73
Tabela 8 -	Características típicas das transições luminescentes $^5\text{D}_{0,1} \rightarrow ^7\text{F}_j$ para o composto de Eu(III) no estado sólido à 77K.	88
Tabela 9 -	Tempos de vida (τ) à 293K e à 77K para o nível emissor $^5\text{D}_0$ do composto e do sal hidratado de Eu(III).....	89
Tabela 10 -	Características típicas das transições luminescentes $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{j/2}$ para o composto de Sm(III) no estado sólido à 77K.....	95
Tabela 11 -	Características típicas das transições luminescentes $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{j/2}$ para o composto de Sm(III) dopado com 2% de Eu(III), no estado sólido à 77K.....	97
Tabela 12 -	Tempos de vida (τ) para o níveis $^5\text{D}_0$ Eu(III) e $^4\text{G}_{5/2}$ Sm(III).....	98
Tabela 13 -	Eficiências quânticas relativas (ϕ) à 293K dos compostos de Sm(III) puro e dopados.....	99
Tabela 14 -	Tempos de vida (τ) à 77K da luminescência do ânion picrato.....	105
Tabela 15 -	Resultados obtidos dos difratogramas de raios-x dos compostos de La(III), Ce(III) e Pr(III).....	121

Tabela 16 -	Resultados obtidos dos difratogramas de raios-x dos compostos de Nd(III) ao Yb(III) e Y(III).....	122
Tabela 17 -	Resultados obtidos do difratograma de raios-x do composto de Lu(III).....	124
Tabela 18 -	Parâmetros cristalinos do composto de Sm(III).....	128
Tabela 19 -	Distâncias e ângulos (Å, °) em torno do íon Sm(III).....	129
Tabela 20 -	Coordenadas atômicas fracionárias e fatores isotrópicos de temperaturas (Å ²) com desvios padrões em parêntesis.....	130
Tabela 21 -	Ângulos entre os planos formados pelos grupos nitros (-NO ₂) e os planos formados pelos anéis benzênicos no composto de Sm(III).....	132
Tabela 22 -	Parâmetros cristalinos do composto de La(III).....	134
Tabela 23 -	Distâncias e ângulos (Å, °) em torno do íon La(III).....	135
Tabela 24 -	Coordenadas atômicas fracionárias e fatores isotrópicos de temperaturas (Å ²) com desvios padrões entre parêntesis.....	136
Tabela 25 -	Ângulos entre os planos formados pelos grupos nitros (-NO ₂) e os planos formados pelos anéis benzênicos no composto de La(III).....	138
Tabela 26 -	Temperatura inicial de perda de massa.....	153
Tabela 27 -	Etapas de decomposição dos compostos de fórmula Ln(pic) ₃ .3DMA.....	154
Tabela 28 -	Variação da entalpia (ΔH) para a perda das DMAs e decomposição dos picratos (KJmol ⁻¹).....	156

SUMÁRIO

Resumo	1
Abstracts	2
1 - Introdução e Objetivos	3
1.1 - Introdução.....	3
1.1.1 - Referências bibliográficas.....	4
1.2 - Objetivos.....	5
2 - Aspectos gerais	6
2.1 - Lantanídeos.....	6
2.1.1 - Referências bibliográficas.....	14
2.2 - O ácido pícrico e o íon picrato.....	16
2.2.1 - Referências bibliográficas.....	20
2.3 - A N,N - Dimetilacetamida (DMA).....	23
2.3.1 - Referências bibliográficas.....	27
2.4 - Compostos com número de coordenação nove.....	32
2.4.1 - Referências bibliográficas.....	35
3 - Métodos	36
3.1 - Preparação dos carbonatos básicos hidratados de Ln(III).....	36
3.2 - Preparação dos picratos de Ln(III) hidratados.....	36
3.3 - Preparação dos compostos de picratos de Ln(III) com DMA.....	37
3.5 - Referências bibliográficas.....	40
4 - Parte experimental	41
4.1 - Análise quantitativa dos íons Ln(III).....	41
4.2 - Porcentagens de C, H e N.....	41
4.3 - Testes de solubilidade.....	41
4.4 - Análise dos compostos na região do infravermelho.....	41
4.5 - Medidas de condutância eletrolítica dos compostos.....	42
4.6 - Pontos de fusão aparentes.....	42
4.7 - Análise dos espectros eletrônicos de excitação e emissão:.....	42
4.8 - Análise do logaritmo natural da intensidade da emissão ($\ln I$) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do composto de Eu(III) vs $1/T \times 1000$	43

4.9 - Tempos de vida das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu(III), $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ Sm(III) e do ânion picrato.....	43
4.10 - Raios - X (Método do pó).....	44
4.11 - Raios - X (Método do monocristal).....	44
4.12 - Análise dos espectros eletrônicos de absorção do composto de Nd(III).....	44
4.13 - Medidas de índice de refração.....	45
4.14 - Análise térmica.....	45
4.15 - Referências bibliográficas.....	46
5 - Resultados e Discussões.....	47
5.1 - Aspectos gerais sobre os compostos de coordenação.....	47
5.2 - Espectros de absorção na região do infravermelho.....	52
5.2.1 - Considerações gerais.....	52
5.2.2 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de coordenação.....	54
5.2.3 - Referências bibliográficas.....	64
5.3 - Espectros de absorção na região do visível.....	66
5.3.1 - Considerações gerais.....	66
5.3.2 - Espectros de absorção na região do visível do composto de Nd(III).....	68
5.3.3 - Referências bibliográficas.....	74
5.4 - Luminescência dos compostos de La(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Lu(III).....	76
5.4.1 - Considerações gerais.....	76
5.4.2 - Luminescência do composto de Eu(III), tempos de vida (τ) e eficiência quântica relativa (ϕ).....	80
5.4.3 - Luminescência do composto de Sm(III), tempos de vida (τ) e eficiência quântica relativa (ϕ).....	90
5.4.4 - Espectros de excitação, emissão e tempos de vida (τ) dos compostos de La(III), Gd(III) e Lu(III).....	100
5.4.5 - Referências bibliográficas.....	106
5.5 - Difratomia dos raios - X.....	111

5.5.1 - Introdução.....	111
5.5.2 - Difractometria dos raios - X dos compostos.(Método do pó).....	114
5.5.3 - Difratogramas dos raios - X dos compostos de La(III) e Sm(III) (Método do monocristal).....	125
5.5.4 - Referências bibliográficas.....	139
5.6 - Análise térmica.....	141
5.6.1 - Introdução.....	141
5.6.2 - Análise térmica (TG, DTG e DSC) dos compostos de fórmula Ln(pic) ₃ .3DMA, Ln = La(III) - Lu(III) e Y(III).....	143
5.6.3 - Referências bibliográficas.....	157
Curriculum Vitae	159

RESUMO

Nesta tese são descritos as preparações e caracterizações dos compostos de picratos de Ln (III) com o ligante N,N - Dimetilacetamida (DMA). Apresentaram a seguinte estequiometria: $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 3\text{DMA}$, Ln = La(III) - Lu(III) e Y(III). A coordenação do ânion picrato foi sugerida pelo comportamento não-eletrólito em solução de acetonitrila e nitrometano e pelos modos vibracionais νNO_2 e νasNO_2 na região do infravermelho, que indicaram a coordenação bidentada destes ânions ao íon metálico. A coordenação da DMA foi sugerida pelo deslocamento da νCO para regiões de menor energia. Espectros de absorção na região do visível do composto de Nd(III) sugeriram o envolvimento não-cúbico em torno do íon metálico e o caráter eletrostático da ligação metal - ligante. Os espectros de emissão do composto de Eu(III) indicaram a microsimetria de prisma trigonal triencapuzado em torno do íon metálico e o grupo de ponto D_{3h} . O espectro de emissão do composto de Sm(III) mostrou a ressonância dos níveis eletrônicos $^6\text{H}_{7/2}$ com a densidade fônon do composto através do aparecimento de picos satélites na transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$. Os níveis de energia participantes do processo de transferência de energia foram estimados através de espectros de excitação e emissão dos compostos de La(III), Eu(III), Gd(III) e Lu(III). Os tempos de vida dos níveis $^5\text{D}_0$ Eu(III), $^4\text{G}_{5/2}$ Sm(III) e das emissões do ânion picrato foram medidos. Para algumas transições a eficiência quântica relativa foi calculada. Os estudos da difração dos raios - X pelo método do monocristal dos compostos de La(III) e Sm(III), confirmaram a coordenação do ânion picrato e sua ação bidentada e a coordenação da DMA. As curvas TG, DTG e DSC mostraram o comportamento térmico destes compostos.

ABSTRACT

The preparation and characterization of lanthanide picrate compounds with N, N - dimethylacetamide (DMA) are described in this thesis. The composition is: $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DMA}$, $\text{Ln} = \text{La(III)} - \text{Lu(III)}$ and Y(III) . The coordination of the anion, as bidentate, to the central ions was suggested by conductance data in acetonitrile and nitromethane solutions and by the vibrational I.R. modes of νNO_2 and νasNO_2 . The DMA coordination through the carbonyl oxygen was suggested by the νCO shift to lower energies. Visible absorption Nd(III) spectra indicate a non - cubic site around the central ion and an electrostatic character for metal - ligands bonds. The Eu(III) emission spectrum suggested the existence of tricapped trigonal prism and D_{3h} microsymmetry around the central ion. The Sm(III) emission spectrum showed a resonance of the ${}^6\text{H}_{7/2}$ electronic levels with the phonon density of the compound, with appearance of satellite peaks in the ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ transition. The energy levels in transfer were estimated through the excitation and emission of La(III) , Eu(III) , Gd(III) and Lu(III) . The lifetimes of the Eu(III) ${}^5\text{D}_0$, Sm(III) ${}^4\text{G}_{5/2}$ levels and the emissions of the picrate anions were measured. The relative quantum efficiency of some transitions were calculated. X - ray single crystal diffraction studies for La(III) e Sm(III) compounds confirmed the bidentate coordination of the picrates and the DMA coordination through the carbonyl oxygen. TG, DTG e DSC techniques were employed to study the thermal behavior of the compounds.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 - Introdução:

A química de coordenação de compostos de lantanídeos tem sido uma área fascinante de pesquisa que atrai o interesse de muitos químicos inorgânicos. A síntese destes compostos é motivada por várias razões, como por exemplo, a química fundamental visando estudar as interações que ocorrem entre estes íons metálicos e a vizinhança em torno deles; sua aplicação como sondas luminescentes; sua utilização em processos catalíticos; na espectroscopia de RMN agindo como agentes de relaxação, de contraste e deslocamento; sua aplicação em dispositivos eletroluminescentes, etc... [1 - 3].

O *design* e síntese de compostos de lantanídeos com os mais diversos ligantes, tem sido motivo de muitas revisões na literatura. O *design* de ligantes capazes de formar compostos estáveis com estes íons com algum potencial de aplicação, tem sido o objetivo de muitos trabalhos publicados [4 - 6].

Com o intuito de contribuir para a química de coordenação destes elementos metálicos, estudos de compostos de picratos de lantanídeos (III) com ligantes que possuem o átomo de oxigênio como sítio de coordenação, tem sido o objetivo de muitos trabalhos visando principalmente a síntese, estudos estruturais, espectroscopia, análise térmica e propriedades físico - químicas.

1.1.1 - Referências Bibliográficas:

- 1 - BÜNZLI, J - C.G and CHOPPIN, G.R. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences - Theory and practice*. Elsevier Science Publisher B.V., 1989. 432p.
- 2 - LESKELÄ, M. and NIINISTÖ, L. Applications of rare earths in full-colour EL displays. *Mat. Chem. Phys.* v.31, p.7 - 11, 1992.
- 3 - ABRÃO, A. *Química e tecnologia das terras - raras*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 99 - 108p.
- 4 - KOPPIKAR, D.K.; SIVAPULLAIAH, P.V.; RAMAKRISHNAN, L. and SOUNDARARAJAN, S. Complexes of the lanthanides with neutral oxygen donor ligands. *Struct. Bond.* Berlin Heidelberg New York: Springer - Verlag, v.34, p.135 - 213, 1978.
- 5 - ALEXANDER, V. Design and synthesis of macrocyclic ligands and their complexes of lanthanides and actinides. *Chem. Rev.*, v.95, p.273 - 342, 1995.
- 6 - GIESBRECHT, E.VICENTINI, G. and ZINNER, L. Rare-earth at the University of São Paulo. *Química Nova*, v.7, p.273 - 305, 1984.

1.2 - Objetivos:

Estudar as interações que ocorrem entre os picratos de lantanídeos (III) e ítrio (III) com o ligante N,N - Dimetilacetamida (DMA). Caracterizar os compostos obtidos por meio de análise elementar, espectroscopia eletrônica de absorção, emissão e excitação, espectros vibracionais na região do infravermelho, medidas de condutância eletrolítica, raios - X (Método do monocristal e pó) e análise térmica (TG, DTG e DSC). Investigar em alguns compostos, a posição dos níveis eletrônicos envolvidos no processo de transferência de energia (ligante $\rightarrow$ metal), tanto do íon metálico como do ânion picrato. Medir os tempos de vida dos níveis emissores do íon metálico e/ou do ânion picrato com a finalidade de analisar a competição entre os processos radiativos e não-radiativos, bem como analisar a influência do íon paramagnético sobre o tempo de vida da emissão do ânion picrato. Determinar a eficiência quântica relativa para alguns compostos na tentativa de se avaliar a relação entre a energia absorvida e a emitida. O emprego destas técnicas terá por objetivo estudar as propriedades dos compostos, os tipos de ligações envolvidos, número de coordenação e simetria das espécies, níveis eletrônicos envolvidos no processo de transferência de energia e investigar a existência de intermediários no processo de decomposição térmica.

CAPÍTULO 2 - ASPECTOS GERAIS

2 - ASPECTOS GERAIS

2.1 - Lantanídeos:

Os lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento progressivo dos orbitais internos 4f. Este preenchimento se dá a partir do elemento cério ($Z = 58$) e termina com o elemento lutécio ($Z = 71$). No estado neutro, os lantanídeos possuem o cerne eletrônico do xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) com dois ou três elétrons externos ($6s^2$ ou $5d 6s^2$). A contração lantanídica surge da blindagem imperfeita que um elétron 4f exerce sobre outro elétron 4f. O aumento da carga nuclear junto com o aumento do número atômico através da série, causa a redução do volume na sua totalidade. A contração lantanídica é suficiente para causar diferenças em várias propriedades associadas a um dado estado de oxidação. Então, considerando somente os íons tripósitivos, há, paralelamente ao decréscimo do raio, muitos exemplos de diminuição do número de coordenação, decréscimo da basicidade, decréscimo da temperatura de decomposição de um composto sólido, decréscimo do caráter iônico e aumento da dificuldade de oxidação dos elementos conforme se percorre a série em direção ao lutécio [1 - 3].

A forte similaridade nas propriedades dos elementos lantanídeos é devido em parte, à existência de um estado trivalente comum. Esta trivalência é um resultado das energias relativas dos orbitais 4f, 5d, 6p e 6s, na faixa de número atômico que vai de $Z = 57$ até 71. Partindo do elemento não ionizado $\text{Ln}(0)$, para formar o íon monopositivo $\text{Ln}(\text{I})$, a energia de ionização é praticamente constante através da série lantanídica. O mesmo ocorre quando se obtém o íon dipositivo $\text{Ln}(\text{II})$ a partir do íon monopositivo $\text{Ln}(\text{I})$. Em contraste, esta energia mostra grandes variações para os processos $\text{Ln}(\text{II}) \rightarrow \text{Ln}(\text{III})$ e $\text{Ln}(\text{III}) \rightarrow \text{Ln}(\text{IV})$. Esses comportamentos podem ser compreendidos analisando as configurações eletrônicas dos lantanídeos.

Os estados Ln(I) e Ln(II) são formados pela ionização de elétrons do orbital 6s.

A ionização do terceiro elétron para formar o íon Ln(III) resulta, em alguns casos, na remoção de um elétron do orbital 5d. Os íons Ln(III) vão se diferenciando em um comportamento regular, conforme ocorre a ocupação dos orbitais 4f, e com o aumento do número atômico. Estes orbitais 4f possuem uma extensão radial menor se comparados aos orbitais 5s e 5p e não participam em uma ligação covalente no mesmo grau de extensão se comparados com os orbitais d [1 - 3].

O efeito da Regra de Hund é evidente nas energias de ionização relativamente grandes para $\text{La(III)} \rightarrow \text{La(IV)}$, $\text{Gd(III)} \rightarrow \text{Gd(IV)}$ e $\text{Lu(III)} \rightarrow \text{Lu(IV)}$. Para a reação $\text{La(III)} \rightarrow \text{La(IV)}$, a energia requerida é alta, pois requer a retirada de um elétron de uma camada totalmente preenchida (configuração do xenônio). Para $\text{Gd(III)} \rightarrow \text{Gd(IV)}$, o elétron precisa ser removido de uma configuração semi-preenchida, enquanto para o Lu(III) a oxidação requer a quebra da configuração f^{14} [1 - 3].

Partindo do estado de oxidação +3 para os íons lantanídeos metálicos, as energias dos estados eletrônicos para a configuração $4f^n$ são afetadas de maneira mínima pela vizinhança devido a blindagem efetiva dos elétrons $5s^2 5p^6$ sobre os elétrons 4f. Portanto estes estados de energia permanecem praticamente invariantes para um dado íon lantanídeo em seus compostos e em diferentes ambientes [4].

Os espectros de absorção e emissão dos íons lantanídeos (III) apresentam bandas espectrais estreitas. A variedade de bandas e caráter complexo é devido ao grande número de níveis eletrônicos. As energias destes estados eletrônicos são derivadas do desdobramento da configuração eletrônica $4f^n$ devido a repulsão intereletrônica e ao acoplamento spin-órbita

($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) fazendo com que os níveis J sejam bem separados. Logo, os íons lantanídeos (III) são caracterizados por um estado fundamental com um único valor para o momento orbital total (J) e por um primeiro estado excitado com energia de muitas ordens de kT ($\sim 0,57 \text{ kcalmol}^{-1}$ à temperatura ambiente) acima do estado fundamental. Então o primeiro estado excitado é essencialmente não populado termicamente, exceto a temperaturas muito altas. Contudo, samário (III) e európio (III) são duas exceções, pois os seus primeiros estados excitados se situam muito próximos dos seus estados fundamentais, de maneira que eles são populados por elétrons a temperatura ambiente. Cálculos teóricos tem dado resultados, que em muitos casos, entram em excelente acordo com as observações experimentais [4].

Os íons Ln(III) possuem os níveis de energia $^{2S+1}L_J$ característicos do íon livre em baixa simetria (FIGURA 1), e quando estão em um meio químico a simetria se afasta ainda mais da esférica, com os níveis desdobrando-se em no máximo $2J+1$ (para íons com número par de elétrons) e $J+1/2$ (para íons com número ímpar de elétrons), devido ao efeito do campo ligante. O grau em que o desdobramento ocorre depende da simetria em torno dos íons Ln(III) [2, 5 - 15].

9

Transições por dipolo elétrico, são proibidas pelas regras de Laporte, que proíbem transições entre níveis de energia de mesma paridade (orbitais que possuem as mesmas propriedades de simetria em relação a um centro de simetria). Porém a interação com o campo ligante e com os estados vibracionais pode remover o centro de simetria, misturando estados eletrônicos com diferentes paridades dentro das funções de onda 4f. Além disso, a interação com o campo ligante mistura estados eletrônicos com diferentes J mas com o mesmo L e S. Isto é chamado J-Mixing, sendo o que explica as transições e as suas intensidades baixas entre os níveis 4f. As forças do oscilador destas transições ficam na faixa de $10^{-7} - 10^{-5}$ [2, 5 - 15]. Para estas transições são colocadas as seguintes regras:

- $\Delta l = \pm 1$; significa que somente configurações com $l = d$ ($5d \ 4f^{N-1} \leftarrow 4f^N$) e $l = g$ ($ng \ 4f^{N-1} \leftarrow 4f^N$) podem ser misturadas com as configurações 4f.
- $\Delta S = 0$; regra relaxada devido a interação spin-órbita.
- $|\Delta L| \leq 6$; válido enquanto J for um bom número quântico.
- $|\Delta J| \leq 6$; exceto $J = 0 \rightarrow J' = 0$ proibido e $|\Delta J| = 2, 4, 6$ se um dos $J = 0$, exemplo, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do Eu(III). Proibido quando $J' = J = 0$

As regras de seleção para S e L são válidas dentro dos limites do acoplamento de Russel - Saunders, mas como as transições são combinações dos estados Russel - Saunders, estas regras não são rigidamente seguidas. Então a transição $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$ do Eu(III) é permitida pois o estado $^5D_2$ é uma combinação linear dos estados $^5D_2, ^7F_2$, etc... . As regras de seleção para J são muito mais rígidas e podem ser quebradas somente pelo J - Mixing. As transições $^6F_{1/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ($\Delta J = 7$) são ausentes em muitos espectros do composto de Dy(III) e a transição $^4F_1 \rightarrow ^4I_8$ ($\Delta J = 7$) não pode ser identificada no espectro do composto de YAlO₃ dopado com Ho(III) [2, 5 - 15].

Radiações de dipolo magnético também podem ser absorvidas pelos níveis 4f gerando transições permitidas pelas regras de Laporte, mas as forças do oscilador destas transições são extremamente baixas ficando na faixa de 10^{-9} - 10^{-7} . As regras de seleção para estas transições são:

$$\Delta l = 0.$$

$$\Delta S = 0 \text{ e } \Delta L = 0; \text{ válidos enquanto } J \text{ for um bom número quântico.}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1; \text{ com } J = 0 \rightarrow J' = 0 \text{ proibido.}$$

No limite do acoplamento Russel - Saunders, transições podem somente ocorrer com os níveis J do termo fundamental, e muitas transições de dipolo magnético fortes estão além da faixa espectral disponível. Devido a relaxação das regras de seleção referentes a S e L, muitas transições de dipolo magnético ocorrem na região do visível. Em geral, são menos intensas que as transições de dipolo elétrico. As transições $^5D_1 \leftarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do Eu(III) são permitidas predominantemente por dipolo magnético, as transições $^6P_{7/2} \leftarrow ^8S_{7/2}$ e $^6P_{5/2} \leftarrow ^8S_{7/2}$ do Gd(III) também. A intensidade de uma transição de dipolo magnético é relativamente insensível ao meio em que o íon Ln(III) está, e a distinção entre transição de dipolo magnético e dipolo elétrico nem sempre é óbvia. Devido a mistura das funções de onda, algumas transições podem apresentar ambos os tipos de caráter [2, 5 - 15].

Algumas transições possuem maior sensibilidade em relação ao campo ligante do que as transições $f \leftrightarrow f$ normais, e são denominadas transições hipersensíveis e, com possíveis exceções, seguem as seguintes regras de seleção $|\Delta L| \leq 2$, $|\Delta J| \leq 2$ e algumas vezes $|\Delta S| = 0$.

As transições $^3P_2 \leftarrow ^3H_4$ e $^1D_2 \leftarrow ^3H_4$ do íon Pr(III) são sensíveis ao campo ligante, mas como não seguem as regras de seleção, não são consideradas hipersensíveis. Enquanto que a transição $^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ do íon Nd(III), e a transição $^5G_6 \leftarrow ^5H_8$ do íon Ho(III) apresentam estas características [2, 5 - 15].

A origem destas transições foi atribuída a não-homogeneidade do meio dielétrico que circunda o íon lantanídeo. Fisicamente isto pode ser interpretado como a interação entre os elétrons 4f e a radiação produzida por dipolos oscilantes induzidos nos ligantes, devido a um campo de radiação externo. Outros mecanismos como a inclusão da covalência, a absorção de radiação quadrupolar pura, e o mecanismo vibrônico também foram considerados.

Mais recentemente um outro mecanismo tem sido proposto na tentativa de explicar o fenômeno da hipersensitividade de certas transições $4f \leftrightarrow 4f$, sendo denominado **acoplamento dinâmico** (ou campo pseudo-multipolar). Este mecanismo precisa ser adicionado ao mecanismo de dipolo elétrico. A origem deste se dá a altos gradientes do campo oscilante, campo este produzido por dipolos induzidos nos ligantes, devido a ação de um campo de radiação incidente. O operador de acoplamento dinâmico, que depende explicitamente da geometria de coordenação e da natureza dos ligantes, tem sido usado para explicar a alta sensibilidade de certas transições $4f \leftrightarrow 4f$ em relação ao ambiente químico [10, 13, 14, 16].

A principal diferença entre a teoria do acoplamento dinâmico e a do dielétrico não-homogêneo, é que, no último, dipolos são induzidos nos ligantes pelo campo de radiação e são, em alguma extensão, aleatórios, cancelando-se mutuamente, enquanto que no primeiro os dipolos são induzidos pela distribuição de carga causada pela transição $f - f$, sendo portanto correlacionados de maneira a dar o máximo de efeito. As regras de seleção para o mecanismo de acoplamento dinâmico são as mesmas usadas para as transições de dipolo elétrico, já citadas acima [10, 13, 14, 16].

2.1.1 - Referências Bibliográficas:

- 1 - WYBOURNE, B.G. *Spectroscopic properties of rare earths*. Interscience Publishers - John Wiley & Sons, Inc., 1965. 236p.
- 2 - BÜNZLI, J - C.G and CHOPPIN, G.R. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences - Theory and practice*. Elsevier Science Publisher B.V., 1989. p. 4 - 12, p.219 - 32.
- 3 - MOELLER, T. *Comprehensive inorganic chemistry*. New York: Pergamon Press, v.4, ch.44, 1973. p.1 - 36.
- 4 - BUONO-CORE, G.E. and LI, H. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. *Coord. Chem. Rev.*, v.99, p.55 - 87, 1990.
- 5 - JUDD, B.R. Optical absorption intensities of rare - earth ions. *Phys. Rev.*, v.127, p.750 - 61, 1962.
- 6 - OFELT, G.S. Intensities of crystal spectra of rare - earth ions. *J. Chem. Phys.*, v.37, p.511 - 20, 1962.
- 7 - CASPERS, H.H.; RAST, H.E. and BUCHANAN, R.A. Intermediate coupling energy levels for $\text{Nd}^{3+} (4f^3)$ in LaF_3 . *J. Chem. Phys.*, v.42, p.3214 - 17, 1965.
- 8 - JUDD, B.R. Hypersensitive transitions in rare - earth ions. *J. Chem. Phys.*, v.44, p.839 - 40, 1966.

- 9 - CARO, P. and DEROUET, J. N° 7 - La configuration $4f^3$, du néodyme en phase solide: Influence de la structure et de la liaison chimique. *Bull. Soc. Chim. Fr.* n° 1, p.46 - 54, 1972.
- 10 - PEACOCK, R.D. The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions. *Struct. Bond.* Berlin Heidelberg New York: Springer - Verlag, v.22, p.82 - 122, 1975.
- 11 - HENRIE, D.E.; FELLOWS, R.L. and CHOPPIN, G.R. Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v.18, p.199 - 224, 1976.
- 12 - YATSIMIRSKII, K.B. and DAVIDENKO, N.K. Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution. *Coord. Chem. Rev.*, v.27, p.223 - 73, 1979.
- 13 - MALTA, O.L. and DE SÁ, G.F. Hypersensitivity of the $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ transition of the Nd^{3+} in the Y_2O_3 and $CaWO_4$ hosts. *Chem. Phys. Lett.*, v.74, p.101 - 4, 1980.
- 14 - MALTA, O.L. Lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions hypersensitive to the environment. *Mol. Phys.* v.42, p.65 - 72, 1981.
- 15 - CARNALL, W.T.; GOODMAN, G.L.; RAJNAK, K. and RANA, R.S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . *J. Chem. Phys.* v.90, p.3443 - 57, 1989.
- 16 - MALTA, O.L.; RIBEIRO, S.J.L.; FAUCHER, M. and PORCHER, P. Theoretical intensities of $4f - 4f$ transitions between stark levels of the Eu^{3+} ion in crystals. *J. Phys. Chem. Solids.* v.52(2), p.587 - 93, 1991.

2.2 - O ácido pícrico e o íon picrato:

O ácido pícrico é um fenol que contém três grupos nitros ($-\text{NO}_2$) nos carbonos 2, 4 e 6 do anel aromático, podendo então ser chamado de 2, 4, 6 - trinitrofenol, cuja fórmula molecular é $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ [1]. A FIGURA 2 mostra a estrutura do ácido pícrico e do íon picrato.

Figura 2: Estruturas A) do ácido pícrico e B) do íon picrato [1].

O íon picrato, que constitui a forma iônica do ácido pícrico em compostos onde ligantes orgânicos e íons metálicos estão envolvidos, pode interagir das seguintes formas [2, 3]:

- a) através do oxigênio do grupo fenólico
- b) através do oxigênio de um dos grupos o-nitro
- c) através do oxigênio do grupo p-nitro

Com relação à síntese de picratos, Silberrad e Phillips [4], prepararam vários picratos metálicos, entre eles, picrato de cério, reagindo carbonato de cério com ácido pícrico.

Estudos de raios - X (Método do Monocristal) aplicados a alguns picratos de íons Ln(III) hidratados, mostram que os íons picratos se coordenam de maneira diferenciada. Um íon picrato se coordena de maneira monodentada através do oxigênio fenólico, o segundo se coordena de uma forma bidentada através do oxigênio fenólico e através do oxigênio do grupo o-NO₂, e o terceiro atua em uma segunda esfera de coordenação através de uma rede de pontes de hidrogênio [2, 5].

As estruturas de compostos com picratos de Ln(III) com os ligantes trans-1,4-ditiano-1,4-dioxido, tetrametilenossulfóxido e hexametilfosforamida foram determinadas, e os picratos nestes compostos se coordenam ao íon metálico de uma maneira bidentada através do oxigênio fenólico e do oxigênio de um dos grupo nitro da posição orto. Compostos de picratos com elementos de transição e representativos também mostram a ação bidentada do ânion picrato [6 - 11].

Estudos do comportamento térmico de alguns picratos de Ln(III) hidratados foram efetuados. Matos, Vicentini e Zinner [12], verificaram que a decomposição ocorre inicialmente com a perda de todas as moléculas de água, obtendo-se os picratos anidros (La(III) - Lu(III), Y(III)). Nesse trabalho, eles verificaram que a decomposição dos picratos se dá com grande liberação de calor, e sugerem a formação do intermediário oxo-tetrapicrato de dilantanídeo Ln₂O(pic)₄, que se decompõe a oxo-picrato de lantanídeo LnOpic, que em seguida fornece o óxido. Nos picratos com Tm(III), Yb(III) e Lu(III) não foi observada a formação do intermediário Ln₂O(pic)₄.

Nakagawa et al. [13], estudaram alguns picratos de Ln(III) hidratados, Ln = La(III) - Gd(III), Dy(III) e Yb(III), e quantificaram o número de moléculas de água de hidratação destes sais. Os picratos de La(III) até Gd(III) possuem onze águas de hidratação, enquanto os picratos Dy(III) e Yb(III) possuem oito águas de hidratação.

Estudos do comportamento térmico dos compostos de picratos com Ln(III) com os ligantes dimetilsulfóxido (DMSO) e 4-picolina-N-óxido (4-picNO) foram estudados. No composto de picrato com DMSO [14] foi sugerida a formação do intermediário $\text{Ln}_2\text{O}(\text{pic})_4$ em torno de 297 °C, e a formação dos óxidos de Ln(III) entre 407 - 697 °C. Para o composto 4-picNO [15] foi sugerida a formação do $\text{Ln}_2\text{O}(\text{pic})_4$ a partir de 120 °C, do LnOpic em torno de 327 °C e dos óxidos a partir de 434 °C.

Dyall [16], baseando seus estudos na região do infravermelho e em dados cristalográficos dos compostos de iodeto e cloreto de picrila, evidenciou que os dois grupos o- NO_2 estão rotacionados, possivelmente devido a efeitos estéricos, ficando quase perpendiculares ao plano do anel. O grupo p- NO_2 não está sujeito aos efeitos estéricos, e o espectro na região do infravermelho deve então revelar uma acentuada diferença em energia entre os grupos o- NO_2 e p- NO_2 . Onde um dos grupos o- NO_2 estiver envolvido em ligação de hidrogênio intramolecular, é de se esperar uma diferença em energia entre os dois grupos o- NO_2 . Para o ácido pícrico, as bandas em 1561, 1551 e 1541 cm^{-1} são referentes ao modo ν_{asNO_2} , a banda em 1345 cm^{-1} é devida ao modo ν_{sNO_2} .

Varsányi e Sohár [17], verificaram que a faixa da frequência de estiramento da ν_{asNO_2} é 1555 - 1526 cm^{-1} e para ν_{sNO_2} é 1348 - 1322 cm^{-1} . No ácido pícrico ambas estão separadas por 20 - 25 cm^{-1} , e isto pode ser explicado pelo efeito quelato de um dos grupos nitros.

Hindawey et al. [18] trabalhando com trinitrobenzenos, verificaram que o grupo o- NO_2 tende a formar ligação de hidrogênio com substituintes de vários tamanhos e propriedades eletrônicas diferentes. Os espectros desses compostos mostram a ν_{asNO_2} dividida em dois ou três picos, e a ν_{sNO_2} aparece ou como um pico largo devido a um forte acoplamento com picos adjacentes ou dividida em dois picos e, em alguns casos, um pico e um ombro são observados. Para o ácido pícrico, a ν_{asNO_2} aparece com três

picos (1560, 1540 e 1529 cm^{-1}), a νNO_2 apresenta dois picos (1340 e 1331 cm^{-1}). Grupos volumosos forçam o grupo o- NO_2 para fora do plano do anel, enquanto o grupo p- NO_2 está sob a influência do substituinte. Logo, os grupos NO_2 devem possuir dois estados de energia, gerando dois picos de absorção. A possibilidade de ligação de hidrogênio intramolecular causa uma diferenciação nos estados de energia dos grupos o- NO_2 e então três picos de absorção são observados. Para a νNO_2 , a separação é óbvia nos casos onde ligação de hidrogênio ocorre.

Issa et al. [19] estudando complexos orgânicos com o ácido pícrico, observaram que bandas assimétricas do grupo NO_2 deslocam-se para valores de energia maiores e seu número decresce. O decréscimo no número das bandas denota que os estados de energia dos grupos nitros tendem a se igualar como resultado da destruição da ligação de hidrogênio intramolecular entre o grupo OH e um dos grupos o- NO_2 . Para o ácido pícrico a νNO_2 apresentou três picos em 1550, 1540 e 1530 cm^{-1} e a νNO_2 apresentou um pico em 1350 cm^{-1} .

Yongchi, Yingqiu e Jiazan [2] trabalhando com picratos de Ln(III) hidratados, La - Lu e Y, verificaram que o número de bandas para a νNO_2 variou entre três e dois picos, se situando entre 1580 - 1520 cm^{-1} . A νNO_2 apresentou dois picos para quase a totalidade dos sais e ficando entre 1370 - 1320 cm^{-1} . Estes estudos na região do infravermelho foram feitos em combinação com dados cristalográficos obtidos das estruturas dos sais de Yb(III) e Y(III).

Braun, Zinner e Vicentini [20] trabalhando com compostos de picratos com o ligante tris(1-(2-metil)aziridinil)fosfinóxido (TMPO), verificaram que as bandas referentes a νNO_2 e νNO_2 sugeriam a existência de diferentes tipos de grupos nitros e que um oxigênio de um dos grupos o- NO_2 está ligado ao íon Ln(III) , junto com o oxigênio fenólico.

2.2.1 - Referências Bibliográficas:

- 1 - ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; DE JONGLE, D.C.; LEBEL, N.A. and STEVENS, C.L. *Química Orgânica*. 2^a ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois., 1976. p.174 - 76, p.223 - 4, p.324.
- 2 - YONGCHI, T.; YINGQIU, L. and JIAZAN, N. Infrared and raman spectra of rare earth picrate hydrate. *J. Mol. Sci.* v.5, p.83 - 93, 1987.
- 3 - ANDRIANOV, V.G.; STRUCHKOV, YU.T.; PYSHNOGRAELA, N.I.; SETKINA, V.N. and KURSANOV, D.N. π - Complexes as ligands in transition metal compounds V. Interaction of π - pyrrolytricarbonyl - manganese with picric acid. *J. Organometal. Chem.*, v.206, p.177 - 84, 1981.
- 4 - SILBERRAD, O. and PHILLIPS, H. A. XLV - The metallic picrates. *J. Chem.Soc.*, v.93, p.474 - 89, 1908.
- 5 - DELBONI, L.F.; OLIVA, G.; CASTELLANO, E.E.; ZINNER, L.B. and BRAUN, S. Synthesis and molecular structure of two crystalline forms of hydrated cerium(III) picrate. *Inorg. Chim. Acta*, v.221, p.169 - 172, 1994.
- 6 - AYALA, J.D.; ZINNER, L.B.; VICENTINI, G.; DEL PRA, A. and BOMBIERI, G. Synthesis, structure and properties of lanthanide (III) picrate complexes with trans-1,4-dithiane-1,4-dioxide (TDTD). *Inorg. Chim. Act.*, v.211, p.161 - 66, 1993.

- 7 - ZINNER, L.B.; AYALA, J.D.; SILVA, M.A.A., BOMBIERI, G. and DEL PRA, A. Synthesis, characterization and structure of lanthanide picrate complexes with tetramethylenesulfoxide (TMSO). *J. Chem. Cryst.*, v.24, p.445 - 50, 1994

- 8 - SILVA, A.G.; VICENTINI, G.; AYALA, J.D.; BARBERATO, C. and CASTELLANO, E.E. Synthesis, characterization and some structures of hexamethylphosphoramide (HMPA) lanthanide picrate complexes. *An. Assoc. Bras. Quim.*, v.44, p.1 - 13, 1995.

- 9 - ANDRIANOV, V.G.; STRUCHKOV, YU.T.; PYSHNOGRAELA, N.I.; SETKINA, V.N. and KURSANOV, D.N. π - Complexes as ligands in transition metal compounds V. Interaction of π - pyrrolylcarbonyl-manganese with picric acid. *J. Organometal. Chem.*, v.206, p.177 - 84, 1981.

- 10 - HARTMAN, J. A. and COOPER, S. R. [Nickel (II) (trithianonane) (picrate) (H₂O)] (picrate), a complex with a chelating picrate group. *Inorg. Chim. Act.*, v.111, p.L43 - L47, 1986.

- 11 - POONIA, N.S.; CHANDRA, R.; PADMANABHAN, V.M. and YADAV, V.S. Coordination chemistry of alkaline earth cations: X - ray structural analysis of calcium (picrate)₂(2, 2' - bipyridyl)₂. *J Coord. Chem.*, v.21, p.167 - 74, 1990.

- 12 - MATOS, J.R.; VICENTINI, G. e ZINNER, L.B.: Decomposição térmica de picratos hidratados dos lantanídeos. In: XXX Congresso Brasileiro de Química & III Jornada Brasileira de Iniciação Científica em Química, 1990, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Química, 1990. nº registro 021.

- 13 - NAKAGAWA, K.; AMUDA, K.; MIZUNO, H. INOVE, Y. and HAKUSHI, T.
Preparation of some lanthanoid picrates and the behavior of their
water of hydration. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v.60, p.2037 - 40, 1987.
- 14 - MATOS, J.R.; ZINNER, L.B. and VICENTINI, G. Thermogravimetric study
of lanthanide picrate complexes with dimethylsulfoxide
(DMSO). *Thermochim. Acta*, v.214, p.361 - 64, 1993.
- 15 - VICENTINI, G.; SILVA, E. M.; MATOS, J. R. and ZINNER, K. Synthesis,
characterization and thermal properties of some lanthanoid picrate
complexes with 4-picoline-N-oxide (4-picNO). *Thermochim. Acta*,
v.195, p.39 - 44, 1992.
- 16 - DYALL, L.K. The infrared spectra of picryl compounds. *Austr. J. Chem.*,
v.14, p.493 - 511, 1961.
- 17 - VARSÁNYI, G. and SOHÁR, P. Infrared spectra of 1, 2, 3, 5 -
tetrasubstituted benzene derivatives. I. *Acta Chim. Acad. Scient.*
Hung., Tomus 71, p.315 - 333, 1972.
- 18 - HINDAWEY, A.M.; EI-ANSARY, A.L.; MARGHALANI, Y.A. and ISSA,
Y.M. The infrared spectra of some trinitro - and dinitro - benzenes.
Egypt. J. Chem., v.23, p.251 - 57, 1980.
- 19 - ISSA, R.M.; SHOUKRY, A.F.; HINDAWEY, A.M. and EI-ANSARY, A.L.
Molecular complexes of quinoline derivatives with aromatic tri - and
dinitro compounds. Preparation and infrared spectroscopic
investigation. *Egypt. J. Chem.* v.24, p.39 - 46, 1981.
- 20 - BRAUN, S.; ZINNER, L.B. and VICENTINI, G. Lanthanide picrate
complexes with tris(1-(2-methyl)aziridynil)fosfine-oxide (TMAPO).
An. Assoc. Brasil. Quím., v.41-42, p.20 - 4, 1992 - 93.

2.3 - A N,N - Dimetilacetamida (DMA):

A reação de um ácido carboxílico com o amoníaco ou amina, com subsequente eliminação de água, têm como produto final uma **amida**, e dependendo do número de substituições no nitrogênio, podemos classificá-las em: amida primária, secundária e terciária [1].

Com relação à estrutura das amidas, estes compostos possuem duas formas de ressonância principais, **A** e **B** conforme mostra a FIGURA 3, que não são equivalentes, sendo esperado que **A** contribua alguma coisa a mais que **B**, com relação à estrutura do grupo. A energia de ressonância fica em torno de 21 kcal/mol. As amidas são bases muito fracas, e o valor de k_b é de $1,0 \cdot 10^{-20}$, muito pequeno, explicando a não formação de um sal, quando da reação com ácidos, pela adição de um próton ao grupo amino [2].

Figura 3: Formas de ressonância das amidas [1].

Para a DMA as formas de ressonância são mostradas na FIGURA 4, sendo as estruturas descritas pela deslocalização dos elétrons π no sistema O-C-N. A estrutura da amida indica que o oxigênio da carbonila deva ser mais básico que o da acetona, enquanto o nitrogênio deva ser menos básico do que o das aminas alifáticas. Schmulbach e Drago [3] estudando o espectro na região do infravermelho de uma solução com tetracloreto de carbono e DMA, verificaram que a complexação ocorre através do oxigênio.

Figura 4: Formas de ressonância da N,N - Dimetilacetamida (DMA) [3].

Compostos de adição com DMA com íons metálicos foram preparados com o intuito de se compreender a química de coordenação destes elementos, buscar informações a respeito das contribuições iônicas e covalentes das ligações envolvidas, bem como investigar a existência de espécies iônicas em solução.

Vicentini e Airoidi [4] fazendo titulações condutométricas de soluções de DMA contendo percloratos de Ln(III) com cloreto de lítio e nitrato de sódio, evidenciaram a presença das espécies $[\text{Ln}(\text{NO}_3)]^{2+}$, $[\text{Ln}(\text{NO}_3)]^+$, $[\text{LnCl}]^{2+}$, $[\text{LnCl}_2]^+$ e $[\text{LnCl}_3]$ solvatados pela DMA.

Airoidi e Vicentini [5] fazendo um estudo espectrofotométrico sobre a interação dos Ln(III) com cloretos, brometos e nitratos e a DMA, verificaram a presença de espécies catiônicas e neutras do tipo $[\text{LnX}]^{2+}$, $[\text{LnX}_2]^+$ e $[\text{LnX}_3]$ solvatados pela DMA.

Vicentini e Araújo [6] trabalhando com compostos de Ln(III) e íons azoteto em DMA evidenciaram as espécies $[\text{LnN}_3]^{2+}$, $[\text{Ln}(\text{N}_3)_2]^+$, $[\text{Ln}(\text{N}_3)_3]$ e $[\text{Ln}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ em solução.

Moeller e Vicentini [7] trabalharam com ânions percloratos e DMA e sugeriram a coordenação da DMA pelo oxigênio da carbonila. Vicentini e colaboradores [8 - 19] sintetizaram compostos com Ln(III) e DMA com vários sais. Estes trabalhos tem em comum as mesmas observações com relação ao sítio de coordenação da DMA, que é através do oxigênio da carbonila. Estas conclusões estão baseadas no deslocamento do modo vibracional νCO para regiões de menor energia se comparadas ao mesmo modo vibracional no ligante livre.

Becker et al. [20] sintetizaram compostos com o ânion trifluorometanossulfonato de Ln(III), (Ln(III) = La(III) - Tb(III)) e DMA , e a coordenação foi analisada através do modo vibracional νCO da DMA, como também através da análise da difração dos raios - X (Método do Monocristal) do compostos de Pr(III), e através desta análise verificou-se que a esfera de coordenação em torno do íon metálico apresenta simetria aproximadamente D_{3h} .

Vicentini et al. [21] trabalhando com compostos de fórmula $\text{EuCl}_3 \cdot 3,5\text{DMA}$ e $\text{Eu}(\text{Ac})_3 \cdot \text{DMA}$ calcularam os parâmetros de campo cristalino B_q^k e N_v , baseados na emissão das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$ do íon Eu(III).

Rollinson e White [22] e Bull, Madan e Willis [23] que sintetizaram compostos de metais de transição com a DMA, sugerem a coordenação da DMA através do oxigênio da carbonila, devido ao deslocamento para menor energia da νCO .

A DMA com simetria molecular C_s , possui 15 átomos, permitindo um total de 39 modos normais, dos quais 24 são planares e 15 são não-planares. Assume-se que o arranjo dos hidrogênios ligados ao carbono metílico é tetraédrico e de acordo com cálculos relacionados a energia de minimização [25], o hidrogênio no plano do carbono do grupo metílico está dirigido essencialmente paralelo a ligação C - N. Analisando o espectro na região do infravermelho, a região espectral acima de 2000 cm^{-1} é muito complexa devido a presença de ressonância de Fermi, bem como de bandas de combinação e bandas de overtone, sendo portanto difícil atribuir diretamente todas as bandas nesta região. O modo amida I (ν_{CO}) é principalmente uma combinação dos modos ν_{CO} e ν_{CN} , e a região entre 1700 e 950 cm^{-1} é largamente dominada pelas frequências do grupo metila. Bandas abaixo de 800 cm^{-1} são predominantemente devido a deformação no plano do esqueleto, à deformação fora do plano e à torções vibracionais [25 - 27].

2.3.1 - Referências Bibliográficas:

- 1 - ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; DE JONGLE, D.C.; LEBEL, N.A. and STEVENS, C. L. *Química Orgânica*. 2° ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois., 1976. p.174 - 76, p.223 - 4, p.324.
- 2 - PAULING, L. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystal: An introduction to modern structural chemistry*. 3° edition. New York: Cornell University Press, 1960. p. 275 - 82.
- 3 - SCHMULBACH, C.D. and DRAGO, R.S. Molecular addition compounds of iodine.III. An infrared investigation of the interaction between dimethylacetamide and iodine. *J. Am. Chem. Soc.*, v.82, p.4441 - 5012, 1960.
- 4 - VICENTINI, G. e AIROLDI, C. Titulação condutométrica dos percloratos dos lantanídeos com cloreto de lítio e nitrato de sódio em N,N - dimetilacetamida. *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, v.42, p.431 - 38, 1970.
- 5 - AIROLDI, C. and VICENTINI, G. Spectroscopy study of the interaction of some trivalent lanthanides with chloride, bromide and nitrate ânions in N,N - dimethylacetamide (DMA). *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, v.44, p.427 - 30, 1972.
- 6 - VICENTINI, G. e ARAÚJO, F.A. Estudo do comportamento de lantanídeos trivalentes e íons azoteto em N,N - dimetilacetamida (DMA). *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, v.49, p.541 - 51, 1977.

- 7 - MOELLER, T. and VICENTINI, G. Observations on the rare earths - LXXVII. anhydrous N,N - dimethylacetamide adducts of the tri - positive perchlorates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* v.27, p.1477 - 82, 1965.
- 8 - VICENTINI, G. and FILHO, E.C. N,N - Dimethylacetamide adducts of the lanthanide nitrates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.28, p.2987 - 92, 1966.
- 9 - VICENTINI, G.; PERRIER, M.; PRADO, J.C. and NAJJAR, R. Anhydrous N,N - dimethylacetamide adducts of some lanthanum salts. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, v.39, p.149 - 52, 1967.
- 10 - VICENTINI, G. e PRADO, J.C. N,N - Dimethylacetamide adducts of some lanthanide acetates. *Ciênc. Cult.*, v.19, p.687 - 89, 1967.
- 11 - VICENTINI, G. and NAJJAR, R. N,N - Dimethylacetamide adducts of the lanthanide chlorides. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.30, p.2771 - 78, 1968.
- 12 - VICENTINI, G.; NAJJAR, R. and AIROLDI, C. N,N - Dimethylacetamide Adducts of the Lanthanide Isothiocyanates. *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, v.41, p.375 - 80, 1969.
- 13 - VICENTINI, G. PERRIER, M. and PRADO, J.C. Anhydrous N,N - dimethylacetamide adducts of some lanthanide perrhenates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.31, p.825 - 32, 1969.
- 14 - VICENTINI, G. and AIROLDI, C. Addition compounds between lanthanide bromides and N,N - dimethylacetamide. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.33, p.1733 - 39, 1971.

- 15 - VICENTINI, G. and CARVALHO, L.R.F. N,N - Dimethylacetamide (DMA) adducts of lanthanide hexafluorophosphates. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.39, p.540 - 46, 1977.
- 16 - VICENTINI, G.; ZINNER, L. B.; FELICISSIMO, A. M. P. and ZINNER, K. N,N - Dimethylacetamide (DMA) lanthanide salt adducts. Considerations about Nd^{3+} and Eu^{3+} spectra. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v.41, p.1611-14, 1973.
- 17 - VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. and ZINNER, K. N,N - Dimethylacetamide (DMA) adducts of hydrated lanthanide iodides. *Rev. Latinoamer. Quím.*, v.10, p.90 - 2, 1979.
- 18 - VICENTINI, G. e TAMURA, T.: Compostos de adição entre trifluorometanossulfonatos de lantanídeos e ítrio e a N,N - dimetilacetamida (DMA). In: Anais do VI Simpósio Anual da Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1982, São Paulo. Anais... São Paulo, 1982.
- 19 - VICENTINI, G. e MIOTTI, R.D. Compostos de adição entre metanossulfonatos de lantanídeos e ítrio e a N,N - dimetilacetamida (DMA). *An. Assoc. Bras. Quím.*, v.40, p.21 - 8, 1991.
- 20 - BECKER, R.W.; CASTELLANO, E.E.; VICENTINI, G. and ZINNER, L.B. Structural and fluorescence studies of compounds with general formula $[\text{Ln}(\text{DMA})_3(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (DMA = N,N - DIMETHYLACETAMIDE , Ln = La - Tb). *J. Less-Common Met.*, v.148, p.273 - 79, 1989.

- 21 - VICENTINI, G.; BRITO, H.F.; CUNHA, M.C.F. and NASCIMENTO, A.B.:
Crystal field parameters of the compounds of fórmula $\text{EuCl}_3 \cdot 3,5\text{DMA}$
and $\text{Eu}(\text{Ac})_3 \cdot \text{DMA}$ (DMA = N,N - Dimethylacetamide). In: Anais do
XIV Simpósio Anual da ACIESP, v.II, Química dos Lantanídeos e
Actinídeos, 1990, São Paulo. Anais... São Paulo: Academia de
Ciências do Estado de São Paulo, 1990. p.233 - 37.
- 22 - ROLLINSON, C.L. and WHITE, R.C. Chromium(III) - Amide complex
compounds. *Inorg. Chem.*, v.1, p.281 - 85, 1962.
- 23 - BULL, W.E.; MADAN, S.K. and WILLIS, J.E. Amides as ligands. I.
Metallic complexes of N,N - Dimethylacetamide. *Inorg. Chem.*, v.2,
p.303 - 6, 1963.
- 24 - YAN, J.F.; MOMANY, F.A.; HOFFMANN, R. and SCHERAGA, H.A.
Energy parameters in polypeptides. II. Semiempirical molecular
orbital calculations for model peptides. *J. Phys. Chem.*, v.74,
p.420 - 33, 1970.
- 25 - DWIVEDI, A.M.; KRIMM, S. and MIERSON, S. Vibrational force field and
normal mode analysis of N,N - Dimethylacetamide. *Spectrochim.*
Acta, v.45A, p.271 - 79, 1988.
- 26 - GARRIGOU-LAGRANGE, C. et FORCEL, M.-T. N° 183 - Determination
du champ de force de valence et des modes normaux des N,N -
diméthylacétamide. *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, v.68, p.1329
- 32, 1971.

27 - GARRIGOU-LAGRANGE, C.; DE LOZÉ, C.; BACELON, P.; COMBELAS, PH. et DAGAUT, J. N° 259 - Spectres de vibration du N,N - diméthylacétamide et de ses dérivés deutériés. *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, v.67, p.1936 - 43, 1970.

2.4 - Compostos com número de coordenação nove:

Poliedros com números de coordenação altos, muitas vezes contêm ligantes quelatos, os quais são assimétricos e se arranjam formando grupos espaciais de baixa simetria. Os grupos de ponto de muitos poliedros de coordenação grandes e simétricos, como por exemplo, icosaedros e derivados, não são consistentes com as regras de simetria translacional, e portanto, quando se atribui um grupo de ponto, este é o que mais se aproxima do ideal devido a distorção apresentada pelo sistema sob análise [1 - 3].

Para cada número de coordenação, muitos poliedros de alta simetria podem existir e cada um deles pode ser tratado como politípico para cada número de coordenação. Muitos serão altamente improváveis, sendo encontrados somente em casos onde um empacotamento, ou uma direcionabilidade não usual dos orbitais do átomo central forem encontrados [1 - 3].

Informações estruturais disponíveis para a família com número de coordenação nove mostram claramente que o prisma trigonal triencapuzado (D_{3h}) é a forma politópica favorecida (FIGURA 5).

Figura 5: O prisma trigonal triencapuzado (D_{3h}) [3].

Exceções podem ser encontradas especialmente entre compostos de coordenação com ligantes quelatos, e normalmente estas variações levam o poliedro de coordenação próximo ao antiprisma quadrado monoencapuzado (C_{4v}) (FIGURA 6), sendo esta alternativa gerada a partir do modelo D_{3h} , pelo estiramento da aresta (4, 7) (FIGURA 7).

Figura 6: O antiprisma quadrado monoencapuzado (C_{4v}) [3].

Figura 7: Processo de rearranjo $D_{3h} \leftrightarrow C_{4v}$, de baixa energia, para o número de coordenação nove.

Como este movimento de estiramento representa um modo de deformação para compostos de coordenação e um modo de estiramento em clusters, as energias de ativação para os rearranjos intramoleculares em compostos com número de coordenação nove via interconversão $D_{3h} \leftrightarrow C_{4v}$ devem ser substancialmente maiores em clusters do que em compostos de coordenação [1 - 3].

2.4.1 - Referências Bibliográficas:

- 1 - ROBERTSON, B.E. Coordination polyhedra with nine and ten atoms¹.
Inorg. Chem., v.16, p.2735 - 42, 1977.
- 2 - GUGGENBERGER, L.J. and MUETTERTIES, E.L. Reaction path analysis.
2. The nine-atom family. *J. Am. Chem. Soc.* vol 98, p.7221 - 25,
1976.
- 3 - DREW, M.G.B. Structures of high coordination complexes. *Coord. Chem.*
Rev. v.24, p.179 - 275, 1977.

CAPÍTULO 3 - MÉTODOS

3 - MÉTODOS

3.1 - Preparação dos carbonatos básicos hidratados de Ln(III):

Os carbonatos básicos foram preparados segundo D'Assunção [1] com algumas modificações. Foram preparadas suspensões aquosas contendo em torno de 4,0 g de óxidos de Ln(III). Ácido clorídrico foi adicionado gota a gota, de maneira que o pH ficasse entre 3 e 4, até dissolução total do óxido.

Após a dissolução, foi feita uma diluição em torno de 800 ml. A solução foi fervida e em seguida, uréia foi adicionada de maneira lenta, de modo que o pH não ficasse maior que 7. O início da precipitação foi notada através de uma leve turvação da solução, e a precipitação completa se deu após 1 hora de ebulição. O precipitado foi separado por filtração e lavado com água destilada.

Com uma solução saturada de ácido oxálico, foi feito no filtrado, teste qualitativo de Ln(III), e com uma solução de nitrato de prata (0,1 N) o teste de cloreto. Os carbonatos básicos assim obtidos foram secos ao ar livre.

3.2 - Preparação dos picratos de Ln(III) hidratados:

Os picratos de Ln(III) hidratados foram preparados segundo Nakagawa et al. [2], com algumas modificações. Foram pesados aproximadamente 2,0g de carbonatos básicos de Ln(III) (Ln(III) = La(III) - Lu(III) e Y(III)). Suspensões aquosas destes carbonatos foram feitas e colocados em banho termostatzado (80 - 90 °C). A adição de ácido pícrico foi efetuada de maneira lenta, de modo que o pH ficasse entre 5 e 6 até que houvesse a dissolução quase total do carbonato e o volume de 100 ml foi mantido constante. Após isto, as soluções foram filtradas, o volume foi reduzido até aproximadamente 80 ml e então colocados em repouso. Os cristais formados foram separados por filtração e secos ao ar livre.

3.3 - Preparação dos compostos de picratos de Ln(III) com DMA:

Utilizando a relação molar 1:3 (picrato:ligante), foram pesados em torno de 0,5 g de picratos de La(III) - Lu(III) e Y(III) hidratados. Em seguida, foi adicionado DMA gota a gota com agitação (bastão de vidro) até que todo o picrato houvesse reagido, e adicionado pequeno excesso de ligante. Em seguida, foram adicionados 30 ml de trietilortoformiato, usado como agente precipitante e desidratante. Os compostos formados foram separados por filtração, lavados com trietilortoformiato e secos em dessecador a vácuo sobre cloreto de cálcio. Com relação a síntese dos compostos dopados, o composto de Sm(III) foi sintetizado a partir do picrato de Sm(III) hidratado contendo 1% e 2% de picrato de Eu(III) hidratado (relação molar). A rota de síntese foi a mesma aplicada para a obtenção dos compostos de picratos de terras raras com o ligante DMA.

Tabela 1 - Materiais.

Material	Fórmula Química	Utilização	Procedência
Óxidos de lantanídeos	Ln_2O_3^*	Síntese dos carbonatos básicos	Sigma, 99,99%
Ácido clorídrico	HCl	Síntese dos carbonatos básicos	Synth, PA-ACS
Uréia	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Síntese dos carbonatos básicos	Synth, PA-ACS
Ácido oxálico	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Teste de Ln(III)	ECIBRA, PA
Nitrato de prata	AgNO_3	Teste de Cl^-	Synth, PA-ACS
Ácido pícrico	$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$	Síntese dos compostos	Reagen, PA-ACS
N,N-Dimetilacetamida	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	Síntese dos compostos	Aldrich 99%
Trietilortoformiato	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$	Agente precipitante	Aldrich, PA
Cloreto de cálcio	CaCl_2	Dessecante	Cinética Química
EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Titulação Complexométrica	Reagen, PA-ACS
Alaranjado de orto-xilenol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{ONa}$	Titulação Complexométrica	Aldrich

*Exceções: CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7

Tabela 1 - Materiais (continuação).

Material	Fórmula Química	Utilização	Procedência
Piridina	C_5H_5N	Titulação Complexométrica	Merck, PA
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	Titulação Complexométrica	Synth, PA-ACS
Acetato de sódio	$C_2H_3O_2Na$	Titulação Complexométrica	Synth cristais, PA-ACS
Acetonitrila	C_2H_3N	Absorção, Condutância eletrolítica, Índice de refração	Aldrich, PA
Nitrometano	CH_3NO_2	Absorção, Condutância eletrolítica, Índice de refração	Aldrich, PA
Brometo de potássio	KBr	Espectros na região do I.V.	Reagen, PA-ACS
Éter etílico	$C_4H_{10}O$	Testes de solubilidade	Grupo Química, PA
Metanol	CH_4O	Testes de solubilidade	Reagen, PA
Etanol	C_2H_6O	Testes de solubilidade	Merck, PA
Acetona	C_3H_6O	Testes de solubilidade	Merck, PA
Clorofórmio	$CHCl_3$	Testes de solubilidade	Merck, PA

3.5 - Referências Bibliográficas:

- 1 - D'ASSUNÇÃO, L. M. *Carbonatos básicos de lantanídeos e ítrio*. São Paulo, 1976. 48 - 54p. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
- 2 - NAKAGAWA, K.; AMUDA, K.; MIZUNO, H. INOUE, Y. and HAKUSHI, T. Preparation of some lanthanoid picrates and the behavior of their water of hydration. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v.60, p.2037 - 40, 1987.

CAPÍTULO 4 - PARTE EXPERIMENTAL

4 - PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - Análise quantitativa dos íons Ln(III):

Esta análise foi realizada através da técnica de volumetria de complexação [1 - 3], utilizando uma solução de EDTA (0,01 M). Para realizar as titulações, foram ainda usados indicador alaranjado de orto-xilenol, solução tampão ácido acético/acetato de sódio (pH = 5,8) e piridina.

4.2 - Porcentagens de C, H e N:

O aparelho utilizado foi um analisador PERKIN ELMER MODELO 240 do laboratório de microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

4.3 - Testes de solubilidade:

Foram realizados testes qualitativos de solubilidade à temperatura ambiente ($\approx 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Os seguintes solventes foram usados: água destilada, éter etílico, metanol, etanol, acetona, clorofórmio , acetonitrila e nitrometano.

4.4 - Análise dos compostos na região do infravermelho:

Os espectros na região do infravermelho dos compostos de La(III) ao Lu(III) e Y(III), dos resíduos dos compostos de Nd(III), Gd(III) e Lu(III) à $320\text{ }^{\circ}\text{C}$, bem como do resíduo à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ do composto de Nd(III), foram obtidos no espectrofotômetro PERKIN ELMER FTIR - 1750 do Instituto de Química da Universidade de São Paulo em pastilhas de KBr.

4.5 - Medidas de condutância eletrolítica dos compostos:

As medidas de resistividade dos compostos em solução ($\approx 10^{-3}$ M) foram feitas, tendo como solventes nitrometano e acetonitrila. O aparelho usado foi o LEEDS & NORTHRUP Co., construído de uma caixa de resistência acoplada a um galvanômetro de ponteiro e uma cela de condutividade de constante $k_c = 0,10708 \text{ cm}^{-1}$. A temperatura das soluções foi mantida constante à $25 \pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$ por meio de um banho termostático PRECISION SCIENTIFIC. Para a escolha dos solventes foram levados em consideração as propriedades doadoras e receptoras dos mesmos [4]. As medidas feitas tiveram como referências os trabalhos de Geary [5].

4.6 - Pontos de fusão aparentes:

Os pontos de fusão aparentes dos compostos sintetizados foram verificados no aparelho MELTING POINT- 498 da Uniscience do Brasil. Os valores obtidos para os pontos de fusão ficaram comprometidos, pois a diferença de temperatura entre este evento (que é endotérmico) e o da decomposição dos compostos (referente a perda das DMA) é mínima, o que impediu a visualização dos eventos de maneira distinta pelo DSC.

4.7 - Análise dos espectros eletrônicos de excitação e emissão:

Os espectros eletrônicos de excitação e emissão dos compostos foram obtidos no espectrofluorímetro PERKIN ELMER MPF-4 adaptado [6], tendo como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio de 150 W.

4.8 - Análise da intensidade da emissão (I) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do composto de Eu(III) vs $1/T \times 1000$ (K):

Para analisar o comportamento da intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu(III) em função da temperatura, foi utilizado um sistema desenvolvido por Isolani e Zinner [6], onde um termopar cromelalumel foi utilizado para acompanhar a diferença de temperatura na amostra. Um multímetro de 4 $\frac{1}{2}$ dígitos modelo MIC 7000FT foi utilizado para fazer a leitura do potencial. A conversão do potencial (mV) para temperatura ($^{\circ}C$) foi feita através de uma tabela obtida do Handbook of Chemistry and Physics 49th edition. A temperatura foi regulada por um fluxo de nitrogênio contra uma junção fundente (gelo e água) a $0^{\circ}C$.

4.9 - Tempos de vida dos níveis emissores $^5D_0$ Eu(III) , $^4G_{5/2}$ Sm(III) e do ânion picrato:

Os tempos de vida foram obtidos no espectrofluorímetro da EDINBURGH ANALYTICAL INSTRUMENTS FL900, tendo como fonte de excitação uma lâmpada de hidrogênio, pressão de 0,43 bar, frequência em torno de 40 KHz, voltagem de 5,8 KV, 1,00mm de gap (distância entre os eletrodos da lâmpada) e $\lambda_{exc} = 390$ nm. A duração do pulso da lâmpada é de aproximadamente 1 ns, rápida o suficiente para não necessitar tratamento matemático de deconvolução das curvas de luminescência, já que os tempos de vida medidos para estes compostos são muito maiores que a duração do pulso. Os tempos de vida do nível emissor $^5D_0$ do composto de Eu(III) e do sal foram medidos à 298 K e à 77 K. Para os compostos de samário dopado com 1% e 2% de Eu(III), os tempos de vida dos níveis emissores $^5D_0$ Eu(III), e $^4G_{5/2}$ Sm(III) foram medidos. O tempo de vida para o composto de Sm(III) sem dopagem também foi medido. Para os compostos de La(III), Gd(III) e Lu(III) e seus sais, os tempos de vida da luminescência do ânion picrato foram medidos a 77 K.

4.10 - Raios - X (Método do pó):

Os difratogramas dos compostos de La(III) - Nd(III) e Gd(III) - Lu(III) e Y(III) foram obtidos utilizando-se um difratômetro de raios - X RIGAKU RU-200B, com registrador automático no Instituto de Física e Química de São Carlos-USP. Radiação Cu-K α de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ e filtro de níquel foram usados. Os difratogramas dos compostos de Eu(III) e Sm(III) foram obtidos no difratômetro de raios - X da PHILLIPS PW1710 BASED do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP. Radiação Cu-K α de $\lambda = 1,5425 \text{ \AA}$ e filtro de níquel foram usados.

4.11 - Raios - X (Método do Monocristal):

As estruturas dos compostos de La(pic)₃.3DMA e Sm(pic)₃.3DMA foram determinadas através do difratômetro ENRAF-NONIUS CAD-4 com monocromador de grafite do Instituto de Física e Química de São Carlos - USP.

4.12 - Análise dos espectros eletrônicos de absorção do composto de Nd(III):

Os espectros foram obtidos através do espectrofotômetro VARIAN-CARY 2300, entre 610 nm e 560 nm. O espectro no estado sólido à temperatura ambiente (297 K) e à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), foram obtidos empregando dispersão de silicone e janelas de quartzo com 0,5 mm de caminho óptico. Os espectros em solução (0,02 M) de acetonitrila e nitrometano, foram efetuados em cubetas de quartzo com 1,000 cm de caminho óptico à temperatura ambiente (297 K).

4.13 - Medidas de índice de refração:

As medidas de índice de refração (n) foram efetuadas utilizando as soluções (0,02 M) de acetonitrila e nitrometano usadas para a obtenção dos espectros eletrônicos de absorção do composto de Nd(III). Estas medidas foram obtidas logo após a obtenção destes espectros de absorção à temperatura de 297 K. O refratômetro utilizado foi o ABBE da BAUSH e LOMB.

4.14 - Análise Térmica:

As curvas TG e DTG dos compostos foram obtidas empregando a termobalança TG50 pertencente ao sistema TA4000 da METTLER, utilizando razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, atmosfera dinâmica de ar comprimido (vazão de 60 mlmin^{-1}) e massa da amostra de $\approx 1,5\text{ mg}$. As curvas DSC foram obtidas empregando célula DSC 25 pertencente ao sistema TA4000 da METTLER, utilizando cadinho de alumínio, razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, atmosfera dinâmica de nitrogênio (vazão de 60 mlmin^{-1}) e massa da amostra de $\approx 1,0\text{ mg}$. Devido a natureza explosiva destes compostos sob estas condições de análise, os cadinhos foram tampados para se evitar perda de material.

4.15 - Referências Bibliográficas:

- 1 - LYLE, S. J. and RAHMAN, MD. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons - I. A comparison of the direct methods. *Talanta*, v.10, p.1177 - 82, 1963.
- 2 - OSORIO, V. K. L. e FEITOSA, M. L.: Uma advertência quanto à quantidade de tampão usada na análise complexométrica de lantanídeos. In: Anais de VI Simpósio Anual da ACIESP, v. 1, 1982, São Paulo. Anais...São Paulo: Química das terras raras, Publicação ACIESP nº 36 - 1, 1982. p.277 - 93.
- 3 - IONASHIRO, M.; GRANER, C. A. F. e NETTO, J. Z. Titulação complexométrica de lantanídeos e ítrio. *Ecl. Quim.*, v. 8, p.29 - 32, 1983.
- 4 - GUTMANN, V. Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents. *Electrochim. Acta*, v. 21, p.661 - 70, 1976.
- 5 - GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, v. 7, p.81 - 112, 1971.
- 6 - ISOLANI, P. C. e ZINNER, K. Adaptações em espectrofluorímetro para usos em experimentos não - convencionais. *Química Nova*, v.17, p.65 - 7, 1994.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Aspectos gerais dos compostos de coordenação:

Os compostos de picratos de Ln(III) com a DMA são sólidos cristalinos, pulverulentos e coloridos, e não são higroscópicos. A estequiometria proposta a partir dos dados obtidos pela titulação complexiométrica (TABELA 2) e microanálise (TABELA 3) foi a seguinte:

$\text{Ln(pic)}_3 \cdot 3\text{DMA}$ (Ln(III) = La(III) - Lu(III) e Y(III)), sendo todos anidros.

Testes de solubilidade aparente à temperatura ambiente, mostraram que os compostos são solúveis em água, éter etílico, metanol, etanol, acetona, clorofórmio, acetonitrila e nitrometano.

Em solução de acetonitrila e nitrometano estes compostos se comportam como não-eletrólitos, indicando que os ânions picratos ficam coordenados ao íon lantanídeo em solução (TABELAS 4 e 5).

**Tabela 2 - Porcentagens de íons Ln(III) nos compostos de
Ln(pic)₃.3DMA.**

Composto	% teórica	% prática
La(III)	12,18	12,68
Ce(III)	12,91	12,94
Pr(III)	12,97	13,02
Nd(III)	13,23	13,13
Sm(III)	13,72	13,57
Eu(III)	13,85	13,91
Gd(III)	14,25	14,47
Tb(III)	14,39	14,27
Dy(III)	14,66	14,68
Ho(III)	14,85	14,92
Er(III)	15,03	15,12
Tm(III)	15,16	15,12
Yb(III)	15,47	15,43
Lu(III)	15,61	15,80
Y(III)	8,59	8,82

Tabela 3 - Porcentagens de C, H e N nos compostos de Ln(pic)₃.3DMA.

Composto	%C teórica	%C prática	%H teórica	%H prática	%N teórica	%N prática
La(III)	33,04	33,26	3,05	2,99	15,41	15,60
Ce(III)	33,00	33,15	3,05	2,97	15,40	15,34
Pr(III)	32,98	33,11	3,04	2,97	15,38	15,47
Nd(III)	32,87	33,03	3,04	2,96	15,34	15,39
Sm(III)	32,70	32,85	3,02	3,10	15,25	15,32
Eu(III)	32,65	32,71	3,01	2,98	15,23	15,03
Gd(III)	32,50	32,61	2,99	3,08	15,16	15,05
Tb(III)	32,44	32,62	3,00	2,97	15,13	15,24
Dy(III)	32,34	32,49	2,99	2,92	15,09	15,39
Ho(III)	32,27	32,40	3,00	2,90	15,05	15,08
Er(III)	32,20	32,38	2,97	3,09	15,02	14,62
Tm(III)	32,16	32,34	2,97	2,91	15,00	15,35
Yb(III)	32,04	32,21	2,96	2,91	14,95	15,00
Lu(III)	31,98	32,13	2,95	3,03	14,92	14,42
Y(III)	34,63	34,76	3,20	3,27	16,15	16,09

**Tabela 4 - Valores das condutâncias molares dos compostos de
Ln(pic)₃.3DMA em nitrometano:**

Composto	Concentração [10⁻³ M]	Λ (cm² Ω⁻¹ mol⁻¹)
La(III)	0,99	4,1
Ce(III)	0,99	4,5
Pr(III)	1,00	5,1
Nd(III)	1,02	5,3
Sm(III)	1,00	5,0
Eu(III)	1,01	5,0
Gd(III)	1,00	5,1
Tb(III)	1,01	5,4
Dy(III)	1,00	5,5
Ho(III)	1,01	5,5
Er(III)	1,01	5,5
Tm(III)	1,00	5,7
Yb(III)	1,00	6,7
Lu(III)	0,99	6,8
Y(III)	1,00	7,5

**Tabela 5 - Valores das condutâncias molares nos compostos de
Ln(pic)₃.3DMA em acetonitrila:**

Composto	Concentração [10⁻³ M]	Λ (cm² Ω⁻¹ mol⁻¹)
La(III)	1,00	17,3
Ce(III)	1,00	15,0
Pr(III)	0,99	14,8
Nd(III)	1,01	14,4
Sm(III)	1,00	16,1
Eu(III)	1,00	16,9
Gd(III)	1,00	9,6
Tb(III)	1,01	18,3
Dy(III)	1,00	18,2
Ho(III)	1,01	14,3
Er(III)	1,00	19,8
Tm(III)	1,00	19,6
Yb(III)	1,01	19,0
Lu(III)	1,00	20,0
Y(III)	1,00	19,7

5.2 - Espectros de absorção na região do infravermelho.

5.2.1 - Considerações gerais :

A região do espectro eletromagnético denominada **infravermelho** é dividida em: região do infravermelho próximo ($12.800 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$), médio ($4.000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) e distante ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$). Esta radiação quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular [1 - 3].

As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, $A = \log (1/T)$ [1 - 3].

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de maneira que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angulares correspondem às variações nos ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação a molécula como um todo [1 - 3].

Somente vibrações que resultam em uma alteração do momento dipolar da molécula são observadas na região do infravermelho. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética, resultando na absorção de energia radiante [1 - 3].

No estudo das vibrações moleculares pode-se assumir o modelo clássico, onde os núcleos são representados por pontos matemáticos com massa. As forças intermoleculares da molécula se comportam como molas sem massa que tendem a restaurar os comprimentos das ligações ou ângulos das ligações aos seus valores de equilíbrio. Cada massa requer três coordenadas para definir sua posição (x , y e z no sistema cartesiano, por exemplo). Como resultado, possuirá três graus de liberdade independentes do movimento nas direções x , y ou z . Se há N núcleos atômicos na molécula, então haverá $3N$ graus de liberdade de movimento para todos os núcleos de massa contidos nela [1 - 3].

O centro de gravidade da molécula requer três coordenadas para definir sua posição e portanto possui três graus de liberdade que são translações do centro de gravidade da molécula. Quando uma molécula não-linear está em sua configuração de equilíbrio, ela requer três coordenadas rotacionais para especificar a orientação molecular ao redor do centro de gravidade, portanto possuirá três graus de liberdade rotacionais independentes. Uma molécula linear possui dois graus de liberdade rotacionais ao redor de dois eixos mutuamente perpendiculares ao eixo molecular. Rotação de uma molécula linear em torno do eixo molecular não é considerado um grau de liberdade, já que não ocorre deslocamento dos núcleos. Após subtração dos graus de liberdade translacional e rotacional do total dos $3N$ graus de liberdade, teremos então $3N - 6$ graus de liberdade internos para uma molécula não-linear e $3N - 5$ graus de liberdade internos para uma molécula linear [1 - 3].

5.2.2 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de coordenação:

Com relação as atribuições das frequências vibracionais na região do infravermelho, Hindawey et al. [4] atribuíram a ν_{CN} do ácido pícrico em 1155 cm^{-1} , mas Yongchi et al. [5] discordaram pois no espectro obtido por eles, foram observadas duas bandas em 1177 e 1156 cm^{-1} , enquanto que nos espectros dos sais hidratados de picratos de Ln(III) aparece somente uma banda. A banda forte em 1156 cm^{-1} desaparece após a coordenação, o que permitiu atribuir esta banda à deformação do grupo OH no plano.

Yongchi et al. [5] atribuíram a ν_{CO} dos picratos de Ln(III) hidratados em torno de 1270 cm^{-1} (variações ocorrem dependendo do íon metálico), mas não fazem menção quanto a intensidade. Dwivedi et al. [6] assinalaram o modo ν_{SNCT} da DMA em 1269 cm^{-1} , o que impede uma atribuição quando se analisam os espectros dos compostos de picratos de Ln(III) com a DMA, já que estas frequências são extremamente próximas.

A deformação do grupo CH no plano do ácido pícrico, que para Dyll [7] se apresenta em 937 cm^{-1} , e para Hindawey et al. [4] em 940 cm^{-1} , entrou em conflito com a atribuição para o modo ν_{CN} feita por Yongchi et al. [5] em 940 cm^{-1} .

Dyll [7], para o ácido pícrico, atribuiu o modo ν_{CN} em 826 cm^{-1} , enquanto, para os sais hidratados de picratos de Ln(III) , a deformação angular no plano do grupo NO_2 foi atribuída em 830 cm^{-1} por Yongchi et al. [5], o que dificultou a atribuição.

A TABELA 6 mostra as frequências vibracionais e as atribuições utilizadas para estudar os compostos de picratos de Ln(III) com a DMA na região do infravermelho. Pelos dados apresentados pode-se observar que o modo vibracional ν_{CO} referente ao ligante (DMA) livre está em 1638 cm^{-1} , e nos compostos há um deslocamento para região de menor energia, na média, para 1614 cm^{-1} ($\Delta E = 24\text{ cm}^{-1}$), o que sugeriu que a DMA estaria coordenada através do oxigênio da carbonila. Com relação a ν_{asNO_2} houve um desdobramento mais acentuado das bandas, havendo um deslocamento das mesmas para região de frequências maiores se comparados com as frequências destes modos vibracionais do ácido pícrico. A ν_{sNO_2} mostrou dois picos, ambos se deslocando para frequências maiores. Tal comportamento, para ambos os modos vibracionais, sugere que o ânion picrato se coordena aos íons lantanídeos de uma maneira bidentada. As FIGURAS 8 - 14 mostram os espectros na região do infravermelho da DMA, do ácido pícrico e dos compostos de coordenação [4 - 9].

Tabela 6 - Frequências vibracionais dos compostos na região do infravermelho em cm^{-1} .

Compostos	νCO	$\nu\text{C}_t\text{H}_3(\text{N})$	$\delta\text{sC}_c\text{H}_3(\text{N})$	βCO	δCCN	νasNO_2	νsNO_2	$\nu\text{C}^*\text{H}$	νCN	βCH
DMA	1638	2933	1397	591	474	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-
Ac.Pícrico	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-	1555 -1550, 1530	1344, 1314	3106	920	1177, 1089
La(III)	1613	2940	1408	596	484	1578, 1538	1364, 1327	3102	915	1169, 1082
Ce(III)	1613	2940	1408	596	484	1578, 1538	1364, 1328	3102	915	1170, 1082
Pr(III)	1613	2939	1407	596	484	1578, 1538	1363, 1328	3101	914	1170, 1082
Nd(III)	1613	2941	1406	600	485	1576, 1544	1365, 1326	3092	916	1168, 1083
Sm(III)	1614	2936	1405	597	484	1577, 1543	1365, 1328	3087	922	1169, 1083
Eu(III)	1614	2943	1405	598	486	1578, 1544	1365, 1330	3089	922	1168, 1081
Gd(III)	1614	2942	1405	600	486	1578, 1543	1365, 1329	3088	922	1169, 1083

ν = estiramento; νs = estiramento simétrico; νas = estiramento assimétrico; β = def. no plano; δs = deformação simétrica; δ = deformação; C_t = carbono do nitrogênio na posição **trans** em relação ao oxigênio da DMA; C_c = carbono do nitrogênio na posição **cis** em relação ao oxigênio da DMA; C^* = carbono aromático.

Tabela 6 - (continuação).

Compostos	ν_{CO}	$\nu_{\text{C}_t\text{H}_3(\text{N})}$	$\delta_{\text{sC}_c\text{H}_3(\text{N})}$	β_{CO}	δ_{CCN}	ν_{asNO_2}	ν_{sNO_2}	$\nu_{\text{C}^*\text{H}}$	ν_{CN}	β_{CH}
DMA	1638	2933	1397	591	474	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-
Ac.Pírico	-x-	-x-	-x-	-x-	-x-	1555 - 1550, 1530	1344, 1314	3106	920	1177, 1089
Tb(III)	1615	2942	1404	597	483	1580, 1532	1362, 1333	3088	923	1169, 1081
Dy(III)	1614	2942	1404	597	485	1580, 1532	1364, 1333	3088	922	1169, 1081
Ho(III)	1615	2944	1404	597	484	1580, 1533	1365, 1332	3088	922	1169, 1081
Er(III)	1614	2943	1404	597	486	1579, 1542	1365, 1330	3088	922	1169, 1082
Tm(III)	1614	2942	1405	597	486	1580, 1538	1365, 1331	3089	921	1169, 1082
Yb(III)	1614	2944	1405	598	483	1579, 1538	1365, 1332	3088	922	1169, 1082
Lu(III)	1614	2939	1406	597	485	1580, 1538	1365, 1331	3089	921	1169, 1083
Y(III)	1614	2942	1405	598	486	1579, 1538	1365, 1331	3089	922	1169, 1081

ν = estiramento; ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; β = def. no plano; δ_{s} = deformação simétrica; δ = deformação; C_t = carbono do nitrogênio na posição **trans** em relação ao oxigênio da DMA; C_c = carbono do nitrogênio na posição **cis** em relação ao oxigênio da DMA; C^* = carbono aromático.

Figura 8: Espectro de absorção na região do infravermelho da DMA.

Figura 9: Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico.

Figura 10: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de La(III), Ce(III) e Pr(III).

Figura 11: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de Nd(III), Sm(III) e Eu(III).

Figura 12: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de Gd(III), Tb(III) e Dy(III).

Figura 13: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de Ho(III), Er(III) e Tm(III).

Figura 14: Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de Yb(III), Lu(III) e Y(III).

5.2.3 - Referências Bibliográficas:

- 1 - COLTHUP, N. B.; DALY, L. H. and WIBERLEY, S. E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. 3^a ed. Academic Press, INC. 1990, 547p.
- 2 - SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. and MORRILL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 3^a ed. Guanabara Koogan, 1979. p.65 - 140.
- 3 - ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; DE JONGLE, D. C.; LEBEL, N. A. and STEVENS, C. L. Química Orgânica. 2^a ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1976. p.183 - 97.
- 4 - HINDAWEY, A.M.; EI-ANSARY, A.L.; MARGHALANI, Y.A. and ISSA, Y.M. The infrared spectra of some trinitro - and dinitro - benzenes. *Egypt. J. Chem.*, v.23, p.251 - 57, 1980.
- 5 - YONGCHI, T.; YINGQIU, L. and JIAZAN, N. Infrared and raman spectra of rare earth picrate hydrate. *J. Mol. Sci.* v.5, p.83 - 93, 1987.
- 6 - DWIVEDI, A.M.; KRIMM, S. and MIERSON, S. Vibrational force field and normal mode analysis of N,N - Dimethylacetamide. *Spectrochim. Acta*, v.45A, p.271 - 79, 1988.
- 7 - DYALL, L.K. The infrared spectra of picryl compounds. *Austr. J. Chem.*, v.14, p.493 - 511, 1961.
- 8 - VARSÁNYI, G. and SOHÁR, P. Infrared spectra of 1, 2, 3, 5 - tetrasubstituted benzene derivatives. I. *Acta Chim. Acad. Scient. Hung.*, Tomus 71, p.315 - 33, 1972.

- 9 - ISSA, R.M.; SHOUKRY, A.F.; HINDAWEY, A.M. and EL-ANSARY, A.L.
Molecular complexes of quinoline derivatives with aromatic tri - and
dinitro compounds. Preparation and infrared spectroscopic
investigation. *Egypt. J. Chem.* v.24, p.39 - 46, 1981.

5.3 - Espectros de absorção na região do visível.

5.3.1 - Considerações Gerais:

Íons Ln(III) com orbitais 4f preenchidos parcialmente, absorvem radiação nas regiões do ultravioleta próximo, visível e infravermelho próximo. Em geral, há três tipos de transições: $4f - 4f$, $5d 4f^{N-1} \leftarrow 4f^N$ e transferência de carga entre o íon Ln e os ligantes [1 - 7].

Transições do tipo $5d 4f^{N-1} \leftarrow 4f^N$ ocorrem na região do ultravioleta próximo para os compostos de Ce(III), Pr(III) e Tb(III). São transições largas e os níveis 5d podem ser desdobrados pelo campo ligante em torno do íon metálico [1 - 7].

Bandas de transferência de carga ocorrem quando um ligante oxidável, está ligado a um íon Ln(III), o qual pode ser reduzido ao seu estado divalente ou quando um ligante está ligado a um íon Ln(IV). Estas transições são geralmente observadas nos espectros de compostos de Sm(IV), Eu(III), Tm(III), Yb(III) e Ce(IV). A posição das bandas no espectro são marcadamente dependentes das propriedades dos ligantes e dos íons metálicos [1 - 7].

Transições de maior interesse no espectro dos íons Ln(III) são as transições $4f - 4f$. A blindagem exercida sobre os orbitais 4f de um íon lantanídeo dos efeitos do campo ligante, resulta em uma perturbação mínima das transições eletrônicas entre os níveis de energia destes orbitais f. Em contraste com as bandas de absorção de uma transição $d \leftarrow d$ dos elementos de transição, as bandas de absorção $f \leftarrow f$ dos lantanídeos em sólidos e em solução são estreitas, assemelhando-se aos destes íons em fase gasosa [1 - 7].

Transição entre níveis f são proibidas por Laporte, o que resulta em intensidades fracas. Estas intensidades são aumentadas em sistemas não-centrossimétricos pela mistura do caráter orbital d com os estados f. Sistemas centrossimétricos podem ter suas intensidades aumentadas pelo acoplamento dos estados eletrônicos com um estado vibracional, removendo o centro de simetria [1 - 7].

A estrutura mais simples para o espectro de absorção dos íons Ln(III) é encontrada nos íons Ce(III) e Yb(III), já que possuem dois níveis eletrônicos. No caso dos outros íons Ln(III) os espectros são muito mais complexos devido a existência de um grande número de níveis eletrônicos [1 - 7].

5.3.2 - Espectros de absorção na região do visível do composto de Nd(III).

A transição hipersensível $^2G_{7/2}, ^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ do composto de picrato de Nd(III) com a N,N - Dimetilacetamida, foi estudada tanto em solução (293 K) como no estado sólido (293 e 77 K).

A força do oscilador da transição hipersensível $^2G_{7/2}, ^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ do composto de Nd(III) foi obtida em solução de nitrometano e acetonitrila (TABELA 7), por meio da equação [8 - 13]:

$$P = 4,31.10^{-9} \left[\frac{9\eta}{(\eta^2 + 2)^2} \right] \int_{\nu_0}^{\nu} \epsilon(\nu) d\nu$$

onde:

P = força do oscilador

η = índice de refração do meio

ϵ = coeficiente de extinção molar

ν_0 e ν = valores de energia inicial e final, respectivamente.

A intensidade de uma transição é medida pela força do oscilador, que é diretamente proporcional à área sobre a curva de absorção. Henrie e Choppin [14] correlacionaram o grau de covalência com o aumento da força do oscilador da transição hipersensível $^2G_{7/2}, ^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$. Yatsimirskii e Davidenko [15] mostraram que a força do oscilador é uma medida sensível da distância entre o íon Ln(III) e o ligante.

A posição do baricentro de uma transição pode ser dado pela equação:

$$G(\text{baricentro}) = G[^{2S+1}L_{J(1)}] + \sum_{n=1}^{n=J+1/2} \frac{G[^{2S+1}L_{J(n)}] - G[^{2S+1}L_{J(1)}]}{J + 1/2}$$

que se utiliza de uma média aritmética no cálculo dos subníveis energéticos [2]. O baricentro de uma transição pode ser calculado pela integração numérica da curva de absorção.

Em geral, é observado um deslocamento do baricentro da banda de absorção para regiões de menor energia nos compostos com íons Ln(III). Este fenômeno é denominado efeito nefelauxético [16], que está relacionado com o grau de covalência existente na ligação entre o íon Ln(III) e a vizinhança. Nos compostos, o efeito nefelauxético é quantificado pela relação , que para a transição hipersensível $^2G_{7/2}, ^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$, é dada por [2]:

$$\beta_1 = \frac{G [^{2S+1} L_{J(\text{composto})}] (^2G_{7/2}, ^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2})}{G [^{2S+1} L_{J(\text{Nd:LaF}_3)}] (^2G_{7/2}, ^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2})}$$

onde $G [^{2S+1} L_{J(\text{composto})}]$ é o baricentro da transição em estudo no composto de Nd(III), e $G [^{2S+1} L_{J(\text{Nd:LaF}_3)}]$ é o da matriz de LaF₃ dopado com Nd(III). No caso da transição $^2P_{1/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$, o efeito nefelauxético é dado por [2]:

$$\beta_2 = \frac{G [^{2S+1} L_{J(\text{composto})}] (^2P_{1/2} \leftarrow ^4I_{9/2})}{G [^{2S+1} L_{J(\text{Nd:LaF}_3)}] (^2P_{1/2} \leftarrow ^4I_{9/2})}$$

Logo, o parâmetro nefelauxético mais provável pode ser estimado utilizando a expressão:

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

onde:

$\overline{\beta}$ = valor médio do parâmetro nefelauxético

i = índice de um nível particular

n = número de níveis

quando $\overline{\beta} < 1$, existe uma contribuição covalente na ligação metal - ligante.

O fator de covalência ($b^{1/2}$) pode ser calculado a partir do parâmetro nefelauxético ($\overline{\beta}$), pela seguinte relação [2, 14]:

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

e expressa o quanto as funções de onda dos orbitais f do íon lantanídeo se “misturam” com as funções de onda dos orbitais dos ligantes. Em geral, $b^{1/2}$ é pequeno, o que indica fraco caráter covalente.

O parâmetro de covalência de Sinha (δ) é um fator que expressa o caráter covalente relativo dos compostos de lantanídeos(III), e pode ser calculado pela expressão [17]:

$$\delta = \frac{1 - \overline{\beta}}{\overline{\beta}} \times 100$$

Os valores de δ podem ser divididos de maneira a indicar fraca contribuição covalente ($\delta < 1,5$) ou forte contribuição covalente ($\delta > 1,5$) nos compostos.

Para a transição hipersensível ${}^2G_{7/2}, {}^4G_{5/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$, foi considerado a média da posição dos baricentros das duas transições em relação ao nível fundamental somada a energia de estabilização do campo cristalino. Considerando os valores determinados por Caspers, Rast e Buchanan [5].

$$G_{Na(III); LaF_3} = \frac{(17.089 + 17.179)cm^{-1}}{2} + 195cm^{-1} = 17.329cm^{-1}$$

Com relação ao composto $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 3\text{DMA}$, o ânion picrato absorve fortemente na região da transição $^2P_{1/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$, de maneira que não foi possível obter o baricentro desta transição, logo para o cálculo dos parâmetros $b^{1/2}$ e δ foi utilizado o valor do parâmetro nefelauxético obtido da transição hipersensível $^2G_{7/2}, ^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ (β_1). A FIGURA 15 mostra os espectros de absorção na região do visível do composto de $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 3\text{DMA}$ obtidos à 293 K e à 77 K referentes a transição hipersensível $^2G_{7/2}, ^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$. O espectro no estado sólido obtido a 77 K, apresentou um número de picos (07 picos) que sugeriu uma simetria não - cúbica em torno do íon metálico. A força do oscilador, tanto para o composto em solução de nitrometano como em solução de acetonitrila, foi calculada e mostra uma grande similaridade entre os valores, o que mostra a falta de sensibilidade da esfera de coordenação do íon metálico em relação ao número doador dos solventes. Os valores nefelauxético (β_1), fator de covalência ($b^{1/2}$) e do parâmetro de Sinha (δ), (TABELA 7) indicam o caráter essencialmente eletrostático da ligação química deste composto. O baricentro da transição hipersensível $^2G_{7/2}, ^4G_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$ mostrou um deslocamento para regiões de menor energia, tanto no estado sólido como em solução se comparados com o baricentro, desta transição do íon Nd(III) em matriz de LaF_3 .

Figura 15: Espectros de absorção do composto de Nd(III) no estado sólido à 293K (-.-) e 77K (...), em acetonitrila (-) e nitrometano (---) à 293K.

**Tabela 7 - Parâmetros espectroscópicos obtidos do composto de Nd(III)
no estado sólido e em solução à 293 K.**

Parâmetros	Sólido	Nitrometano	Acetonitrila
$P \times 10^6$	-	61,5	61,8
β_1	0,985	0,991	0,992
$b^{1/2}$	0,087	0,067	0,065
δ	1,52	0,91	0,81
$G(\text{cm}^{-1})$	17.067	17.145	17.152
η	-	1,3835	1,3465
$S(\text{cm}^{-1})$	-	351,106	343,541

5.3.3 - Referências Bibliográficas:

- 1 - BÜNZLI, J - C.G and CHOPPIN, G.R. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences - Theory and practice*. Elsevier Science Publisher B.V., 1989. p. 4 - 12, p.219 - 32.
- 2 - CARO, P. and DEROUET, J. N° 7 - La configuration $4f^3$, du néodyme en phase solide: Influence de la structure et de la liaison chimique. *Bull. Soc. Chim. Fr.* n° 1, p.46 - 54, 1972.
- 3 - WYBOURNE, B.G. *Spectroscopic properties of rare earths*. Interscience Publishers - John Wiley & Sons, Inc., 1965. p.1 - 6.
- 4 - CARNALL, W.T.; GOODMAN, G.L.; RAJNAK, K. and RANA, R.S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . *J. Chem. Phys.* v.90, p.3443 - 57, 1989.
- 5 - CASPERS, H.H.; RAST, H.E. and BUCHANAN, R.A. Intermediate coupling energy levels for Nd^{3+} ($4f^3$) in LaF_3 . *J. Chem. Phys.*, v.42, p.3214 - 17, 1965.
- 6 - PEACOCK, R.D. The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions. *Struct. Bond.* Berlin Heidelberg New York: Springer - Verlag, v.22, p.82 - 122, 1975.
- 7 - BUONO-CORE, G. E. and LI, H. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. *Coord. Chem. Rev.* p.55 - 87, 1990.
- 8 - KARRAKER, D. G. The hypersensitive transitions of hydrated Nd^{3+} , Ho^{3+} , and Er^{3+} ions¹. *Inorg. Chem.* v.7, p.473 - 79, 1968.

- 9 - HENRIE, D.E.; FELLOWS, R.L. and CHOPPIN, G.R. Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v.18, p.199 - 224, 1976.
- 10 - CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R. and WYBOURNE, B. G. Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution.I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} . *J.Chem.Phys.* v.42, p.3797 - 3806, 1965.
- 11 - CARNALL, W. T. The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution. *Handb.Phys. Chem. Rare Earths.* v.3, p.171 - 208, 1979.
- 12 - OFELT, G.S. Intensities of crystal spectra of rare - earth ions. *J. Chem. Phys.*, v.37, p.511 - 20, 1962.
- 13 - JUDD, B.R. Optical Absorption intensities of rare - earth ions. *Phys. Rev.*, v.127, p.750 - 61, 1962.
- 14 - HENRIE, D. E. and CHOPPIN, G. R. Environmental effects on f - f transitions.II."Hypersensitivity" in some complexes of trivalent neodymium. *J. Chem. Phys.*, v.49, p.477 - 81, 1968.
- 15 - YATSIMIRSKII, K.B. and DAVIDENKO, N.K. Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution. *Coord. Chem. Rev.*, v.27, p.223 - 73, 1979.
- 16 - JØRGENSEN, C. K. The nephelauxetic series. *Prog. Inorg. Chem.*, v.4, p.73 - 124, 1962.
- 17 - SINHA, S. P. Spectroscopic investigations of some neodymium complexes. *Spectrochim. Acta.* v.22, p.57 - 62, 1966.

5.4 - Luminescência dos compostos de La(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Lu(III).

5.4.1 - Considerações gerais:

A luminescência dos íons Ln(III) consiste de bandas finas características de uma transição f - f proibida pelas regras de seleção de Laporte. Esta emissão do tipo *linha* é atribuída à blindagem exercida sobre os elétrons 4f pelos elétrons das camadas 5s e 5p mais externas, dos efeitos do campo ligante. Contudo, não são todas as transições que resultam em emissão, o que mostra a importância dos efeitos da vizinhança, bem como da simetria em torno do íon Ln(III). Os íons Ln(III), particularmente os que se encontram no meio da série, como os íons Sm(III), Eu(III), Tb(III) e Dy(III), formam compostos que geralmente apresentam emissão característica de uma transição f - f, na região do visível, do íon metálico quando os compostos são excitados na região do ultravioleta próximo [1 - 3].

Com relação à luminescência do íon Ln(III), estes podem ser divididos em três grupos:

- Os que não mostram luminescência, como os íons La(III) [$4f^0$] e Lu(III) [$4f^{14}$] e o que cuja luminescência é raramente observada, que é o caso do Gd(III) [$4f^7$].
- Íons como Sm(III), Eu(III), Tb(III) e Dy(III) que geralmente exibem forte luminescência devido ao fato de possuírem diferenças de energia relativamente altas entre o nível fundamental e o excitado, bem como o nível f excitado receptor se situar abaixo do nível tripleto do ligante.

- Os íons Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) e Yb(III) que, em geral, mostram fraca luminescência por causa das pequenas diferenças entre os estados de energia que aumentam a probabilidade das transições não-radiativas.

Em geral, a emissão pode ocorrer (1) do ligante excitado perturbado pelo cátion; (2) do cátion excitado perturbado pelo ligante e (3) como consequência de uma transferência de energia intramolecular não-radiativa do ligante excitado para o cátion, com a emissão do último. Quando os níveis f do íon Ln(III) possuem energia maior que o nível tripleto (T) de menor energia do ligante ou quando não há níveis f, como no caso dos íons La(III) e Lu(III), a emissão localizada do ligante pode ser observada. No caso onde o nível tripleto do ligante e o nível excitado do íon Ln(III) possuírem uma diferença de energia favorável, uma transferência de energia intramolecular pode ocorrer para o nível excitado do íon Ln(III) resultando em emissão característica do íon metálico [1 - 3].

Emissão do tipo linha do íon Eu(III) após excitação da parte orgânica, foi observada pela primeira vez por Weissman [4], sendo proposto então, que a excitação direta do íon metálico não era responsável pela emissão observada, e sim a transferência interna de energia do ligante para os níveis 4f do íon Ln(III). A partir de então, a transferência de energia após excitação da parte orgânica na região do ultravioleta próximo tem sido objeto de vários estudos [5 - 8].

Três mecanismos pelos quais a energia de excitação pode ser transferida dos ligantes para o íon Ln(III) têm sido propostos [1, 2].

I - Após uma transferência de energia não-radiativa eficiente entre os níveis excitados singleto (S_1) e tripleto (T_1) de menor energia do ligante, energia pode ser transferida do nível tripleto do ligante para o nível f excitado, Ln(III)* [9]:

II - Há uma transferência de energia direta do nível singleto (S_1) para o nível f excitado, Ln(III)*, de menor energia:

III - A transferência de energia se dá a partir do nível singleto (S_1) para um nível excitado, Ln(III)** , de maior energia do íon metálico, retorna para o nível tripleto (T_1) do ligante e finalmente vai para um nível f excitado, Ln(III)*, de menor energia do íon Ln(III) com posterior emissão deste:

O retorno radiativo do estado excitado para o fundamental não é a única possibilidade existente em um composto luminescente. Processos não-radiativos são uma alternativa, e competem com os processos radiativos diminuindo a eficiência da luminescência. Portanto, a probabilidade de ocorrer relaxação por processos radiativos tem que ser bem maior se comparado aos processos não-radiativos para que o composto luminescente tenha uma luminescência eficiente. Contudo, há processos não-radiativos que favorecem a luminescência, populando o estado excitado emissor [1 - 3].

Inibição parcial ou total da luminescência devido a interação entre os níveis f excitados do íon Ln(III) com níveis vibracionais associados a grupos constituintes dos ligantes pode ocorrer. Níveis vibracionais como νOH , νNH e νCH providenciam caminhos para perdas de energia por processos não-radiativos [1 - 3].

A dependência de luminescência em relação à temperatura foi estudada por Bhaunik [10] através de medidas de tempo de vida e de eficiência quântica de compostos de β -dicetonatos de Eu(III) e de acetilacetonatos de Tb(III) . Foi observado um aumento nos tempos de vida bem como das eficiências quânticas com a diminuição da temperatura. A partir destas medidas, foi sugerido que o *quenching* nos ligantes e/ou nos íons metálicos eram reduzidos com a diminuição da amplitude das vibrações moleculares, indicando que a maior parte do *quenching* da luminescência nos compostos de Ln(III) ocorre devido ao acoplamento dos níveis eletrônicos com os estados vibracionais moleculares dos grupos constituintes dos ligantes.

5.4.2 - Luminescência do composto de Eu(III), tempos de vida (τ) e eficiência quântica relativa (ϕ):

A simetria local do sítio metálico pode ser investigada pela análise das transições $^5D_J \rightarrow ^7F_{J'}$ ($J = 0; J' = 0, 1, 2$), de acordo com os princípios da teoria de grupo, através de pequenos desdobramentos que caracterizam certas linhas de emissão dos íons lantanídeos [3, 11, 12]. Compostos de Eu(III) são os mais estudados, pois os valores baixos de J originam um pequeno número de níveis energeticamente próximos. Transições do $^5D_0$ são particularmente úteis na interpretação do sítio de simetria, já que o estado emissor ($J = 0$) não se desdobra sob o efeito do campo ligante. Logo, transições do $^5D_0$ para os estados ^7F_J são bem separadas, e transições para um determinado multiplete J são geralmente bem definidas.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ possui o estado inicial e final não degenerados, e pela teoria de grupo, é de se esperar o surgimento de apenas um pico para esta transição, cujo caráter é predominantemente de dipolo elétrico. Portanto, pode ser usada como sonda para investigar o sítio de simetria em torno do íon Eu(III). Quando a simetria local em torno do íon metálico é alta ou um centro de inversão está presente, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é proibida. Contudo, ela é algumas vezes observada, mas com intensidade fraca [3, 13].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ pode apresentar no máximo três picos, e apresenta um caráter essencialmente de dipolo magnético. É uma transição cuja intensidade é relativamente insensível ao campo ligante [3, 13].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é uma transição hipersensível e sua intensidade é muito sensível ao campo ligante, podendo apresentar até cinco picos. Possui caráter predominantemente de dipolo elétrico e quando sua intensidade é maior que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, indica ausência de centro de inversão no sistema em estudo. As transições $^5D_J \rightarrow ^7F_{J'}$ ($J = 0$; $J' = 3, 5$ e 6) também podem auxiliar na determinação da simetria em torno do íon Eu(III), mas geralmente estas transições são muito fracas, o que prejudica a análise. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ também pode ajudar na determinação da simetria em torno do íon Eu(III) [3, 13].

Os tempos de vida da luminescência do nível $^5D_0$, no estado sólido se situam na ordem de 10^{-3} s. Isto é aproximadamente 10^5 vezes maior que o tempo de vida de um nível que luminesce via transição permitida por dipolo elétrico, sendo equivalente ao esperado para uma transição permitida por dipolo magnético, o que mostra o quanto as transições $4f - 4f$ são proibidas. O nível $^5D_1$ possui um tempo de vida muito mais curto, geralmente $< 0,05$ ms, e depende fortemente da temperatura [3, 14].

Transferência de energia radiativa e não-radiativa, em geral, seguem a lei de decaimento exponencial de primeira ordem, e a transferência de energia do estado tripleto de menor energia do ligante para o nível excitado do íon Eu(III) pode ocorrer de níveis de maior energia do que o $^5D_0$. Há a possibilidade do nível $^5D_1$ participar deste processo de transferência de energia populando o nível $^5D_0$ por processos não-radiativos. Para a energia alcançar o nível $^5D_0$, é necessário um tempo de relaxação e este tempo é muito mais rápido que o tempo de decaimento do nível $^5D_1$, mas geralmente observam-se emissões fracas do nível $^5D_1$. Logo, no processo de transferência de energia o nível $^5D_1$ pode atuar como intermediário [2, 3].

Malta [15] estudando a transferência de energia, considerando uma interação coulombiana direta entre o ligante e o íon lantanídeo, sugere que os níveis excitados mais prováveis do íon Eu(III), para que ocorra transferência de energia são os níveis $^5D_2$, $^5L_6$, $^5G_6$ e $^5D_4$, e por esta análise a transferência de energia direta do ligante para os níveis $^5D_0$ e $^5D_1$ é proibida. Então, considerando a interação dos estados singleto e/ou tripleto do ligante com os níveis $^5D_2$, $^5L_6$, $^5G_6$ e $^5D_4$, decaimento não-radiativo pode popular o nível $^5D_0$. Outra possibilidade, é o nível tripleto do ligante ficar abaixo do nível $^5D_0$, de maneira que o *quenching* da luminescência pode ocorrer devido a transferência de energia do ligante para os níveis $^7F_2$ ou $^7F_4$ do íon Eu(III).

Silva e Malta [16], levando em consideração a interação coulombiana de troca no processo de transferência de energia entre o ligante e o íon lantanídeo em compostos de coordenação, verificaram que processos de transferência de energia proibidos quando era levado em conta uma interação coulombiana direta, tornam-se permitidos pela interação por troca. Isto é de particular importância quando os estados excitados do ligante estão próximos do nível $^5D_1$ do íon Eu(III), possibilitando uma transferência de energia direta do estado excitado do ligante para este nível. A transferência direta para o nível $^5D_0$ é proibida, contudo tal regra pode ser relaxada se o J-Mixing for significativo.

Os espectros de excitação do composto de Eu(pic)₃.3DMA à 293 K e à 77 K (FIGURA 16), mostraram uma banda larga referente à absorção do ânion picrato, com um máximo em torno de 390 nm. Por estes mesmos espectros foram observados as transições $^5D_1 \leftarrow ^7F_0$ em 526,5 nm e a transição $^5D_1 \leftarrow ^7F_1$ em 535,5 nm devido a absorção do íon Eu(III), apresentando intensidades muito baixas, características de uma transição 4f - 4f, proibidas pelas regras de Laporte. A presença das transições dos níveis $^7F_{0,1}$ para o nível $^5D_1$ nos espectros de excitação, sugeriu a participação deste nível no processo de transferência de energia. A

temperatura de 293 K, a transição ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_1$ apresentou uma intensidade maior se comparada a transição ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$, enquanto que à 77 K ocorre o contrário, mostrando o aumento da população eletrônica do nível ${}^7F_0$ com a diminuição da temperatura. A absorção do ânion picrato é muito mais intensa que as transições referentes ao íon metálico.

O espectro de emissão do íon Eu(III) à 293 K (FIGURA 17) mostrou a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com três picos com boa resolução, à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ com um pico com pouca resolução e uma transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de intensidade mínima. A intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é maior se comparada à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, o que sugere ausência de centro de inversão. A transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ não apresentou emissão à temperatura ambiente. Em torno de 622,8 nm aparece um pico que não apresenta desdobramento e com baixa intensidade. A luminescência do composto de Eu(III) à 77 K (FIGURA 18) mostrou uma maior intensidade e resolução se comparada a obtida à 293 K. Isto se deve à diminuição da contribuição vibrônica, bem como dos elétrons térmicos que populam os níveis excitados de menor energia acima do multiplete de base (${}^7F_J$; $J = 0 - 6$) do íon Eu(III). A transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ apresentou emissão extremamente fraca (FIGURA 19), desdobrada em dois picos (534 e 534,8 nm), enquanto que o pico em torno de 622,8 nm continuou não desdobrado, ficou mais resolvido, embora ainda com baixa intensidade sugerindo uma participação vibrônica nesta emissão. Com base no espectro de emissão obtido à 77 K, a microssimetria proposta para o íon Eu(III) é de um prisma trigonal triencapuzado, e o grupo de ponto é o D_{3h} distorcido para C_{nv} ($n = 3$ ou 4), o que justifica o aparecimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Os três picos da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ são devidos às espécies A'_2 e E'' ; e os três picos da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ são devidos às espécies A'_1 , E' e E'' (TABELA 8). Tal estudo reforçou o que foi sugerido em relação ao ambiente não-cúbico em torno do íon lantanídeo, através dos estudos da transição ${}^2G_{7/2}, {}^4G_{5/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$,

feitos pelos espectros de absorção na região do visível do composto de Nd(III).

Os tempos de vida do nível emissor $^5D_0$ calculados a partir da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do composto e do picrato de Eu(III) hidratado foram medidos à 293 K e à 77 K (TABELA 9). Para o composto a diminuição da temperatura resultou em um pequeno aumento no tempo de vida, já que em temperaturas mais baixas, processos de transferência de energia não-radiativos tendem a diminuir favorecendo os processos radiativos. Para o picrato hidratado, a variação da temperatura não influenciou de maneira significativa o tempo de vida do nível emissor $^5D_0$. O menor tempo de vida do composto em relação ao sal pode ser devido ao tamanho maior do composto com conseqüente aumento da probabilidade de ocorrência de conversão interna. A probabilidade de ocorrência de conversão interna é maior no sistema que apresenta um maior número de elementos (átomos), pois quanto maior este número, maior o número destes vibrando (vibração da rede), aumentando a probabilidade de ocorrer perdas por processos não-radiativos. Todas as curvas mostraram exponenciais simples (FIGURA 20), sugerindo uma transferência de energia rápida do picrato para o íon Eu(III). O ânion picrato não apresentou luminescência neste composto.

A eficiência quântica relativa [17] foi determinada (0,03) à 293 K para o composto de Eu(III) e a transição analisada foi a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ que é hipersensível. A eficiência quântica relativa, se comparada aos tempos de vida, é mais sensível ao *quenching* que ocorre devido aos processos não-radiativos que surgem por causa do acoplamento dos níveis de energia eletrônicos do íon metálico com a vizinhança ao redor dele através das vibrações moleculares.

A temperatura de *quenching* foi estimada (FIGURA 21), e a intersecção das duas retas nos deu a temperatura (172 K) onde os processos não-radiativos começam a se sobrepor aos processos radiativos. A inflexão pode ser devida a diferenças relacionadas à relaxação e dissipação da energia para a rede cristalina, processos estes que competem com a transferência de energia para o íon Eu(III) [18].

Figura 16: Espectros de excitação do composto de Eu(III) à 293 K e à 77 K, $\lambda_{em} = 615$ nm.

**Figura 17: Espectro de emissão do composto de Eu(III) à 293 K,
 $\lambda_{exc} = 390$ nm.**

**Figura 18: Espectro de emissão do composto de Eu(III) à 77 K,
 $\lambda_{exc} = 390$ nm.**

Figura 19: Espectro de emissão do composto de Eu(III) à 77 K, $\lambda_{exc} = 390$ nm.

Figura 20: Curvas de decaimento do nível emissor $^5D_0$ do composto de Eu(III) à 293 K e à 77 K.

Figura 21: Logaritmo natural da intensidade da emissão ($\ln I$) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do composto de Eu(III) vs $1/T$ (K) x 1000.

Tabela 8 - Características típicas das transições luminescentes $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_J$ para o composto de Eu(III) no estado sólido à 77 K.

J	λ (nm)	Intensidade
Transição do $^5D_0$		
0	579,2	<i>extremamente fraca</i>
1	589,5; 589,9; 590,4	<i>fraca</i>
2	613; 615; 617	<i>muito forte</i>
Transição do $^5D_1$		
1	534; 534,8	<i>extremamente fraca</i>

Tabela 9 - Tempos de vida (τ) à 293 K e à 77 K para o nível emissor $^5D_0$ do composto e do sal hidratado de Eu(III).

Composto	$\tau^{77\text{ K}}$ (ms)	$\tau^{293\text{ K}}$ (ms)
Eu(pic)₃.3DMA	2,2	1,3
Eu(pic)₃.11H₂O	3,4	3,8

5.4.3 - Luminescência do composto de Sm(III), tempos de vida (τ) e eficiência quântica relativa (ϕ):

A configuração eletrônica do íon Sm(III) é [Xe] 4f⁵, sendo portanto uma configuração com número ímpar. Logo, a regra de Krammer requer que os estados eletrônicos deste íon sejam no mínimo duplamente degenerados em relação à simetria em torno íon lantanídeo. A ação do campo cristalino faz com que os estados $^{2S+1}L_J$ sejam desdobrados no máximo em J+1/2 níveis, e a luminescência apresentada pelo íon Sm(III) em geral surge do nível $^4G_{5/2}$, de onde os fótons decaem para o multiplete fundamental ^6H_J (J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2 e 15/2). Esta emissão ocorre na região do vermelho [19].

As transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2, 7/2}$ ($\Delta J = 0$ e 1, respectivamente) são permitidas pelo mecanismo de dipolo-magnético, mas possuem grande contribuição do operador de dipolo-elétrico, enquanto que a transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ($\Delta J = 2$) é dominada pelo operador de dipolo-elétrico, pois esta transição é proibida pelo mecanismo de dipolo-magnético ($\Delta J = 0, \pm 1$; com J = 0 $\rightarrow$ J' = 0 proibido) [19].

Diferentemente do íon Eu(III), que não possui níveis eletrônicos entre o nível emissor excitado de menor energia e o multiplete fundamental, o íon Sm(III) possui níveis intermediários entre o seu nível excitado emissor de menor energia ($^4G_{5/2}$) e o multiplete de base (^6H_J ; J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2 e 15/2) que podem interferir na intensidade da luminescência do íon Sm(III). Em processos de transferência de energia, o nível $^6F_{9/2}$ pode servir como meio de dissipação de energia por processos não-radiativos através desta possível transição [20 - 24]:

que é o processo de relaxação cruzada, que diminui a emissão do nível emissor. Outro fator que contribui com a diminuição da emissão do nível

emissor $^4G_{5/2}$ é o quenching por concentração, que é a transferência de energia que ocorre quando dois íons possuem níveis de energia próximos. Há uma transferência de energia não-radiativa de um nível de energia de um íon para outro íon que possui um nível de energia menor. Em ambos os casos a energia pode ser perdida através da rede cristalina na forma de calor [20 - 24].

O composto $\text{Sm}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DMA}$ apresentou emissões referentes as transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2, 7/2, 9/2}$. À temperatura ambiente (FIGURA 22), os picos apresentaram-se largos e com pouca resolução. À 77 K (FIGURA 23) houve uma melhor resolução e um aumento da intensidade luminosa. A transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ mostrou pouca resolução, a transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ mostrou boa resolução e com um número de picos (6 picos) que violam as regras da teoria de grupo e a transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ apresentou o número máximo de picos (TABELA 10). O desdobramento apresentado por estas transições sugeriu um envolvimento não-cúbico em torno do íon metálico, reforçando ainda mais o que foi sugerido através dos estudos dos espectros de absorção do composto de $\text{Nd}(\text{III})$, e através dos espectros de emissão do composto de $\text{Eu}(\text{III})$.

Com relação à transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, a diferença de energia entre os picos desdobrados é pequena, e picos satélites podem aparecer devido a densidade fonon do composto estar resolvido em picos finos, portanto desdobramentos podem ocorrer devido aos efeitos de ressonância com os níveis eletrônicos do íon metálico [25 - 29]. A transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ocorre na faixa de 1089 a 1318 cm^{-1} , nesta faixa o composto de $\text{Sm}(\text{III})$ possui o nível vibracional νCO [30] do ânion picrato, bem como o nível vibracional νNC_1 [31] do ligante DMA, que possuem energias extremamente próximas ($\approx 1270 \text{ cm}^{-1}$). No espectro na região do infravermelho do composto de $\text{Sm}(\text{III})$, há um pico em 1275 cm^{-1} , que está na faixa do nível $^6H_{7/2}$. Nos espectros de emissão dos compostos de $\text{Sm}(\text{III})$ dopados com 1% e 2% de $\text{Eu}(\text{III})$ estes desdobramentos não aparecem (FIGURA 24), sugerindo uma

quebra na tendência de ressonância dos níveis eletrônicos do estado ${}^6\text{H}_{7/2}$ com a densidade fônon do composto. Pelo espectro de absorção na região do infravermelho (FIGURA 11) pode ser observado que não há estados vibracionais situados na região do nível eletrônico ${}^6\text{H}_{9/2}$, que fica na faixa de 2285 a 2518 cm^{-1} em relação ao nível de base ${}^6\text{H}_{5/2}$. As emissões dos compostos dopados à 77 K, mostram as transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2, 7/2, 9/2}$ bem definidas e apresentando os desdobramentos máximos permitidos pela teoria de grupo (TABELA 11).

Os tempos de vida do nível emissor ${}^4\text{G}_{5/2}$ (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$) à 293 K e à 77 K foram medidos (TABELA 12) tanto no composto de Sm(III) puro como nos dopados. Todas as curvas de decaimento apresentaram exponenciais simples (FIGURA 25). À 293 K, os tempos de vida dos compostos dopados não apresentaram variações significativas em relação ao não-dopado. As emissões do nível emissor ${}^5\text{D}_0$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$) do íon Eu(III) nos compostos dopados possuem tempos de vida da mesma ordem de magnitude, embora mais curtas que as emissões do nível emissor ${}^4\text{G}_{5/2}$ do íon Sm(III). À 77 K, um leve aumento na intensidade da emissão do composto não-dopado foi observado. Nos compostos dopados os tempos de vida do nível emissor ${}^4\text{G}_{5/2}$ diminuíram e ficaram constantes em relação a concentração do íon Eu(III). Os tempos de vida do nível emissor ${}^5\text{D}_0$ mostraram independência em relação à concentração do íon Eu(III) e foram menores se comparados aos tempos de vida obtidos à 293 K.

Destas informações, pode ser sugerido que a variação da temperatura tem pouco efeito na competição entre os processos radiativos e não-radiativos no composto de Sm(III) não-dopado, pois os tempos de vida do nível emissor ${}^4\text{G}_{5/2}$ não variaram significativamente. Nos compostos dopados, esses tempos de vida à 293 K não mostraram mudanças em relação à concentração do íon dopante, sendo iguais ao tempo de vida do composto de Sm(III) não-dopado. Nos compostos dopados os tempos de vida

do nível emissor $^5D_0$ do íon Eu(III) foram similares aos do nível emissor $^4G_{5/2}$ do íon Sm(III), sugerindo que à 293 K a transferência de energia Sm(III) $\rightarrow$ Eu(III) é pequena ou constante. Se comparados com o tempo de vida obtido do composto de Eu(III) puro, pode ser observado que o tempo de vida é menor (≈ 2 vezes) sugerindo que processos não-radiativos, que diminuem o tempo de vida do nível $^5G_{5/2}$, podem estar populando o nível $^5D_0$ do íon Eu(III), aumentando o tempo de vida deste nos compostos de Sm(III) dopados.

À 77 K, os tempos de vida de ambos os níveis emissores são diminuídos. No caso do nível emissor $^4G_{5/2}$ do íon Sm(III), a diminuição da temperatura pode facilitar a transferência de energia de um íon para um nível de energia menor de um outro íon, através de transições entre níveis próximos energeticamente, originando *quenching* por concentração. Como o íon Sm(III) emite do nível $^4G_{5/2}$, uma possível transição pode ser : $Sm(^4G_{5/2}) + Sm(^6H_{5/2}) \rightarrow 2Sm(^6F_{9/2})$, que é o processo de relaxação cruzada [20 - 24].

As eficiências quânticas relativas do composto de Sm(III) puro e dopados foram medidas (TABELA 13). Pelos dados podemos observar que a eficiência quântica relativo composto de Eu(III) é 150 vezes maior se comparado a do composto de Sm(III), demonstrando que os processos de transferência de energia são mais eficientes no composto de Eu(III). Nos compostos dopados as eficiências quânticas relativas continuaram muito baixas.

**Figura 22: Espectro de emissão do composto de Sm(III) à 293 K,
 $\lambda_{exc} = 390$ nm.**

**Figura 23: Espectro de emissão do composto de Sm(III) à 77 K,
 $\lambda_{exc} = 390$ nm.**

Tabela 10 - Características típicas das transições luminescentes

$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ para o composto de Sm(III) no estado sólido à 77 K.

J	λ (nm)	Intensidade
Transição do $^4G_{5/2}$		
5/2	561,3	<i>um pico com baixa intensidade</i>
	564,6 - 565,7	<i>um pico com baixa intensidade</i>
	568,8	<i>um ombro baixa intensidade</i>
7/2	597,1	<i>muito forte</i>
	597,8	<i>muito forte</i>
	599,0	<i>média</i>
	599,5	<i>média</i>
	600,8	<i>média</i>
	605,8	<i>média</i>
9/2	643,5	<i>média</i>
	644,5	<i>média</i>
	646,8	<i>fraca</i>
	649,5	<i>fraca</i>
	653,3	<i>fraca (pico largo)</i>

Figura 24: Espectro de emissão do composto de Sm(III) dopado com 2% de Eu(III) à 77 K, $\lambda_{exc} = 390$ nm.

Tabela 11 - Características típicas das transições luminescentes $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{J/2}$ para o composto de Sm(III) dopado com 2% de Eu(III), no estado sólido à 77 K.

J/2	λ (nm)	Intensidade
Transição do $^4G_{5/2}$		
5/2	561	<i>um pico com baixa intensidade</i>
	564,5	<i>um pico com baixa intensidade pouco resolvido</i>
	569	<i>um ombro</i>
7/2	597,5	<i>um pico com forte intensidade</i>
	599,3	<i>um pico com média intensidade</i>
	600,9	<i>um pico com fraca intensidade</i>
	606,5	<i>um pico com fraca intensidade</i>
9/2	643,8	<i>um pico com forte intensidade</i>
	645	<i>um pico com média intensidade</i>
	647,3	<i>um pico com baixa intensidade</i>
	650,5	<i>um pico com baixa intensidade</i>
	653,8	<i>um pico com baixa intensidade</i>

Figura 25: Curvas de decaimento do nível emissor $^4G_{5/2}$ composto de Sm(III) à 293 K e à 77 K.

Tabela 12 - Tempos de vida (τ) para os níveis emissores $^5D_0$ Eu(III) e $^4G_{5/2}$ Sm(III).

Composto	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$		$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	
	$\tau^{77\text{ K}} \text{ (ms)}$	$\tau^{293\text{ K}} \text{ (ms)}$	$\tau^{77\text{ K}} \text{ (ms)}$	$\tau^{293\text{ K}} \text{ (ms)}$
Eu(pic) ₃ .3DMA	2,2	1,3	- x -	- x -
Sm(pic) ₃ .3DMA	- x -	- x -	3,8	3,5
Sm(pic) ₃ .3DMA - 1% Eu(III)	2,4	3,1	2,8	3,5
Sm(pic) ₃ .3DMA - 2% Eu(III)	2,5	3,1	2,9	3,5

Tabela 13 - Eficiências quânticas relativas (ϕ) à 293 K dos compostos de Sm(III) puro e dopados.

Composto	ϕ^{293K}
Sm(III)	0,0002(2)
Sm(III) - 1%Eu(III)	0,0004(2)
Sm(III) - 2%Eu(III)	0,0002(2)

5.4.4 - Espectros de excitação, emissão e tempos de vida (τ) dos compostos de La(III), Gd(III) e Lu(III).

La(III) e Lu(III) não apresentam luminescência provinda dos íons metálicos, pois o primeiro não apresenta elétrons f e o segundo possui os orbitais f completamente preenchidos. Por apresentarem, respectivamente, configurações eletrônicas $4f^0$ e $4f^{14}$, o único nível gerado é o $^1S_0$, logo nestes dois íons não há possibilidade de ocorrer transições intra-4f. No caso do íon Gd(III), que possui os orbitais 4f semi-preenchidos, o primeiro nível eletrônico excitado de menor energia é o $^6P_{7/2}$ que está em torno de 32.200 cm^{-1} acima do nível fundamental $^8S_{7/2}$, ou seja, energia muito alta para aceitar energia de um estado tripleto típico. Sua emissão quando observada, se situa na região do ultravioleta próximo. A FIGURA 26 mostra um diagrama de níveis de energia para os íons La(III), Gd(III) e Lu(III) [1].

Figura 26: Diagrama dos níveis de energia para dois tipos de compostos de Ln(III) [1].

Quando os níveis f do íon metálico possuem energia maior que o estado tripleto de menor energia do ligante (b) ou quando não há níveis f, como no caso dos íons La(III) e Lu(III), a emissão localizada do ligante pode ser observada (a) [1].

Os espectros de excitação dos compostos de $\text{La(pic)}_3 \cdot 3\text{DMA}$ e $\text{Gd(pic)}_3 \cdot 3\text{DMA}$ (FIGURA 27) foram obtidos à 77 K, e estão relacionados a absorção do ânion picrato. Ambos os espectros apresentam um máximo em torno de 390 nm, e picos devido a emissão da lâmpada de xenônio estão presentes. A partir destes espectros, e do espectro de excitação do composto de Eu(III) , foi estimado o nível singleto do ânion picrato, que estaria em torno de 390 nm (25.641 cm^{-1}).

Nos espectros de emissão dos compostos de $\text{La(pic)}_3 \cdot 3\text{DMA}$, $\text{Gd(pic)}_3 \cdot 3\text{DMA}$ e $\text{Lu(pic)}_3 \cdot 3\text{DMA}$ obtidos à 77 K (FIGURA 28), somente a emissão do ânion picrato é observada, apresentando-se como bandas largas situadas entre 440 nm (22.727 cm^{-1}) a 670 nm (14.925 cm^{-1}). A partir destes espectros de emissão, foi sugerido que o estado tripleto do ânion picrato está situado em torno de 520 nm (19.231 cm^{-1}). Tanto os espectros de excitação com os de emissão mostraram bandas largas, refletindo toda a contribuição vibrônica associada a estas transições. A emissão do ânion picrato não aparece a temperatura ambiente.

Os tempos de vida da emissão do ânion picrato nos compostos de La(III) , Gd(III) e Lu(III) (FIGURA 29) e dos seus sais de picratos hidratados foram medidos à 77 K. Todas as curvas mostraram uma única exponencial, e os tempos de vida longos da emissão (TABELA 14) sugerem fosforescência ou fluorescência atrasada no tempo [32].

Devido ao acoplamento spin-órbita (efeito do íon pesado), o estado tripleto adquire algum caráter singleto, e o estado singleto adquire algum caráter tripleto. Esta condição favorece um aumento da probabilidade da transferência de energia entre o estado singleto de menor energia para o estado tripleto de menor energia via cruzamento entre sistemas na molécula [32]. Os tempos de vida tanto dos compostos como dos sais foram similares, sugerindo que o grau de mistura entre os níveis singleto e tripleto permanece constante, e as formas das bandas também foram similares indicando que a transferência de energia singleto-tripletto permanece constante através da série lantanídica.

Figura 27: Espectros de excitação dos compostos de La(III) e Gd(III) à 77 K, $\lambda_{em} = 615\text{nm}$.

Figura 28 : Espectros de emissão dos compostos de La(III), Gd(III) e Lu(III) à 77 K, $\lambda_{exc} = 390\text{nm}$.

Figura 29: Curvas de decaimento dos compostos de La(III), Gd(III) e Lu(III) à 77 K.

Tabela 14 - Tempos de vida (τ) à 77 K da luminescência do ânion picrato.

Composto	τ^{77K} (ms)
La(pic)₃.3DMA	3,3
Gd(pic)₃.3DMA	3,7
Lu(pic)₃.3DMA	3,9
La(pic)₃.11H₂O	3,4
Gd(pic)₃.11H₂O	3,5
Lu(pic)₃.8H₂O	3,0

5.4.5 - Referências Bibliográficas:

- 1 - BUONO-CORE, G. E. and LI, H. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. *Coord. Chem. Rev.* p.60 - 70, 1990.
- 2 - SINHA, S. P. *Europium*. Springer-Verlag New York Inc., 1967 p.126 - 33.
- 3 - BÜNZLI, J - C.G and CHOPPIN, G.R. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences - Theory and practice*. Elsevier Science Publisher B.V., 1989. p.219 - 89.
- 4 - WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer. The fluorescence of complexes of europium. *J. Chem. Phys.*, v.10, p.214 - 17, 1942.
- 5 - DAWSON, W. R.; KROPP, J. L. and WINDSOR, M. W. Internal - energy - transfer efficiencies in Eu^{3+} and Tb^{3+} chelates using excitation to selected ion levels. *J. Chem. Phys.*, v.45, p.2410 - 18, 1966.
- 6 - CURRAN, J. S. and SHEPHERD, T. M. Intermolecular energy transfer and fluorescence in solid benzoyltrifluoroacetylacetonate lanthanide complexes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, v.69, p.126 - 31, 1973.
- 7 - DEAN, C. R. S. and SHEPHERD, T. M. Evaluation of the intramolecular energy transfer rate constants in crystalline $\text{Eu}(\text{hfaa})_4\text{Bu}^i\text{NH}_3$. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, Part 1*, v.71, p.146 - 55, 1975.
- 8 - SÁ, G. F.; SILVA, F. R. G. and MALTA, O. L. Synthesis, spectroscopy and photophysical properties of mixed ligand complexes of europium(III) and terbium(III). *J. Alloys Comp.* v.207/208, p.457 - 60, 1994.

- 9 - CROSBY, G. A.; WHAN, R. E. and ALIRE, R. M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. *J. Chem. Phys.* v.34, p.743 - 48, 1961.
- 10 - BHAUMIK, M. L. Quenching and temperature dependence of fluorescence in rare-earth chelates. *J. Chem. Phys.*, v.40, p.3711 - 15, 1964.
- 11 - PORCHER, P. and CARO, P. Étude en phase solide du chélate de dipivaloylméthane d'euporium. *Sem. Chim. L'état Solid*, v.5, p.141 - 63, 1972.
- 12 - FORSBERG, J. H. Complexes of lanthanide(III) ions with nitrogen donor ligands. *Coord. Chem. Rev.*, v.10, p.195 - 226, 1973.
- 13 - PEACOCK, R.D. The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions. *Struct. Bond.* Berlin Heidelberg New York: Springer - Verlag, v.22, p.84 - 122, 1975.
- 14 - BLASSE, G. and BRIL, A. Characteristic luminescence I. The absorption and emission spectra of some important activators. *Phil. Tech. Rev.*, v.31, p.312, 314, 1970.
- 15 - MALTA, O. L. Ligand - rare earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. *J. Lum.*, v.71, p.229 - 36, 1997.
- 16 - SILVA, F. R. G. and MALTA, O. L. Calculation of the ligand - lanthanide ion energy transfer rate in coordination compounds: contributions of exchange interactions. *J. Alloys Comp.*, v.250, p.427 - 30, 1997.

- 17 - WRIGHTON, M. S.; GINLEY, D. S. and MORSE, D. L. A technique for the determination of absolute quantum yields of powdered samples. *J. Phys. Chem.* v.78, p.2229 - 33, 1974.

- 18 - SILVA, E. M.; MELO, C. V. P.; ISOLANI, P.; ZINNER, K. and VICENTINI, G. Luminescence of europium picrate complexes with N,N - Dimethylacetamide(DMA) and with 4-picoline-N-oxide(4-PicNO). *An. Assoc. Brasil. Quím.* v.41-42, p.17 - 9, 1992-1993.

- 19 - MAY, P. S.; METCALF, D. H.; RICHARDSON, F. S.; CARTER, R. C.; MILLER, C. E. and PALMER, R. A. Measurement and analysis of excited-state decay kinetics and chiroptical activity in the ${}^6\text{H}_J \leftarrow {}^4\text{G}_{5/2}$ transitions of Sm^{3+} in trigonal $\text{Na}_3[\text{Sm}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_3] \cdot 2\text{NaClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *J. Lum.*, v.51, p.249 - 68, 1992.

- 20 - BLASSE, G. Some considerations on rare-earth activated phosphors. *J. Lum.*, v.1,2, p.766 - 77, 1970.

- 21 - KOBAYASHI, H.; TANAKA, S.; SHANKER, V.; SHIIKI, M.; KUNOU, T; MITA, J. and SASAKURA, H. Multicolor electroluminescent ZnS thin films doped with rare earth fluorides. *Phys. Stat. Sol.* v.88, p.713 - 20, 1985.

- 22 - LESKELÄ, M. and NIINISTÖ, L. Applications of rare earths in full-colour EL displays. *Mat. Chem. Phys.* v.31, p.7 - 11, 1992.

- 23 - YU, Y.; LIU, Y and SONG, M. Luminescence and energy transfer in $\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ single crystal. *J. Alloys Comp.*, v.202, p.47 - 50, 1993.

- 24 - HÄRKÖNEN, G.; LEPPÄNEN, M.; SOININEN, E.; TÖRNQVIST, R. and VILJANEN, J. Multicolor thin film electroluminescent display: a new application of rare earth metals. *J. Alloys Comp.*, v.225, p.552 - 54, 1995.
- 25 - BÜNZLI, J - C. G.; KLEIN, B.; WESSNER, D. and ALCOCK, N. W. Crystal structure and emission spectrum of tris(nitrato)-1,4,7,10-tetraozacyclododecane-europium(III). *Inorg. Chim. Acta*, v.59, p.269 - 74, 1982.
- 26 - BÜNZLI, J - C.G., KLEIN, B.; CHAPUIS, G. and SCHENK, K. J. Crystal structure and emission spectrum of the undecacoordinate complex tris(nitrato)(1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane)europium(III). *Inorg. Chem.* v.21, p.808 - 12, 1982.
- 27 - CARO, P.; MOUNE, O. K.; ANTIC-FIDANCEV, E. and LEMAITRE-BLAISSE, M. Vibronic optical transitions in inorganic and organic rare earth materials. *J. Less-Common Met.* v.112, p.153 - 73, 1985.
- 28 - BÜNZLI, J - C. G.; LEONARD, G. A.; PLANCHEREL, D. and CHAPUIS, G. 33. Structural and spectroscopic investigations of the 1:1 complex between europium nitrate and a tetraoxadiaza macrocycle. *Helv. Chim. Acta*. v.69, p.288 - 97, 1986.
- 29 - CARO, P. Phonon interference in the analysis of rare earth $4f^n$ energy level sequences. *J. Less-Common Met.* v.126, p.239 - 45, 1986.
- 30 - YONGCHI, T. and YINGQIU, L. Infrared and raman spectra of rare earth picrate hydrate. *J. Mol. Sci.* v.5, p.83 - 93, 1987.

- 31 - DWIVEDI, A.M.; KRIMM, S. and MIERSON, S. Vibrational force field and normal mode analysis of N,N - Dimethylacetamide. *Spectrochim. Acta*, v.45A, p.271 - 79, 1988.
- 32 - HURTUBISE, R. J. *PHOSPHORIMETRY: Theory, Instrumentation and Applications*. VHC Publishers Inc., 1990. p.19 - 20.

5.5 - Difractometria dos raios - X.

5.5.1 - Introdução:

Como a luz visível, os raios - X podem ser considerados como ondas eletromagnéticas tendo um ponto como origem. Os comprimentos de onda úteis para a determinação das estruturas cristalinas variam de 0,3 a 3,0 Å [1 - 3].

Se um elétron está no caminho de uma onda de raios - X, ele está sujeito a um campo de vibrações forçadas geradas pelas flutuações periódicas do campo elétrico destas ondas que passam por ele. Tais oscilações fazem o elétron vibrar com a mesma frequência e comprimento de onda do feixe original de raios - X incidente, com o elétron sofrendo um processo de aceleração e desaceleração. Este processo de aceleração e desaceleração de partículas carregadas é por si só a origem da radiação com uma determinada frequência. Logo, os elétrons de um átomo absorvem e emitem raios - X em uma extensão que depende do número de elétrons, e a intensidade da radiação espalhada varia com a direção, diminuindo conforme o ângulo entre a radiação espalhada e o feixe de raios - X aumenta [1 - 3].

No estado cristalino os átomos estão arranados em *padrões de comportamento*, que são caracterizados pela repetição periódica em três dimensões, onde o *motivo* seria uma pequena coleção de átomos representando a composição química do cristal. Sob o ponto de vista geométrico, o *padrão de comportamento* pode ser visto como a repetição do *motivo* a intervalos t_1 em uma direção e t_2 em outra direção. O movimento geométrico da repetição é uma translação pura, e t_1 e t_2 são denominados translações conjugadas. Se o *motivo* for um ponto geométrico, sua repetição periódica pela translação t_1 e t_2 gera uma coleção de pontos, uma pequena região mostrada pela FIGURA 30. O conjunto de pontos geométricos é denominado *rede* [1 - 3].

Figura 30: Translações conjugadas sobre um conjunto de pontos geométricos [1].

Essas noções podem ser aplicadas tridimensionalmente. Repetição de pontos geométricos gera uma *rede espacial* (ou simplesmente *rede*), e repetições de *motivos* mais complexos formam um *padrão espacial*. Se o *motivo* é um grupo de átomos, como em um cristal, o corpo material gerado pela repetição definida pelas três translações conjugadas é denominado *estrutura cristalina* [1 - 3].

A região determinada pelas três translações conjugadas t_1 , t_2 e t_3 é um paralelepípedo denominado *cela primitiva*. Pode ocorrer que a *cela* nem sempre possua uma simetria tão alta quanto o padrão do cristal, e quando isto ocorre, uma maior e mais conveniente unidade é escolhida. Esta unidade pode ter o volume de mais de uma *cela primitiva*, sendo conhecida como *cela unitária* [1 - 3].

Para discutir o espalhamento dos raios - X pelo cristal, consideraremos este cristal constituído de planos (hkl) empilhados, caracterizados por uma distância d_{hkl} , e com uma orientação, relativa ao feixe de raios - X incidente, expressa pelo ângulo arbitrário, θ (FIGURA 31).

Figura 31: Espalhamento dos raios - X em uma dada família de planos [3].

Parte da radiação incidente é espalhada no primeiro plano, mas a restante penetra na estrutura e será espalhada nos planos sucessivos. Para que as ondas espalhadas pelos dois primeiros planos sofram interferência construtiva, é necessário que a diferença de caminho entre raios incidentes e espalhados seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda, λ , da radiação monocromática incidente. Portanto da FIGURA 31 se conclui que:

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

Esta equação é denominada lei de Bragg, sendo definida em termos da distância interplanar (d_{hkl}) da rede, e de um ângulo arbitrário (θ) que é o complemento do ângulo de incidência (i) [1 - 3].

5.5.2 - Difractometria dos raios - X (Método do pó) dos compostos:

A análise dos difratogramas dos raios - X dos compostos sugere a presença de duas séries isomórficas. A primeira série corresponde aos compostos do La(III) - Pr(III), a segunda série correspondendo aos compostos do Nd(III) - Yb(III) e Y(III), com o composto de Lu(III) se encontrando separado das duas séries já citadas. As FIGURAS 32 - 37 mostram os difratogramas dos compostos. As TABELAS 15 - 17, fornecem as distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas (I/I_0).

Figura 32: Difrátogramas dos compostos de La(III), Ce(III) e Pr(III).

Figura 33: Difrátogramas dos compostos de Sm(III) e Eu(III).

Figura 34: Difratoigramas dos compostos de Nd(III), Gd(III) e Tb(III).

Figura 35: Difrátogramas dos compostos de Dy(III), Ho(III) e Er(III).

Figura 36: Difratoigramas dos compostos de Tm(III) Yb(III) e Y(III).

Figura 37: Difratoograma do composto de Lu(III).

Tabela 15 - Resultados obtidos dos difratogramas de raios - X dos compostos de La(III), Ce(III) e Pr(III).

La(III)		Ce(III)		Pr(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
25	12,1	16	12,0	16	12,0
57	10,8	59	10,7	57	10,7
48	9,82	45	9,78	37	9,78
100	8,95	100	8,91	100	8,91
31	7,65	22	7,61	21	7,65
69	7,14	54	7,11	51	7,11
25	6,75	20	6,72	20	6,72
24	6,38	14	6,34	14	6,34
31	5,48	23	5,46	26	5,47
23	5,36	15	5,35	17	5,35
61	4,96	48	4,95	47	4,95
28	4,83	17	4,83	19	4,83
28	4,74	16	4,72	18	4,736
47	4,54	29	4,51	28	4,51
35	4,33	14	4,40	15	4,40
93	4,17	65	4,15	62	4,15
66	3,98	46	3,97	50	3,97
57	3,84	30	3,82	36	3,82

Tabela 16 - Resultados obtidos dos difratogramas de raios - X dos compostos de Nd(III) ao Yb(III) e Y(III).

Nd(III)		Sm(III)		Eu(III)		Gd(III)		Tb(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
-	-	15	14,1	17	13,8	17	13,8	24	13,9
-	-	30	10,4	89	10,6	100	10,5	100	10,5
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
100	9,52	100	9,31	100	9,24	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	58	9,15	80	9,17
14	6,84	36	6,95	35	6,91	24	6,87	96	6,89
44	5,27	23	5,30	29	5,26	36	5,24	40	5,24
29	4,76	12	4,82	16	4,82	18	4,77	21	4,78
42	4,28	13	4,20	16	4,20	28	4,28	37	4,28
26	3,83	61	3,84	74	3,85	43	3,82	71	3,82
24	3,68	30	3,68	42	3,66	30	3,65	42	3,65
38	3,55	18	3,60	22	3,59	25	3,58	33	3,58
24	3,41	36	3,44	55	3,44	39	3,42	55	3,43
39	3,33	10	3,32	26	3,38	21	3,35	29	3,35
19	3,22	20	3,25	35	3,24	22	3,23	34	3,23
64	3,04	24	3,05	25	3,04	22	3,02	32	3,02
29	2,72	15	2,74	21	2,73	19	2,73	27	2,73
16	2,63	14	2,63	17	2,63	19	2,61	-	-
18	2,60	14	2,60	19	2,60	17	2,58	24	2,59
23	2,17	12	2,17	10	2,18	-	-	20	2,16
16	2,02	10	2,01	13	2,01	-	-	18	2,00

Tabela 16 - continuação.

Dy(III)		Ho(III)		Er(III)		Tm(III)		Yb(III)		Y(III)	
I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)
14	13,9	14	14,0	21	13,9	-	-	22	13,8	27	13,7
100	10,5	100	10,6	92	10,5	100	10,3	83	10,5	100	10,4
--	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	9,19	50	9,21	100	9,17	60	9,17	100	9,17	-	-
19	6,88	19	6,90	33	6,89	13	6,90	34	6,89	30	6,84
36	5,24	37	5,25	27	5,24	11	5,25	30	5,24	58	5,22
17	4,77	15	4,78	17	4,77	24	4,73	18	4,78	18	4,75
25	4,28	23	4,29	30	4,28	24	4,31	37	4,28	21	4,08
39	3,82	41	3,83	53	3,83	40	3,82	74	3,82	92	3,82
28	3,64	28	3,65	31	3,64	33	3,63	41	3,64	50	3,63
23	3,58	22	3,58	29	3,58	36	3,59	34	3,58	32	3,57
39	3,43	36	3,43	37	3,43	30	3,42	54	3,43	52	3,42
20	3,35	17	3,35	25	3,35	30	3,34	33	3,35	30	3,34
22	3,22	21	3,22	26	3,22	21	3,23	35	3,22	32	3,21
21	3,02	18	3,02	23	3,01	-	-	27	3,02	28	3,01
18	2,73	16	2,73	19	2,72	20	2,71	25	2,72	23	2,71
19	2,61	17	2,61	17	2,63	20	2,62	20	2,63	20	2,62
-	-	12	2,58	18	2,59	21	2,59	28	2,59	23	2,59
13	2,16	12	2,16	15	2,16	-	-	22	2,16	-	-
-	-	9	2,00	14	2,00	17	2,00	17	2,02	15	2,00

Tabela 17 - Resultados obtidos do difratograma de raios - X dos composto de Lu(III).

Lu(III)	
I/I ₀	d (Å)
6	12,6
100	10,1
44	9,11
9	8,50
34	8,11
39	7,85
21	7,29
31	6,61
26	6,26
16	5,92
9	5,64
17	5,10
14	5,00
12	4,88
18	4,70
47	4,44
14	4,29
22	4,17

5.5.3 - Difractogramas dos raios - X (método do monocristal) dos compostos de La(III) e Sm(III).

Os estudos da difração dos raios - X pelo método do monocristal dos compostos de La(III) e Sm(III), confirmaram todas as análises feitas pelas medidas de condutância eletrolítica, espectros de absorção na região do infravermelho, espectros de absorção na região do visível do composto de Nd(III) e espectros de emissão na região do visível do composto de Eu(III). Os cristais destes compostos foram obtidos em solução de nitrometano e apresentaram coloração amarelada.

O estudo da difração dos raios - X mostrou que a microssimetria em torno dos íons metálicos é de um prisma trigonal triencapuzado distorcido, gerando o grupo de ponto D_{3h} (FIGURAS 39 e 41). A distorção pode ser comprovada nos dois compostos de La(III) e Sm(III) através dos ângulos entre estes íons metálicos e os oxigênios que formam os capuzes. As TABELAS 19 e 23 mostram que os ângulos são diferentes de 120° , o que comprova o decréscimo da simetria ideal (D_{3h}). Em ambos os compostos os ânions picratos se ligam ao íon metálico de maneira bidentada, através do oxigênio fenólico e através de um dos oxigênios do grupo o-NO₂ do anel aromático (FIGURAS 38 e 40), sendo que tal comportamento também foi observado em compostos de picratos de Ln(III) com os ligantes trans-1,4-ditiano-1,4-dioxido [4], tetrametilenossulfóxido [5] e hexametilfosforamida [6]. Esta forma de coordenação do ânion picrato nestes compostos difere em comportamento quando se analisa a coordenação deste ânion nos sais de picratos de Ln(III) hidratados [7, 8], onde nestes sais um picrato se coordena através do oxigênio fenólico e do oxigênio do grupo o-NO₂, o segundo através do oxigênio fenólico e o terceiro ficando fora da primeira esfera de coordenação.

O estudo da difração dos raios - X também mostrou a natureza anidra dos compostos de La(III) e Sm(III) entrando em acordo com as medidas da microanálise de C, H e N e termoanálise, enquanto que nos sais as moléculas de água participam de uma intrincada rede formada por pontes de hidrogênio. As TABELAS 18 e 22 mostram os parâmetros cristalinos dos compostos de Sm(III) e La(III). Os cálculos foram efetuados em um computador VAX com os programas SHELX76 [9], SHELXS86 [10] e ORTEP [11].

As distâncias entre os íons metálicos e os oxigênios ligados a eles são menores que 3 Å (TABELAS 19 e 21), com os oxigênios dos grupos o-NO₂, que formam os capuzes, apresentando as maiores distâncias. Em ambos os compostos as DMA apresentam coordenação ao íon metálico através do oxigênio carbonílico.

No composto de Sm(III) (FIGURA 39), os átomos O(111), O(211) e O(311) formam os capuzes, e os átomos O(5), O(6) e O(31) formam uma das bases do prisma, enquanto que os átomos O(4), O(11) e O(21) formam a outra base [12]. No composto de La(III) (FIGURA 41), os capuzes são formados pelos átomos O(121), O(211) e O(311), enquanto que as bases do prisma são formados pelos átomos O(5), O(21) e O(31) e pelos átomos O(6), O(11) e O(4).

Nos dois compostos foi observado que os grupos nitros tendem a se posicionar de maneira coplanar em relação ao anel benzênico (TABELAS 21 e 25), sugerindo uma menor ação estérica dos demais ligantes sobre estes grupos. No composto de lantânio o grupo nitro formado pelos átomos N(11), O(111) e O(112) ficou praticamente perpendicular ao plano do anel mostrando a influência estérica do ligante DMA próximo a ele.

Figura 38: Visão em perspectiva e denominação dos átomos do composto de $\text{Sm}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DMA}$.

Figura 39: Microsimetria em torno do íon $\text{Sm}(\text{III})$.

Tabela 18: Parâmetros cristalinos do composto Sm(III).

Fórmula	C ₃₀ H ₃₃ Sm N ₁₂ O ₂₄
Massa Molecular	1.096,57
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ / n
Constantes da cela	
a (Å)	10,603 (1)
b (Å)	18,897 (2)
c (Å)	21,458 (5)
β (°)	99,15 (3)
Volume, V (Å ³)	4.292 (1)
Moléculas por cela, Z	4
Densidade (calculada), D _c (g.cm ⁻³)	1,70
Radiação, λ (Mo K α) (Å)	0,71073
Tamanho do cristal, mm	0,50 x 0,40 x 0,20
T (K)	293
Técnica de scan	$\omega/2\theta$
Faixa de θ de aquisição (°)	0 - 23
Número de reflexões medidas	5.491
Número de reflexões únicas	5.324
Número de reflexões acima de 3 σ (I)	4.199
$R = \Sigma (F_o - F_c) / \Sigma F_o $	0,043
$wR = [\Sigma w (F_o - F_c)^2 / \Sigma w (F_o)]^{1/2}$	0,044
h min, h máx; k min, k máx; l min, l máx	-11, 11; 0, 20; 0, 23
Máx, Min residual ρ (e Å ³)	0,51 - -0,63

Tabela 19 - Distâncias e ângulos (Å, °) em torno do íon Sm(III).

Sm	O(11)	2,344(5)
Sm	O(111)	2,736(7)
Sm	O(21)	2,339(5)
Sm	O(211)	2,767(6)
Sm	O(31)	2,349(5)
Sm	O(311)	2,657(6)
Sm	O(4)	2,299(5)
Sm	O(5)	2,332(5)
Sm	O(6)	2,351(6)

O(11)	Sm	O(111)	62,2(2)
O(11)	Sm	O(21)	82,2(2)
O(11)	Sm	O(211)	70,2(2)
O(11)	Sm	O(31)	137,9(2)
O(11)	Sm	O(311)	141,5(2)
O(11)	Sm	O(4)	80,8(2)
O(11)	Sm	O(5)	79,8(2)
O(11)	Sm	O(6)	132,2(2)
O(111)	Sm	O(21)	138,5(2)
O(111)	Sm	O(211)	118,0(2)
O(111)	Sm	O(31)	141,3(2)
O(111)	Sm	O(311)	125,1(2)
O(111)	Sm	O(4)	72,4(2)
O(111)	Sm	O(5)	67,9(2)
O(111)	Sm	O(6)	69,9(2)
O(21)	Sm	O(211)	62,2(2)
O(21)	Sm	O(31)	79,6(2)
O(21)	Sm	O(311)	71,0(2)
O(21)	Sm	O(4)	81,9(2)
O(21)	Sm	O(5)	128,8(2)
O(21)	Sm	O(6)	141,0(2)
O(211)	Sm	O(31)	67,7(2)
O(211)	Sm	O(311)	116,9(2)
O(211)	Sm	O(4)	135,8(2)
O(211)	Sm	O(5)	66,6(2)
O(211)	Sm	O(6)	138,0(2)
O(31)	Sm	O(311)	64,3(2)
O(31)	Sm	O(4)	132,8(2)
O(31)	Sm	O(5)	82,6(2)
O(31)	Sm	O(6)	81,9(2)
O(311)	Sm	O(4)	68,7(2)
O(311)	Sm	O(5)	138,6(2)
O(311)	Sm	O(6)	70,1(2)
O(4)	Sm	O(5)	140,3(2)
O(4)	Sm	O(6)	86,1(2)
O(5)	Sm	O(6)	81,8(2)

Tabela 20 - Coordenadas atômicas fracionárias e fatores isotrópicos de temperaturas ($\text{\AA}^2$) com os desvios padrões em parêntesis.

Átomo	x/a	y/b	z/c	Beq
Sm	0,8086(1)	0,2358(1)	-0,0152(1)	3,09(1)
C(11)	0,6601(7)	0,1217(4)	-0,1184(4)	3,3(3)
C(12)	0,7194(7)	0,1326(4)	-0,1764(4)	3,8(3)
C(13)	0,6818(8)	0,1057(4)	-0,2341(4)	4,2(3)
C(14)	0,5739(8)	0,0624(4)	-0,2365(4)	4,3(3)
C(15)	0,5063(7)	0,0464(4)	-0,1848(4)	3,9(3)
C(16)	0,5485(7)	0,0759(4)	-0,1303(4)	3,7(3)
O(11)	0,6926(5)	0,1456(3)	-0,0670(2)	3,7(2)
N(11)	0,8339(7)	0,1766(4)	-0,1747(4)	5,0(3)
O(111)	0,8922(5)	0,1875(3)	-0,1257(3)	5,6(3)
O(112)	0,8669(7)	0,1998(4)	-0,2250(3)	8,1(3)
N(12)	0,5324(9)	0,0334(4)	-0,2966(4)	5,6(4)
O(121)	0,5895(8)	0,0471(4)	-0,3419(3)	7,7(3)
O(122)	0,4358(8)	-0,0030(4)	-0,2993(3)	7,4(3)
N(13)	0,4740(6)	0,0591(4)	-0,0761(3)	4,5(3)
O(131)	0,4246(7)	0,0012(4)	-0,0745(3)	8,0(3)
O(132)	0,4594(6)	0,1047(4)	-0,0376(3)	6,5(3)
C(21)	0,6100(7)	0,1850(4)	0,1008(3)	3,2(3)
C(22)	0,4852(7)	0,2062(4)	0,0810(4)	3,6(3)
C(23)	0,3782(7)	0,1938(4)	0,1141(4)	4,3(3)
C(24)	0,3954(8)	0,1580(4)	0,1700(4)	4,3(3)
C(25)	0,5128(8)	0,1362(4)	0,1949(4)	3,9(3)
C(26)	0,6127(7)	0,1513(4)	0,1609(4)	3,5(3)
O(21)	0,7089(4)	0,1912(3)	0,0709(2)	3,9(2)
N(21)	0,4626(7)	0,2436(3)	0,0217(3)	4,4(3)
O(211)	0,5527(5)	0,2612(3)	-0,0088(3)	5,1(2)
O(212)	0,3536(6)	0,2574(3)	0,0035(3)	6,4(3)
N(22)	0,2857(8)	0,1411(5)	0,2045(4)	6,1(4)
O(221)	0,3026(7)	0,1085(5)	0,2531(4)	8,9(4)
O(222)	0,1817(7)	0,1591(4)	0,1826(4)	9,0(4)
N(23)	0,7359(7)	0,1291(4)	0,1885(3)	4,5(3)
O(231)	0,8231(6)	0,1706(4)	0,1918(3)	6,8(3)
O(232)	0,7470(6)	0,0685(4)	0,2070(4)	7,5(3)
C(31)	0,7447(7)	0,3505(4)	0,0930(4)	4,0(3)
C(32)	0,8239(8)	0,3292(4)	0,1460(4)	4,2(3)
C(33)	0,802(1)	0,3404(5)	0,2077(4)	5,5(4)
C(34)	0,684(1)	0,3740(5)	0,2191(5)	7,0(5)
C(35)	0,597(1)	0,3961(5)	0,1726(6)	6,3(5)
C(36)	0,6319(9)	0,3844(4)	0,1131(5)	5,1(4)
O(31)	0,7681(5)	0,3414(3)	0,0378(3)	4,2(2)
N(31)	0,9419(6)	0,2927(4)	0,1359(3)	4,4(3)
O(311)	0,9542(5)	0,2600(3)	0,0876(3)	4,8(2)
O(312)	1,0264(6)	0,2959(3)	0,1784(3)	6,7(3)

Tabela 20 - (continuação).

Átomo	x/a	y/b	z/c	B_{eq}
N(32)	0,657(2)	0,3900(7)	0,2855(6)	9,8(7)
O(321)	0,560(1)	0,4215(5)	0,2950(5)	12,2(6)
O(322)	0,739(1)	0,3677(7)	0,3257(5)	12,4(6)
N(33)	0,535(1)	0,4079(5)	0,0659(6)	7,2(4)
O(331)	0,4254(8)	0,4035(5)	0,0781(5)	10,4(4)
O(332)	0,5721(8)	0,4320(5)	0,0175(5)	9,4(4)
O(4)	0,9422(5)	0,1422(3)	0,0073(3)	4,5(2)
N(4)	1,076(1)	0,0654(5)	0,0508(6)	10,5(5)
C(41)	1,045(1)	0,1088(6)	0,0146(7)	9,4(6)
C(42)	1,1535(9)	0,1264(7)	-0,0353(5)	7,6(5)
C(43)	0,965(1)	0,0520(6)	0,0994(5)	8,2(5)
C(44)	1,1958(9)	0,0236(5)	0,0603(5)	7,8(5)
O(5)	0,7207(5)	0,2987(3)	-0,1006(2)	4,1(2)
N(51)	0,5759(7)	0,3611(4)	-0,1553(3)	5,3(3)
C(51)	0,6761(9)	0,3591(5)	-0,1193(4)	4,8(4)
C(52)	0,7445(9)	0,4251(5)	-0,0993(5)	6,5(4)
C(53)	0,5117(8)	0,2917(5)	-0,1750(5)	6,1(4)
C(54)	0,5270(9)	0,4274(5)	-0,1844(5)	6,5(4)
O(6)	0,9903(5)	0,2984(3)	-0,0404(3)	5,0(2)
N(61)	1,1376(9)	0,3745(8)	-0,053(1)	19,0(1)
C(61)	1,073(1)	0,3378(7)	-0,0596(8)	9,9(7)
C(62)	1,116(1)	0,3111(7)	-0,1349(5)	9,8(6)
C(63)	1,242(1)	0,4201(6)	-0,0705(5)	8,6(5)
C(64)	1,094(1)	0,3979(8)	0,0246(6)	11,9(7)

Tabela 21 - Ângulos entre os planos formados pelos grupos nitros (-NO₂) e os planos formados pelos anéis benzênicos no composto de Sm(III).

Grupos nitros	Ângulos (°) e desvio padrões
N(11) O(111)* O(112)	161,85 ± 1,87
N(12) O(121) O(122)	2,48 ± 0,00
N(13) O(131) O(132)	35,80 ± 0,72
N(21) O(211)* O(212)	4,24 ± 5,43
N(22) O(221) O(222)	3,61 ± 6,40
N(23) O(231) O(232)	49,97 ± 0,54
N(31) O(311)* O(312)	24,00 ± 1,21
N(32) O(321) O(322)	2,75 ± 9,89
N(33) O(331) O(332)	144,16 ± 1,58

*oxigênios dos grupos o-NO₂ que se coordenam ao íon metálico, formando os capuzes.

Figura 40: Visão em perspectiva e denominação dos átomos do composto de $\text{La}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DMA}$.

Figura 41: Microsimetria em torno do íon $\text{La}(\text{III})$.

Tabela 22: Parâmetros cristalinos do composto La(III).

Fórmula	C₃₀ H₃₃ La N₁₂ O₂₄
Massa Molecular	1.084,57
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2₁ / c
Constantes da cela	
a (Å)	15,065 (3)
b (Å)	15,255 (2)
c (Å)	19,174 (5)
β (°)	99,15 (2)
Volume, V (Å³)	4.350 (3)
Moléculas por cela, Z	4
Densidade (calculada), D_c (g.cm⁻³)	1,656
Radiação, λ (Mo Kα) (Å)	0,71073
Tamanho do cristal, mm	0,50 x 0,50 x 0,40
T (K)	293
Técnica de scan	ω/2θ
Faixa de θ de aquisição (°)	0 - 27
Número de reflexões medidas	7.722
Número de reflexões únicas	7.502
Número de reflexões acima de 3σ(I)	3.740
$R = \sum (F_o - F_c) / \sum F_o$	0,0494
$wR = [\sum w (F_o - F_c)^2 / \sum w (F_o)]^{1/2}$	0,0522
h min, h máx; k min, k máx; l min, l máx	-19, 18; 0, 19; 0, 24
Máx, Min residual ρ (e Å⁻³)	0,70 - -0,53

Tabela 23 - Distâncias e ângulos (Å, °) em torno do íon La(III).

La	O11	2,427(6)
La	O121	2,700(7)
La	O21	2,481(6)
La	O211	2,732(6)
La	O31	2,430(7)
La	O311	2,740(7)
La	O4	2,413(7)
La	O5	2,447(7)
La	O6	2,416(6)

O11	La	O121	63,2(2)
O11	La	O21	139,0(2)
O11	La	O211	146,3(2)
O11	La	O31	76,6(2)
O11	La	O311	71,7(2)
O11	La	O4	84,1(2)
O11	La	O5	133,3(2)
O11	La	O6	82,3(2)
O121	La	O21	137,1(2)
O121	La	O211	122,6(2)
O121	La	O31	66,9(2)
O121	La	O311	117,1(2)
O121	La	O4	140,2(2)
O121	La	O5	70,8(2)
O121	La	O6	69,9(2)
O21	La	O211	63,0(2)
O21	La	O31	82,5(2)
O21	La	O311	67,3(2)
O21	La	O4	82,5(2)
O21	La	O5	74,5(2)
O21	La	O6	134,3(2)
O211	La	O31	137,1(2)
O211	La	O311	119,4(2)
O211	La	O4	73,2(2)
O211	La	O5	68,2(2)
O211	La	O6	71,3(2)
O31	La	O311	61,6(2)
O31	La	O4	129,3(2)
O31	La	O5	79,0(2)
O31	La	O6	136,7(2)
O311	La	O4	67,8(2)
O311	La	O5	127,3(2)
O311	La	O6	143,3(2)
O4	La	O5	140,9(2)
O4	La	O6	84,5(2)
O5	La	O6	89,3(2)

Tabela 24 - Coordenadas atômicas e fatores isotrópicos de temperaturas (Å²) com os desvios padrões em parêntesis.

Átomo	X/Å	Y/Å	Z/Å	B _{eq}
La	0,8139(1)	0,1036(1)	0,7473(1)	3,04(1)
O11	0,8888(4)	0,1315(4)	0,6464(3)	3,5(2)
C11	0,8892(5)	0,0894(5)	0,5894(5)	3,2(2)
C12	0,8814(6)	0,1335(6)	0,5230(5)	3,4(2)
C13	0,8789(5)	0,0949(7)	0,4583(5)	4,0(2)
C14	0,8842(5)	0,0039(7)	0,4572(5)	3,6(2)
C15	0,8958(5)	-0,0443(6)	0,5174(5)	3,5(2)
C16	0,8985(5)	-0,0025(6)	0,5826(5)	3,5(2)
N11	0,8734(7)	0,2295(6)	0,5262(5)	5,3(3)
O111	0,8009(7)	0,2586(6)	0,5292(6)	8,1(3)
O112	0,9394(6)	0,2712(6)	0,5293(6)	8,5(3)
N12	0,9162(5)	-0,0591(5)	0,6436(4)	4,0(2)
O121	0,9069(4)	-0,0309(4)	0,7025(3)	4,3(2)
O122	0,9434(6)	-0,1341(5)	0,6358(5)	6,8(3)
N13	0,8792(5)	-0,0406(7)	0,3896(5)	4,9(3)
O131	0,8709(7)	0,0040(6)	0,3367(4)	7,6(3)
O132	0,8852(6)	-0,1193(6)	0,3895(4)	7,0(3)
O21	0,6644(4)	0,1260(4)	0,7831(3)	4,0(2)
C21	0,6260(6)	0,1245(6)	0,8375(5)	3,8(2)
C22	0,6667(5)	0,1108(6)	0,9080(5)	3,4(2)
C23	0,6204(6)	0,1029(7)	0,9649(5)	4,1(2)
C24	0,5289(6)	0,1149(7)	0,9524(5)	4,3(3)
C25	0,4827(6)	0,1293(5)	0,8861(6)	4,0(3)
C26	0,5297(6)	0,1359(6)	0,8308(5)	4,1(2)
N21	0,7627(5)	0,0972(6)	0,9236(4)	3,9(2)
O211	0,8109(4)	0,1358(5)	0,8871(3)	4,7(2)
O212	0,7922(5)	0,0509(5)	0,9735(4)	5,8(2)
N22	0,4781(5)	0,1479(7)	0,7600(5)	5,1(3)
O221	0,5025(5)	0,2040(6)	0,7229(4)	6,2(2)
O222	0,4116(6)	0,1067(7)	0,7425(5)	9,4(3)
N23	0,4803(6)	0,1062(6)	1,0115(5)	5,4(3)
O231	0,3989(6)	0,1204(7)	1,0003(5)	8,9(3)
O232	0,5210(5)	0,0829(5)	1,0684(4)	6,0(2)
O31	0,7264(4)	0,0190(4)	0,6531(3)	4,1(2)
C31	0,6455(6)	0,0139(6)	0,6283(5)	3,5(2)
C32	0,5882(6)	0,0863(7)	0,6082(5)	4,4(3)
C33	0,4943(7)	0,080(1)	0,5851(6)	6,1(3)
C34	0,4585(7)	-0,002(1)	0,5807(7)	7,3(3)
C35	0,5076(8)	-0,0784(9)	0,5942(7)	6,7(3)
C36	0,5986(7)	-0,0675(8)	0,6151(6)	5,4(3)
N31	0,6258(6)	0,1746(6)	0,6100(4)	4,9(2)
O311	0,6967(5)	0,1911(5)	0,6471(4)	4,8(2)
O312	0,5839(6)	0,2311(7)	0,5734(5)	8,8(3)
N32	0,654(1)	-0,1479(8)	0,6294(9)	10,1(3)

Tabela 24 - (continuação).

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	Beq
O321	0,727(1)	-0,1487(8)	0,616(1)	15,2(3)
O322	0,626(1)	-0,2080(9)	0,654(1)	17,6(4)
N33	0,3606(7)	-0,010(1)	0,5582(7)	10,7(3)
O331	0,3188(7)	0,061(1)	0,5491(9)	14,8(3)
O332	0,3285(7)	-0,082(1)	0,5504(8)	15,0(3)
O4	0,8236(5)	0,2605(5)	0,7627(4)	5,3(2)
N41	0,7492(8)	0,3801(8)	0,7237(7)	8,6(3)
C41	0,817(1)	0,335(1)	0,7290(7)	7,6(3)
C42	0,8968(9)	0,3637(8)	0,6915(8)	7,2(3)
C43	0,739(1)	0,4672(8)	0,6823(9)	9,4(3)
C44	0,6761(9)	0,354(1)	0,764(1)	9,7(3)
O5	0,7846(4)	-0,0298(4)	0,8108(4)	5,2(2)
N51	0,725(1)	-0,1476(8)	0,8429(6)	9,4(3)
C51	0,781(1)	-0,103(1)	0,8335(7)	8,7(3)
C52	0,8778(8)	-0,1530(9)	0,8654(8)	7,1(3)
C53	0,6274(7)	-0,0979(9)	0,8102(7)	6,3(3)
C54	0,716(1)	-0,2350(7)	0,8753(7)	7,0(3)
O6	0,9666(4)	0,1037(5)	0,8094(3)	5,1(2)
C62	1,0292(8)	0,0655(9)	0,9356(6)	6,3(3)
C63	1,099(1)	0,1886(9)	0,7789(6)	7,2(3)
C64	1,1806(8)	0,1556(9)	0,9160(7)	7,6(3)
C61	1,0378(9)	0,119(1)	0,848(1)	9,9(3)
N61	1,0986(8)	0,1356(9)	0,8669(9)	12,8(3)

Tabela 25 - Ângulos entre os planos formados pelos grupos nitros (-NO₂) e os planos formados pelos anéis benzênicos no composto de La(III).

Grupos nitros	Ângulos (°) e desvio padrões
N(11) O(111) O(112)	85,00 ± 0,50
N(12) O(121)* O(122)	15,23 ± 0,69
N(13) O(131) O(132)	0,43 ± 0,00
N(21) O(211)* O(212)	30,83 ± 0,49
N(22) O(221) O(222)	47,92 ± 0,49
N(23) O(231) O(232)	7,55 ± 1,63
N(31) O(311)* O(312)	23,41 ± 0,76
N(32) O(321) O(322)	35,56 ± 1,08
N(33) O(331) O(332)	3,25 ± 0,00

*oxigênios dos grupos o-NO₂ que se coordenam ao íon metálico, formando os capuzes.

5.5.4 - Referências Bibliográficas:

- 1 - AZÁROFF, L. V. and BUERGER, M. J. *The powder method in x - ray crystallography*. New York: McGraw-Hill Book Company. 1958. p.4 - 10, 181 - 200.
- 2 - BUERGER, M. J. *X - ray crystallography: An introduction to the investigation of crystals by their diffraction of monochromatic x - radiation*. seventh edition. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1966. p.29 - 47, 393 - 4, 435 - 6.
- 3 - BORGER, F. S. - *Elementos de cristalografia*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1982. p.284 -7, 347 - 81.
- 4 - AYALA, J.D.; ZINNER, L.B.; VICENTINI, G.; DEL PRA, A. and BOMBIERI, G. Synthesis, structure and properties of lanthanide (III) picrate complexes with trans-1,4-dithiane-1,4-dioxide (TDTD). *Inorg. Chim. Act.*, v.211, p.161 - 66, 1993.
- 5 - ZINNER, L.B.; AYALA, J.D.; SILVA, M.A.A., BOMBIERE, G. and DEL PRA, A. Synthesis, characterization and structure of lanthanide picrate complexes with tetramethylenesulfoxide (TMSO). *J. Chem. Cryst.*, v.24, p.445 - 50, 1994.
- 6 - SILVA, A.G.; VICENTINI, G.; AYALA, J.D.; BARBERATO, C. and CASTELLANO, E.E. Synthesis, characterization and some structures of hexamethylphosphoramide (HMPA) lanthanide picrate complexes. *An. Assoc. Bras. Quim.*, v.44, p.1 - 13, 1995.
- 7 - YONGCHI, T. and YINGQIU, L. Infrared and raman spectra of rare earth picrate hydrate. *J. Mol. Sci.* v.5, p.83 - 93, 1987.

- 8 - DELBONI, L.F.; OLIVA, G.; CASTELLANO, E.E.; ZINNER, L.B. and BRAUN, S. Synthesis and molecular structure of two crystalline forms of hydrated cerium(III) picrate. *Inorg. Chim. Acta*, v.221, p.169 - 72, 1994.
- 9 - SHELDRICK, G. M. "SHELX 76". *Program for crystal structure refinement*. University of Cambridge, 1976.
- 10 - SHELDRICK, G. M. "SHELXS 86". *Program for crystal structure determination*. University of Gottingen, 1986.
- 11 - JOHNSON, C. K. "ORTEP". Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1965.
- 12 - MELO, C. V. P.; VICENTINI, G.; CASTELLANO, E. E. and ZUKERMAN SCHPECTOR, J. Complexes between lanthanide picrates and N,N dimethylacetamide (DMA). Synthesis, characterization and structure of the samarium compound. *J. Alloys Comp.* v.225, p.350 - 3, 1995.

5.6 - Análise térmica.

5.6.1 - Introdução:

A humanidade, desde tempos longínquos, tem buscado soluções e aplicações no aquecimento de materiais, ato este que a tem fascinado e auxiliado. A arte decorativa alcançou grande desenvolvimento com a obtenção de pigmentos orgânicos e inorgânicos a partir do aquecimento de materiais [1 - 3].

Variações físicas e químicas podem ocorrer quando uma amostra é aquecida, mas é importante notar que a simples observação não é por si só suficiente e medidas físicas e químicas são necessárias para se obter o máximo de informações sobre o sistema que está sendo estudado [1 - 3].

Os princípios das medidas térmicas foram estabelecidas no início do século 20, com o desenvolvimento dos instrumentos científicos. Na segunda metade deste século, grandes avanços na instrumentação, sensores, aquisição, armazenamento e processamento de dados foram realizados. A precisão, sensibilidade e reprodutibilidade dos equipamentos modernos foi aumentada, e a faixa de temperatura de operação foi estendida junto com a qualidade do controle de temperatura [1 - 3].

Análise térmica pode ser definida como um grupo de técnicas em que uma propriedade da amostra é monitorada em função da temperatura ou tempo, em uma atmosfera específica. A monitorização pode envolver aquecimento ou resfriamento da amostra a uma razão constante [1 - 3].

No conceito global de análise térmica, é conveniente considerar os termos **métodos** e **técnicas** separadamente. O termo métodos, pode ser usado para a determinação de um único parâmetro por uma análise térmica particular, exemplo, variação de massa por termogravimetria. O termo técnicas, pode ser aplicado quando modificações específicas que ocorrem de maneira subsequente são analisadas por métodos preexistentes, por exemplo, análise sob atmosfera variável ou análise térmica simultânea [1 - 3].

Uma distinção cuidadosa precisa ser feita entre os termos **derivada** e **diferencial**. Técnicas diferenciais envolvem a medida da diferença de uma propriedade entre a amostra e o padrão, exemplo, na análise térmica diferencial (DTA) a diferença de temperatura entre o padrão e a amostra é medida. Técnicas derivadas medem ou calculam a primeira derivada matemática, em relação ao tempo ou temperatura, exemplo, a termogravimetria derivada (DTG) é a medida da velocidade de perda de massa (dm/dt) em função da temperatura [1 - 3].

Os resultados da análise térmica são muitos sensíveis às condições iniciais de análise. Isto se deve à natureza dinâmica dos processos envolvidos. O sinal gerado pelos sensores irá depender da extensão e da velocidade da reação, ou da extensão e velocidade da variação da medida da propriedade analisada. Transferência de calor por condução, convecção e por radiação em torno do aparato, e a interação da vizinhança com a amostra, afeta todas essas variações. Fatores que afetam os resultados podem ser: tipo da amostra, receptáculo, velocidade de aquecimento ou resfriamento, atmosfera, massa da amostra, granulometria e fluxo da atmosfera [1 - 3].

5.6.2 - Análise térmica (TG, DTG e DSC) dos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 3\text{DMA}$, $\text{Ln} = \text{La(III)} - \text{Lu(III)}$ e Y(III) .

As curvas TG e DTG (FIGURA 42) dos compostos, mostraram que a temperatura onde se inicia a perda de massa tende a diminuir do composto de La(III) , 108°C , ao composto de Lu(III) , 73°C . Esta perda de massa corresponde à libertação do ligante DMA (TABELA 26). O decréscimo do raio iônico, do lantânio ao lutécio, aumenta a acidez do cátion, porém o impedimento estérico entre os ligantes ao redor do íon metálico também aumenta. Esses dois fatores atuam contrariamente em relação à estabilidade térmica dos compostos. Pelos dados obtidos, relativos ao início da termodecomposição, o segundo fator é o que prevalece, uma vez que se observa uma diminuição na estabilidade térmica dos compostos quando se percorre a série lantanídica (TABELA 26).

O processo de fusão dos compostos não ficou evidenciado nas curvas DSC (FIGURA 43), sugerindo que durante a perda inicial de massa os compostos sofrem fusão, com as curvas DSC mostrando que este evento é endotérmico. O fundido é amarelo e escurece lentamente transformando-se em um resíduo negro na temperatura de 300°C , devido a formação de carbono elementar originário da degradação do ânion e do ligante.

A partir das curvas TG e DTG, não se observa o estabelecimento de patamares que indiquem a formação de intermediários estáveis até aproximadamente 330°C . Porém, baseado nos resultados apresentados por Vicentini et al. [4] e Matos et al. [5, 6], e em espectros de absorção na região do infravermelho (FIGURA 44) dos resíduos obtidos à 320°C dos compostos de Nd(III) , Gd(III) e Lu(III) foi sugerido a formação do sal anidro, $\text{Ln}(\text{pic})_3$, em torno de 260°C e a formação do oxo-picrato, LnOpic , entre 320 e 340°C .

As curvas DSC mostraram que a decomposição térmica dos picratos é um evento fortemente exotérmico (FIGURA 43), iniciando em torno de 260°C, provavelmente devido a decomposição de dois picratos. O terceiro decompõe acima de 340°C. Entre 340 - 600°C, a perda de massa é atribuída à combustão do carbono. As porcentagens de carbono (1,2%), hidrogênio (0,49%) e nitrogênio (-0,11%) do resíduo obtido a 600°C do composto de Nd(III) sugerem que o mesmo é um óxido, mas o espectro de absorção na região do infravermelho (FIGURA 45) mostra bandas fortes em 1436 - 1320 cm^{-1} devido aos modos de estiramento CO_3^{2-} , em 832 e 726 cm^{-1} devido a deformação fora do plano [9], sugerindo a presença de carbonato neste resíduo.

As curvas TG e DTG do composto de Ce(III) mostraram comportamento diferente das demais curvas, apresentando uma rápida perda de massa, com os eventos referentes à perda dos picratos ocorrendo a temperaturas menores se comparados aos outros compostos, e o intervalo de temperatura entre a perda dos dois primeiros picratos e o terceiro foi menor se comparado aos demais compostos. Esta diferença pode ser atribuída à oxidação $\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Ce(IV)}$ [7, 8] que ocorre exotermicamente em torno de 300°C (FIGURA 46). A TABELA 27 apresenta as etapas de decomposição dos compostos e a TABELA 28 mostra as variações de entalpia (ΔH) para a perda das DMA e decomposição dos picratos.

Para muitos compostos (La(III), Pr(III), Nd(III), Dy(III), Ho(III), Er(III) e Y(III)) dois picos são observados nas curvas DSC referentes à perda das DMA (FIGURA 47), ou três picos para os compostos de Yb(III) e Lu(III) (FIGURA 48) ou um pico e um ombro para os compostos de Eu(III) e Gd(III) (FIGURA 49) mostrando um intervalo de temperatura durante a perda dos ligantes (DMA) e duas temperaturas onde os eventos são máximos, sugerindo diferentes mecanismos para a perda das DMA.

Figura 42: Curvas TG e DTG dos compostos de La(III), Gd(III) e Lu(III).

Figura 43: Curvas DSC dos compostos de La(III), Gd(III) e Lu(III).

Figura 44: Espectros de absorção na região do infravermelho dos resíduos obtidos à 320 °C dos compostos de Lu(III), Gd(III) e Nd(III).

Figura 45: Espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo obtido à 600 °C do composto de Nd(III).

Figura 46: Curvas TG, DTG e DSC do composto de Ce(III).

Figura 47: Curvas DSC dos compostos de La(III) e Nd(III).

Figura 48: Curvas DSC dos compostos de Lu(III) e Yb(III).

Figura 49: Curvas DSC dos compostos de Eu(III) e Gd(III).

Tabela 26 - Temperatura inicial de perda de massa dos compostos de fórmula Ln(pic)₃.3DMA.

Composto	Temperatura (°C)
La(III)	108,3
Ce(III)	107,0
Pr(III)	104,3
Nd(III)	97,0
Sm(III)	91,0
Eu(III)	97,0
Gd(III)	97,0
Tb(III)	91,7
Dy(III)	86,3
Ho(III)	83,7
Er(III)	81,0
Tm(III)	78,3
Yb(III)	89,0
Lu(III)	73,2
Y(III)	83,7

**Tabela 27 - Etapas de decomposição dos compostos de fórmula
Ln(pic)₃.3DMA.**

Atribuição	Massa molecular	Massa (%)		Temperatura (°C)
		Teor.	Exp.	
La(pic)₃.3DMA	1084,55			
La(pic)₃	823,19	75,90	75,3	267
LaOpic	383,00	35,31	35,2	350
1/2La₂O₃	162,90	15,02	14,7	600
Ce(pic)₃.3DMA	1085,77			
Ce(pic)₃	824,41	75,93	80,0	240
CeOpic	384,21	35,39	40,6	291
CeO₂	172,12	15,85	15,5	360
Pr(pic)₃.3DMA	1086,56			
Pr(pic)₃	825,19	75,95	76,0	273
PrOpic	385,00	35,43	36,0	339
1/6Pr₆O₁₁	170,24	15,68	14,8	457
Nd(pic)₃.3DMA	1089,85			
Nd(pic)₃	828,49	76,02	76,0	252
NdOpic	388,29	35,63	35,3	320
1/2Nd₂O₃	168,20	15,43	15,2	520
Sm(pic)₃.3DMA	1096,05			
Sm(pic)₃	834,69	76,15	76,1	265
SmOpic	394,50	35,99	37,2	340
1/2Sm₂O₃	174,40	15,91	17,5	520
Eu(pic)₃.3DMA	1097,61			
Eu(pic)₃	836,25	76,19	77,4	260
EuOpic	396,05	36,08	37,2	334
1/2Eu₂O₃	175,96	16,03	17,5	520
Gd(pic)₃.3DMA	1102,85			
Gd(pic)₃	841,49	76,30	76,4	253
GdOpic	401,29	36,39	36,7	346
1/2Gd₂O₃	181,20	16,43	16,7	520
Tb(pic)₃.3DMA	1104,57			
Tb(pic)₃	843,21	76,34	78,4	270
TbOpic	403,02	36,49	36,2	400
1/4Tb₄O₇	186,92	16,92	16,9	460

Tabela 27 - (continuação).

Atribuição	Massa Molecular	Massa (%)		Temperatura (°C)
		Teor.	Exp.	
Dy(pic)₃.3DMA	1108,15			
Dy(pic)₃	846,79	76,42	77,4	265
DyOpic	406,60	36,69	36,5	337
1/2Dy₂O₃	186,50	16,83	17,1	540
Ho(pic)₃.3DMA	1110,58			
Ho(pic)₃	849,22	76,47	77,4	264
HoOpic	409,02	36,83	36,8	324
1/2Ho₂O₃	188,93	17,01	16,8	540
Er(pic)₃.3DMA	1112,85			
Er(pic)₃	851,49	76,51	77,8	264
ErOpic	411,29	36,96	37,2	327
1/2Er₂O₃	191,20	17,18	17,9	560
Tm(pic)₃.3DMA	1114,58			
Tm(pic)₃	853,22	76,55	78,3	267
TmOpic	413,03	37,06	36,7	331
1/2Tm₂O₃	192,93	17,31	17,9	560
Yb(pic)₃.3DMA	1118,65			
Yb(pic)₃	857,29	76,64	79,2	264
YbOpic	417,09	37,29	37,5	340
1/2Yb₂O₃	197,00	17,61	18,1	480
Lu(pic)₃.3DMA	1120,62			
Lu(pic)₃	859,26	76,68	77,5	270
LuOpic	419,06	37,40	37,5	337
1/2Lu₂O₃	198,97	17,76	17,6	460
Y(pic)₃.3DMA	1034,55			
Y(pic)₃	773,19	74,74	77,0	268
YOpic	332,99	32,19	31,8	353
1/2Y₂O₃	112,90	11,1	11,6	600

Tabela 28 - Variação da entalpia (ΔH) para a perda das DMA e decomposição dos picratos (KJmol^{-1}).

Composto	Perda das DMA	Perda dos dois picratos	Perda do picrato no LnOpic
La(III)	68	-2.954	-2.666
Ce(III)	69	-3.883	-3.869
Pr(III)	70	-3.045	-4.000
Nd(III)	67	-3.055	-2.882
Sm(III)	54	-3.229	-3.452
Eu(III)	67	-3.040	-3.351
Gd(III)	67	-3.020	-3.247
Tb(III)	73	-2.557	-3.073
Dy(III)	76	-3.000	-1.630
Ho(III)	72	-2.900	-2.904
Er(III)	80	-2.991	-2.572
Tm(III)	64	-3.070	-2.829
Yb(III)	65	-2.899	-3.592
Lu(III)	40	-3.022	-2.710
Y(III)	104	-3.064	-3.016

5.6.3 - Referências Bibliográficas:

- 1 - WENDLANDT, W.W. *Chemical analysis 19 - Thermal Analysis*. third edition. New York: John Wiley & Sons. 1986, 814p.
- 2 - HAINES, P. J. *Thermal methods of analysis: Principles, applications and problems*. first edition. Glasgow: Blackie Academic & Professional. 1995. p.1 - 19.
- 3 - CHARLESLEY, E. L. and WARRINGTON, S. B. *Thermal analysis - Techniques & Applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 1992. p.1 - 14.
- 4 - VICENTINI, G.; SILVA, E.M.; MATOS, J.R. and ZINNER, K. Synthesis, characterization and thermal properties of some lanthanoid picrate complexes with 4-picoline-N-oxide (4-picNO). *Thermochim. Acta*, v.195, p.39 - 44, 1992.
- 5 - MATOS, J.R.; ZINNER, L.B. and VICENTINI, G. Thermogravimetric study of lanthanide picrate complexes with dimethylsulfoxide (DMSO). *Thermochim. Acta*, v.214, p.361 - 64, 1993.
- 6 - MATOS, J.R.; VICENTINI, G. e ZINNER, L.B.: Decomposição térmica de picratos hidratados dos lantanídeos. In: XXX Congresso Brasileiro de Química & III Jornada Brasileira de Iniciação Científica em Química, 1990, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Química, 1990. nº registro 021.
- 7 - VICENTINI, G. e PRADO, J.C. N,N - Dimethylacetamide adducts of some lanthanide acetates. *Ciênc. Cult.*, v.19, p.687 - 89, 1967.

- 8 - GIOLITO, I. *Termodecomposição dos glicoheptonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III)*. São Paulo, 1987. p.23 - 4, 39, 55. Tese (Livre Docência) Instituto de Química, Universidade de São Paulo (S.P.).
- 9 - COLTHUP, N. B.; DALY, L. H. and WIBERLEY, S. E. *Introduction to infrared and raman spectroscopy*. third edition. Academic Press. 1990. p.309 - 10.

CURRICULUM VITAE

CURRICULUM VITAE

Nome: Carlos Vital Paixão de Melo

Local e data de nascimento: Rio de Janeiro (R.J.), 08 de Setembro de 1960.

Educação:

E. E. S. G. do Bairro Aparecida - Santos (S. P.) - 1979.

Universidade Estadual de Maringá - Maringá (PR) - 1988.

Bacharelado e Licenciatura em Química.

Universidade de São Paulo - São Paulo (S. P.) - 1997.

Doutorado em Química Inorgânica

Ocupação:

Bolsista do CNPq: 2/91 a 2/97

Publicações:

MEIRA DA SILVA, E.; MELO, C.V.P.; ISOLANI, P.C.; ZINNER, K. and VICENTINI, G. Luminescence of europium picrate complexes with N,N - dimethylacetamide (DMA) and with 4-picoline-N-oxide (4-picNO). *An. Assoc. Bras. Quim.* v.41 - 2 (1 - 4), p.17 - 9, 1992/3.

MELO, C.V.P.; VICENTINI, G.; CASTELLANO, E.E. and ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. Complexes between lanthanide picrates and N, N - dimethylacetamide (DMA). Synthesis, characterization and structure of the samarium compound. *J. Alloys Comp.* v.225, p.350 - 3, 1995.

MEIRA DA SILVA, E.; ARAÚJO, G.C.L.; VICENTINI, G.; ISOLANI, P. and
MELO, C.V.P. Addition compounds between lanthanide picrates and
N,N - dimethylformamide (DMF). *An. Assoc. Bras. Quim.* v.45, p.138 -
41, 1996.