UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE TRIFLUOROMETA-
NOSSULFONATOS(FS) DE LANTANÍDEOS(III) E
ÍTRIO(III) E ÓXIDO DE TIOXANO(TSO).

ADEMIR OLIVEIRA DA SILVA

Dissertação de Mestrado

Orientador:

Prof. Dr. GERALDO VICENTINI

SÃO PAULO
1984

Aos meus pais,

ALDO e MARIA FRANCISCA,

e aos meus irmãos,

pelo apoio e estímulo.

À minha esposa CORDÉLIA,
pelo carinho, compreensão,
estímulo e apoio.

Ao Prof. Dr. GERALDO VICENTINI,
pela eficiente e segura orien-
tação, pelo exemplo de humildade,
e pela confiança depositada,

- À Profa. Dra. LÊA BARBIERI ZINNER, pelas valiosas sugestões que contribuíram no desenvolvimento deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. ARIVALDO BEZERRA DO NASCIMENTO, pelo incentivo, sugestões, críticas e colaboração;
- Ao Prof. Dr. CLÓVIS PEPE, pela sua colaboração e amizade;
- Aos Professores e Funcionários do Instituto de Química da USP, especialmente aos do Bloco 8 - térreo, pela atenção, amizade e colaboração;
- Ao CNPq, pela bolsa concedida;
- Ao Laboratório de Microanálises do Instituto de Química da USP, pelas determinações das análises elementares;
- A todos os colegas do Bloco "E" do CRUSP, pelas sólidas amizades;
- Aos colegas HERMI, JIVALDO, RENATA, AUXILIADORA, EDMOND e TAMURA (TATÃ) pela contribuição e incentivo;
- À LIN CHAU LING, pelo esmero e dedicação com que datilografou esta dissertação ;
- Ao Sr. JOÃO BATISTA DE SOUZA pela obtenção dos difratogramas de raios-X,

o meu sincero agradecimento,

ABREVIATURAS UTILIZADAS

HFS		ácido trifluorometanossulfônico
an. elem.		análise elementar
conc.		concentração
coord.		coordenação
DTMSO		Ditianomonossulfóxido
I.V.		Infravermelho
MS		Metanossulfonato
NC		Número de coordenação
prep.		preparação
TSO		Óxido de tioxano
TMSO		Tetrametilenossulfóxido
TS		Tioxano
TDTD		Trans-1,4-ditiano-1,4-dióxido
FS		Trifluorometanossulfonato
U.V.		Ultravioleta
AcNO ₂		Acetonitrila
MeNO ₂		nitrometano

Í N D I C E

	Pág.
1. <u>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</u>	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	3
1.2.1. <u>Objetivo Geral</u>	3
1.2.2. <u>Objetivos Específicos</u>	3
2. <u>ASPECTOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	4
2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS LANTANÍDEOS	4
2.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS SULFÓXIDOS	9
2.2.1. <u>Propriedades Gerais</u>	9
2.2.2. Capacidade Coordenadora dos Sulfóxidos	11

2.3. ÓXIDO DE TIOXANO	13
2.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE O ÂNION TRIFLUOROMETANOSSULFONATO ...	16
2.5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE OS COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE SULFÓXIDOS CÍCLICOS E OS DIVERSOS SAIS METÁ- LICOS	18
3. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	37
3.1. MATÉRIAS PRIMAS	37
3.1.1. <u>Óxidos de Lantanídeos e Ítrio</u>	37
3.1.2. <u>Cloreto de Cério</u>	37
3.1.3. <u>Ácido trifluorometanossulfônico</u>	38
3.1.4. <u>Óxido de Tioxano (TSO)</u>	38
3.1.5. <u>Outros Reagentes</u>	38
3.2. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS	39
3.2.1. <u>Preparação dos Carbonatos Básicos</u>	39
3.2.2. <u>Preparação dos Sais Hidratados de Lantaní- deos</u>	39
3.2.3. <u>Preparação dos Compostos de Adição</u>	39
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO	41
3.3.1. <u>Processo Analítico</u>	41

3.3.1.1. Determinação Quantitativa dos Íons Lantanídicos	41
3.3.1.2. Determinação Quantitativa de Carbono e Hidrogênio	41
3.3.2. <u>Medidas de Condutância Eletrolítica</u>	41
3.3.3. <u>Testes de Solubilidade</u>	42
3.3.4. <u>Difratogramas de Raio-X pelo Método do Pó...</u>	42
3.3.5. <u>Medida do Índice de Refração</u>	43
3.3.6. <u>Espectros de Absorção na Região do Infravermelho</u>	43
3.3.7. <u>Espectros de Absorção do Neodímio na Região do Visível</u>	43
3.3.8. <u>Espectros de Emissão dos Compostos de Adição</u>	44
3.3.9. <u>Intervalos de Fusão</u>	44
4. <u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>;	45
4.1. ASPECTOS GERAIS	45
4.1.1. <u>Preparação e Características Gerais dos Compostos de Adição</u>	45
4.1.2. <u>Dados Analíticos e Estequiometria Sugerida</u>	46
4.1.3. <u>Intervalos de Fusão dos Compostos de Adição..</u>	48
4.1.4. <u>Solubilidade</u>	48

4. 4.2. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X	51
4.3. MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA	56
4.4. ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	58
4.4.1. <u>Considerações sobre o Ânion Trifluorometanossulfonato</u>	58
4.4.2. <u>Espectros na Região do Infravermelho dos Compostos Obtidos</u>	60
4.5. ESPECTROS ELETRÔNICOS NA REGIÃO DO VISÍVEL	64
4.5.1. <u>Considerações Gerais</u>	64
4.5.2. <u>Espectros de Absorção na Região do Visível do Composto de Neodímio</u>	70
4.6. ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA	77
4.6.1. <u>Introdução</u>	77
4.6.2. <u>Espectro de Emissão do Composto de Fórmula $\text{Eu}(\text{FS})_3 \cdot 7,5\text{TSO}$</u>	78
<u>RESUMO</u>	82
<u>ABSTRACT</u>	84
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	86

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

O estudo dos compostos lantanídicos na Universidade de São Paulo teve início na década de 60 e nos anos subsequentes um avanço no estudo teórico e a aplicação destes tem sido satisfatória. Em 1965, Moeller e colaboradores /69/ publicaram uma revisão completa deste assunto.

Com a preparação e caracterização dos compostos de terras raras houve um melhor entendimento das propriedades espectrais dos elementos lantanídicos e ítrio, bem como um melhor esclarecimento dos tipos de interações e estruturas das espécies sintetizadas. Devido ao fato dos íons lantanídicos terem tendência de se coordenar com elementos fortemente eletronegativos, as espécies mais frequentes que atuam como li-

gantes são neutras e portadoras de átomos como oxigênio, nitrogênio ou enxofre, dependendo da "dureza" e/ou "moleza" das espécies que interagem para formar os compostos. Dando destaque aos ligantes contendo oxigênio como átomo doador, podemos citar os grupos carboxila, carbonila (nas cetonas e amidas), fosfinóxido, arsinóxido, sulfóxido, aminóxido e outros.

Nessas últimas duas décadas as propriedades dos compostos com ligantes sulfóxido têm merecido atenção muito especial por parte dos diferentes estudiosos /25, 42, 92, 94, 1, 18/, dentre eles Cotton & Francis /25/ com o dimetil-sulfóxido (DMSO).

Numa revisão feita no período de 1961-1966, Johnson & Sharp /46/ trataram da síntese e estudos físico-químicos dos sulfóxidos.

Em 1968, Gopalakrishnan & Patel /42/ fizeram ampla revisão sobre os compostos de coordenação de sulfóxidos com elementos de transição "d", lantanídeos e actinídeos, discutindo as propriedades estruturais e físico-químicas dos compostos.

Castro e Silva, Chiericato Jr., Osório, Vieira e Umeda /21, 40, 23, 79, 125, 108/, em suas teses de doutorado, apresentaram revisões sobre compostos contendo ligantes sulfóxidos.

O presente trabalho tem como finalidade dar continuidade aos estudos desenvolvidos com respeito ao ligante ôxido de tioxano.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Dar continuidade ao estudo sistemático dos compostos de adição com sais de terras raras.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Preparar os sais de trifluorometanossulfonatos (FS) de lantanídeos (III) e ítrio (III).

- Preparar os compostos de adição entre trifluorometanossulfonato de lantanídeos (III) e ítrio (III) e o óxido de tioxano (TSO).

- Esclarecer o comportamento do íon FS, se o mesmo está ou não coordenado.

- Esclarecer o sítio de coordenação do óxido de tioxano (TSO), que poderá se coordenar tanto através do oxigênio etérico como pelo oxigênio do grupo sulfóxido, dependendo da "moleza" ou "dureza" das espécies que interagem para formar a ligação.

- Tentar caracterizar os compostos quanto à simetria, estrutura e isomorfismo em toda série.

2. ASPECTOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS LANTANÍDEOS

Os lantanídeos, também chamados de terras raras, compõem uma série de 14 elementos, que começa no lantânio ($Z = 57$) ao lutécio ($Z = 71$). Formam cátions trivalentes, embora outros estados de oxidação possam existir e são comercializados na forma de óxidos, sais hidratados, cloretos, etc..

Eles possuem a camada de valência 4f incompleta, a qual é preenchida gradativamente no sentido do La ($4f^0$) ao Lu ($4f^{14}$), como mostra a Tabela 1. A Figura 1 mostra qualitativamente a variação das energias dos orbitais em função do número atômico. Até $Z = 57$, a energia do orbital 5d é menor do que a do 4f. No entanto, a partir do número atômico igual a 58 a energia de 4f cai bruscamente e a ordem de ocupação ficará com a seguinte disposição: $[\text{Xe}]4f^n 5d^{0 \text{ ou } 1} 6s^2$ ($n = 2$ a 14).

58(Ce),	Xe	4f ²	5d ⁰	6s ²
59(Pr),	Xe	4f ³	5d ⁰	6s ²
60(Nd),	Xe	4f ⁴	5d ⁰	6s ²
61(Pm),	Xe	4f ⁵	5d ⁰	6s ²
62(Sm),	Xe	4f ⁶	5d ⁰	6s ²
63(Eu),	Xe	4f ⁷	5d ⁰	6s ²
64(Gd),	Xe	4f ⁷	5d ¹	6s ²
65(Tb),	Xe	4f ⁹	5d ⁰	6s ²
66(Dy),	Xe	4f ¹⁰	5d ⁰	6s ²
67(Ho),	Xe	4f ¹¹	5d ⁰	6s ²
68(Er),	Xe	4f ¹²	5d ⁰	6s ²
69(Tm),	Xe	4f ¹³	5d ⁰	6s ²
70(Yb),	Xe	4f ¹⁴	5d ⁰	6s ²
71(Lu),	Xe	4f ¹⁴	5d ¹	6s ²

Tabela 1 - Configuração eletrônica dos
elementos lantanídicos

Figura 1 - Variações das espécies dos orbitais em função do número atômico.

Embora havendo um aumento no tamanho dos íons (3+) destes elementos, verificamos um decréscimo no raio atômico a partir do lantânio até o lutécio, o qual é conhecido como "contração lantanídica" e ocorre como consequência direta da blindagem dos elétrons $5s^2 5p^6$ nos elétrons $4f^n$, tornando-os quimicamente com baixa atividade /47/ que é um dos aspectos mais próprios dos lantanídeos.

Conquanto esta diminuição do tamanho dos átomos seja um fato próprio desta família de elementos, considerando-os na forma de íons trivalentes, não ocorre na literatura uma relação entre os raios iônicos e o número de coordenação, porque existem muitos casos de isomorfismo em toda série.

Estes elementos apresentam um pequeno desdobramento no campo cristalino, que é também explicado como decorrência da blindagem $5s^2 5p^6$, pois nos complexos que envolvem metais de transição "d" o desdobramento é maior /127/.

Uma outra diferença notável entre os lantanídeos e os metais de transição "d", a qual está relacionada também à simetria dos orbitais "f", diz respeito à estrutura dos complexos. Ao contrário, os elementos d apresentam números de coordenação que podem ser explicados pelas ligações direcionais dos orbitais "d". Nos elementos "f" isto não ocorre.

Com referência às características espectroscópicas, os íons La (III) e Lu (III) não apresentam bandas de absorção. Isto é devido aos seus níveis e orbitais estarem preenchidos, além da ausência de elétrons desemparelhados. Os demais íons lantanídicos apresentam bandas de absorção em regiões diferentes.

As transições que se processam dentro da configuração $4f^n$ são do tipo eletrônicas (proibidas pela regra de Laporte), resultando em desdobramentos fracos ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) e decorrentes do fato de que os elétrons $4f^n$ encontram-se blindados por $5s^2 5p^6$, situados em níveis mais externos /27/. Devido a este fato, os elétrons $4f^n$ interagem fracamente com o campo cristalino.

A disposição e formas geométricas dos orbitais "f" são oriundas de combinações lineares das funções harmônicas esféricas /66, 76/, com exceção do orbital f_z , por não possuir parte imaginária em sua função.

Os compostos de coordenação dos íons lantanídicos comportam-se de maneira variada frente aos ligantes, com formação de diferentes números de coordenação, de 6 a 10, chegando a 12 ou até mesmo 14 (que é um caso raro), quando se tratam de ligantes bi ou tridentados /101/, enquanto que nos elementos "d" o número de coordenação fica em torno de 4, 5 ou 6. Estes números de coordenação elevados dos elementos de transição "f" são em função de seu grande raio iônico, como também da natureza do ligante. Por conseguinte, a variação é devido à natureza da ligação entre o metal e o ligante e também o ânion.

2.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS SULFÓXIDOS

2.2.1. Propriedades Gerais

Baseado no princípio HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) de Pearson/81/, o oxigênio, por ter alta eletro-negatividade, é uma base dura, enquanto o enxofre, de menor eletronegatividade, é considerado base mole; ambos, porém, são nucleofílos e suas preferências coordenativas dependem da moleza ou dureza do metal. Devido ao grupo S-O, os sulfóxidos possuem altas constantes dielétricas e momento dipolar relativamente altos /92/.

Dos sulfóxidos, o mais estudado foi o DMSO por causa das suas propriedades coordenantes, farmacológicas, fácil preparação e por ser um solvente dipolar aprótico.

Schlaffer e colaboradores /94/ estudaram o DMSO como solvente. Outros estudiosos fizeram um estudo físico-químico deste composto /25, 1, 37, 65/.

Os sulfóxidos podem formar ponte de hidrogênio com doadores protônicos, tais como álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis /18/ e água /29/.

A natureza da ligação enxofre-oxigênio nos sulfóxidos tem sido muito discutida. A dificuldade na atribuição do caráter da ligação S=O do grupamento funcional sulfóxido pode ser representada como híbrido de ressonância entre as estruturas (Figura 2).

Existe controvérsia sobre a decisão de quais as estruturas que vão contribuir melhor, com maior percentual, para o híbrido de ressonância ou até mesmo se são válidas.

Arndt & Eistert/6/, no estudo das moléculas de sulfóxidos, mencionaram que para o átomo de enxofre tomar o estado de valência da forma "b" era preciso maior energia do que a desestabilização do argônio (gás inerte). Entretanto, Phillips e colaboradores /85/ tiveram ponto de vista oposto, preferindo a estrutura "b".

Barnard e colaboradores /7/ e depois Price /87/ consideraram a ligação semipolar como uma melhor representação para os sulfóxidos, sem excluir a possibilidade de uma contribuição π na ligação. Price também comentou que os comprimentos das ligações seriam menores que as ligações simples, isto podendo ser interpretado tanto como resultado de uma ligação $p_{\pi} - d_{\pi}$ como também devido à contribuição iônica.

Moffit /70/ descreveu, de maneira quantitativa, em termos da Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM), a ligação S-O, tendo concluído que a ligação dupla "b" era a melhor representação, sem descartar a importância dos orbitais 3d do enxofre. Cilento /24/, em 1960, em seu resumo deste assunto, concordou com esta descrição.

Vieira /125/, em sua tese de doutoramento, deu um parecer que a que realmente melhor representa a ligação S-O nos sulfóxidos é a semipolar com certo grau de ligação π . Nos meios científicos esta é a de maior aceitação.

2.2.2. Capacidade Coordenadora dos Sulfóxidos

As duas possibilidades de coordenação dos sulfóxidos foram esquematizadas da seguinte maneira (Figura 3);

onde R = radical arila ou alquila e M = íon metálico,

Vários autores /25, 32, 39/ consideram, então, os efeitos possíveis que ocorreriam caso a coordenação se processasse por meio do oxigênio (II) ou enxofre (I). Caso a coordenação ocorra pelo oxigênio, deve-se considerar a existência de dois efeitos que agem em sentidos opostos:

- o primeiro, resultante da associação entre os osciladores S-O e M-O, que provoca um aumento na frequência de estiramento do grupo S-O, em relação ao ligante livre.

- o segundo, um decréscimo da ordem de ligação $d_{\pi} - p_{\pi}$ enxofre-oxigênio, ocasionando um decréscimo na frequência de estiramento do grupo S-O /39/.

Se a coordenação ocorre por intermédio do enxofre (I) haverá um aumento do poder retroadorador $d_{\pi} - p_{\pi}$, que proporciona um aumento na ordem de ligação enxofre-oxigênio e, conseqüentemente, um aumento na frequência de estiramento ν_{S-O} do grupo sulfóxido.

Nos vários trabalhos relativos aos compostos de coordenação com ligantes sulfóxidos, observa-se que os íons metálicos podem se coordenar através do oxigênio /21, 3, 8, 73, 91, 111, 112, 113, 114, 115, 128, 129/ ou do enxofre /42, 12, 16, 34/, havendo também a possibilidade de coordenação mista, isto é, as moléculas se coordenam ao íon metálico por meio dos átomos de enxofre e oxigênio do grupo S-O, onde os mesmos são favorecidos por impedimento estérico /13, 42/.

2.3. ÓXIDO DE TIOXANO

O óxido de tioxano (TSO) é um composto cíclico, com anel de seis membros contendo dois heteroátomos em posições opostas, o qual é obtido a partir do tioxano (TS) por oxidação com peróxido de hidrogênio em meio de acetona ou 2-propanol /26/. O TSO é um composto cristalino de ponto de fusão 40-43°C e ebulição 125-127°C a 12 mmHg. Tem fórmula geral $C_4H_8O_2S$ e pode ser representado por /29/:

Figura 4

Estudos conformacionais evidenciaram que o TSO tem um equilíbrio entre os isômeros, como indicado na Figura 5, com predominância de "b", conforme sugestão dos autores /38, 103/, mediante análises comparativa dos espectros de R.M.N. ^{13}C do TSO e seu derivado tetradeuterado e complementado por cálculos de energia livre.

Figura 5

Todas as frequências do TSO foram atribuídas por Hase & Kawano /44/ nos espectros de infravermelho e Raman. Eles usaram como referência, dentre outros, o trabalho de Ellestad e colaboradores /30/. Das trinta e nove bandas atribuídas (Tabela 2), é interessante citar as bandas ν_{12} , ν_{19} e ν_{18} , que são respectivamente as vibrações de estiramento (ν_{S-O}), "wagging" (ω_{S-O}) e "rocking" (ρ_{S-O}) do grupo S=O. Estas, como também as frequências ν_{15} e ν_{32} , que se referem aos estiramentos simétricos e assimétricos do C-O-C, são de grande importância nos estudos das interações do TSO com o íon metálico dos compostos de adição.

Tabela 2 - Frequências fundamentais do TSO (cm^{-1})

A'		TSO*	TS**	A''		TSO*	TS**
ν_1	νCH_2	2976	2966	ν_{22}	νCH_2	2976	2966
ν_2	νCH_2	2958	2953	ν_{23}	νCH_2	2958	2953
ν_3	νCH_2	2919	2923	ν_{24}	νCH_2	2919	2923
ν_4	νCH_2	2863	2864	ν_{25}	νCH_2	2863	2864
ν_5	νCH_2	1462	1460	ν_{26}	νCH_2	1449	1444
ν_6	δCH_2	1418	1424	ν_{27}	δCH_2	1404	1410
ν_7	ωCH_2	1384	1385	ν_{28}	ωCH_2	1352	1355
ν_8	ωCH_2	1322	1319	ν_{29}	ωCH_2	1288	1286
ν_9	τCH_2	1277	1269	ν_{30}	τCH_2	1213	1212
ν_{10}	τCH_2	1195	1200	ν_{31}	τCH_2	1159	1169
ν_{11}	$\nu\text{C}-\text{C}$	1062	1047	ν_{32}	$\nu\text{C}-\text{O}$	1098	1113
ν_{12}	$\nu\text{S}=\text{O}$	1019	—	ν_{33}	ρCH_2	991	1005
ν_{13}	ρCH_2	987	1009	ν_{34}	$\nu\text{C}-\text{C}$	942	951
ν_{14}	ρCH_2	961	969	ν_{35}	ρCH_2	δ_{CO} 800	806
ν_{15}	$\nu\text{C}-\text{O}$	827	830	ν_{36}	$\nu\text{C}-\text{S}$	700	691
ν_{16}	$\nu\text{C}-\text{S}$	632	666	ν_{37}	δring	458	430
ν_{17}	δring	571	552	ν_{38}	$\rho\text{S}=\text{O}$	345	—
ν_{18}	δring	450	397	ν_{39}	δring	209	252
ν_{19}	$\omega\text{S}=\text{O}$	394	—				
ν_{20}	δring	278	341				
ν_{21}	δring	167	206				

* Referência /44/

** Referência /30/

2.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE O ÂNION TRIFLUOROMETANOS-SULFONATO

O íon trifluorometanossulfonato livre pertence ao grupo pontual C_{3v} , apresentando duas vibrações ativas no Raman e duas no infravermelho /95/. Esquematizando-se estas vibrações, tem-se:

TIPO	FUNDAMENTAIS*	ATIVIDADE	
		RAMAN	INFRAVERMELHO
A_1	3	a	a
E	3	a	a

* para o caso de ZYX_3 (referente ao grupo SO_3)

As moléculas deste tipo (ZYX_3) apresentam um número total de vibrações, $3N - 6 = 9$ vibrações, sendo quatro estiramentos e cinco deformações, as quais estão representados na Tabela 3.

As primeiras informações sobre o trifluorometanossulfonatos de lantanídeos e ligantes orgânicos são patentes Americanas /104, 105/ onde são descritas preparações destes compostos.

Tabela 3. Vibrações do íon trifluorometanossulfonato

TIPO				Nº DE ONDA (cm ⁻¹)	INTENSIDADE
ESTIRAMENTOS	ν_4	E		1270-1265	larga e intensa
	ν_1	A ₁	C-S	1038-1035	fraca e fina
	ν_2	A ₁		780- 775	fraca e fina
DEFORMAÇÕES	ν_5	E (bending)	SO ₃	530- 528	média
	ν_6	E (rocking)	SO ₃	325- 350	média
	ν_3	A ₁	SO ₃	640- 638	fraca

Tabela 3

2.5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE OS COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE SULFÓXIDO CÍCLICOS E OS DIVERSOS SAIS METÁLICOS

Foi feito um resumo dos artigos encontrados na literatura sobre compostos de adição entre sulfóxidos cíclicos e os diversos sais de íons metálicos, na forma das Tabelas 4, 5, 6 e 7. Estas estão em ordem cronológica, considerando os vários sulfóxidos cíclicos, e foram subdivididas em "A", "B" e "C", de acordo com o íon metálico do tipo f, tipo d e representativo, respectivamente.

A maioria destes trabalhos são direcionados à síntese e caracterização dos compostos, havendo também um grande interesse em determinações das estruturas, simetria ou grupo pontual. Há também grande número de trabalhos com determinações do sítio de simetria dos sulfóxidos ao metal central, o qual quase sempre ocorre através do átomo de oxigênio do grupo sulfóxido. Entretanto, existe também interesse nas interações dos solventes com compostos de adição.

De um modo geral, os trabalhos publicados usaram técnicas espectroscópicas, tais como: infravermelho, Raman, R.M.N., fluorescência, E.P.R., etc, dependendo do objetivo do trabalho.

Nos complexos entre os íons metálicos do tipo "f", como os lantanídicos e os sulfóxidos cíclicos, estes têm um comportamento variado diante dos diferentes ânions. A atribuição da geometria e simetria a estes compostos apresentam dificuldades. Em vista disto, a maioria dos estudiosos têm recorrido à

espectroscopia de absorção do Nd^{3+} , as quais permitem uma melhor atribuição da simetria desde que seja uma série isomorfa. Nota-se que em alguns trabalhos foram usadas técnicas cristalográficas de raio-X, as quais permitem concluir diretamente a estrutura dos compostos.

Tabela 4.A. - Complexos de TMSO com elementos de transição tipo f

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$M(TMSO)_x(ClO_4)_3$ $M = La-Gd \quad x = 8$ $M = Tm-Lu \quad x = 7$ $M = Tb, Er, Y \quad x = 7,5$	Prep. e an. elem. IV - coord. pelo oxigênio. Possib. de ponte. Condutância - eletrólitos 1:3	85
$x = 8$ $M = La-Lu$	TG e DTA - mudanças atribuídas à contração lantanídica.	71
$M(TMSO)_x(NO_3)_n$ $M = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er \text{ e } Yb$ $x = 4, 6 \text{ e } 7$ $n = 3 \text{ e } 6$	Prep. e an. elem. IV - coord. pelo oxigênio. Espectro absorção Nd^{3+} e raios-X. Várias séries isomorfas. Condutância - não eletrólitos. NC = 9. NO_3^- - mono ou bidentado.	9
$n = 3$ $x = 4$ $M = La \text{ e } Ce$ $x = 3,5$ $M = Pr-Eu$ $x = 3$ $M = Gd-Lu \text{ e } Y$	Prep. e an. elem. IV - coord. pelo oxigênio. Raios-X - 5 séries + Comp. La. Condutância - não eletrólitos.	116
$M(TMSO)_xCl_3$ $x = 2 \quad M = La-Nd$ $x = 3 \quad M = Sm-Lu, Y$	Prep. e an. elem. Compostos higroscópicos. IV - coord. pelo oxigênio. Raios-X - 2 séries + Comp. La Condutância: cloretos coordenados.	117
$M(TMSO)_4(NCS)_3$ $M = Sm-Lu \text{ e } Y$	Prep. e an. elem. IV - coord. pelo oxigênio. NCS - coord. pelo nitrogênio. NC = 7. Raios-X - 2 séries isomorfas. Condutância - não eletrólitos.	128

(continuação da Tabela 4.A)

COMPOSTOS	RESUMO	REF.
$M(\text{TMSO})_x \text{I}_3$ $M = \text{La-Nd} \quad x = 8$ $M = \text{Sm-Lu e Y}$ $x = 7,5$	Prep. e an. elem. IV - coord. pelo oxigênio. Espectro emissão e absorção - baixa sim. NC = 8. Raios-X - 2 séries isomórficas. $x = 7,5$ - lig. age como ponte.	130
$M(\text{TMSO})_6^{x+}$ $M = \text{La, Yb, Nd}$ e Lu	Prep. Espectros vibracionais. Modelos $M \leftarrow O=L$ Correlação entre F_{MO} e F_{OL}	14
$\text{Th}(\text{TMSO})_x \text{X}_4$ $\text{X} = \text{Cl, Br, I, NO}_3, \text{NCS}$ $x = 2, 4, 6 \text{ e } 8$	Prep. IV - coord. pelo oxigênio. Peso molecular. Cond. TG e DTA. NC = 8 a 10 dependendo de X	4
$M(\text{TMSO})_3(\text{MS})_3$ $\text{MS} = \text{CH}_3\text{SO}_3$ $M = \text{La-Lu e Y}$	Prep. e an. elem. Compostos higroscópicos. IV - coord. pelo oxigênio. Espectros absorção e emissão. Raios-X - 6 séries isomórficas. NC = 9 - prisma trig.triencauzado. Simetria D_{3h} . Ânion age como bidentado. TG, DTA e condutância.	131

(continuação da Tabela 4.A)

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$M(TMSO)_{7,5}(FS)_3$ $M = La-Lu \text{ e } Y$ $FS = CF_3SO_3$	Prep. e an. elem. IV - coord. pelo oxigênio. Espectro absorção-emissão. NC = 8 octaedro biencapuzado. Condutância - ligante age como ponte.	132

Tabela 4.B - Complexos de TMSO com elementos de transição de tipo d

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$M(TMSO)_x X_n$ $M = Fe, Cu, Pd,$ $Pt, Co e Ni$ $x = 2, 4 \text{ ou } 6$ $n = 2, 3 \text{ ou } 4$	Prep. e an. elem. IV - coord. pelo oxigênio, exceto para Pd e Pt - Coord. pelo enxofre. Susc. magnética. Geometria e fórmulas.	37
$M = Fe, Co, Ni,$ $Zn e Cu$ $X = ClO_4 \text{ e } BF_4$ $x = 4 \text{ e } 6$ $n = 2$	Prep. IV e visível. Coord. pelo oxigênio. Raios-X - várias séries. Condutância. Investigação sobre estrutura. Distorção Jahn-Teller.	109
$M(TMSO)_6 X_2$ $M = Ni e Co$ $x = ClO_4 \text{ e } BF_4$	Espectro de reflectância - IV e visível. Série espectroquímica. Interações M-sulfóxido.	110
$M = Cr, Fe, Mn,$ $Co, Ni e Zn$	Prep. IV e Raman. Modelos estrut. e simetrias. Relação entre F_{MO} - massa do íon.	10
$WO_2(TMSO)_2 Cl_2$	Prep. IV e UV. Coord. pelo oxigênio. Grupos $O=W=O$ cis e trans.	15

(continuação da Tabela 4.B)

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$\text{Fe}(\text{TMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$	Prep. IV - Reflectância e Mössbauer Determinação de δ , ΔEq , Dq , β e Dq/β . Correlação entre δ e ΔEq .	90
$\text{Pd}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_2$	IV - $\nu_{\text{N-S}}$ e ν_{NO} . Requerimento estérico. Mudanças Cis-Trans. Pd - ligado pelo S do S=O.	89
$\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_2\text{MeC}_5\text{H}_4$ L = TMSO	Potencial de ligação (PI) Espectro de massa. Investigação sobre lig. δ e π .	35
$\text{M}(\text{TMSO})_4\text{X}_2$ M = Pt e Pd X = Cl, Br, BF_4 ClO_4	Prep. e an. elem. IV e RMN. Coord. pelo oxigênio e pelo enxofre. Configuração Cis.	88
$\text{K}[\text{Pt}(\text{TMSO})\text{Cl}_3]$ e $\text{Pt}(\text{TMSO})\text{LCl}_2$ L = Py, NH_3 , NH_2Et , pip. L = ala, TSO	Prep. Reações de isomerização. Efeito trans do TMSO.	55
	Prep. Comparações K_a para diversos ligantes.	57
$[\text{Pt}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ e $[\text{Pt}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ L = TMSO	Equilíbrio de soluções. Efeito de ligante sobre o K_a . Comparações.	61

(continuação da Tabela 4.B)

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$M(\text{TMSO})_6(\text{ClO}_4)_3$ $M = \text{Sc, Ga, In}$	Prep. e an. elem. IV oxigênio S=O coordenado. Condutância - eletrólitos 1:3. NC = 6. Raios-X - todos isomorfos.	119
$\text{Zn}(\text{TMSO})_6(\text{ClO}_4)_2$	Dopado c/ $\text{Cu}(\text{L})_6^+$ Espectro ESR. Octaedro distorcido.	77
$M \text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{L}_2 $ $\text{L} = \text{TMSO}$ $M = \text{NH}_4, \text{K, Rb}$	Prep. Lig. coord. pelo oxigênio do S=O. dois lig. coord. e um não coord. Heptacoordenado.	16
$ \text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{TMSO}) ^{+1}$	Prep. e discussão estereoquímica.	17
$\text{Pt}(\text{TMSO})\text{Cl}_3^{-1}$	Determinação do K_a e efeito trans do ligante.	56
$M(\text{TMSO})_x\text{X}_n$ $M = \text{Sb, Bi, Zn, Cd e Hg}$ $x = 1; 1,5; 2; 2,5 \text{ e } 2.$ $n = 2 \text{ e } 3$	Prep. e an. elem. IV e Raman. Raios-X. Coord. pelo oxigênio. Estruturas e simetria.	9

(continuação da Tabela 4.B)

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{TMSO})]^{n-}$	Espectros eletrônicos Mössbauer. Parâmetros cinéticos. Interações e mecanismo dissociativo.	106
	Espectros eletrônicos. Energia de intervalência. Estabilização.	107
$\text{Ru}(\text{TMSO})_4\text{X}_2$ $\text{X} = \text{Cl ou Br}$	Prep. e an. elem. IV - coord. pelo oxigênio. NC = 6. Condutância - não eletrólitos.	12
$\text{X} = \text{Cl, Br e I}$	Espectros absorção IV - coordenado pelo enxofre. Termogramas.	13
$\text{M}(\text{TMSO})_6^{n+}$ $\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe,}$ Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt e Hg $n = 0, 1 \text{ e } 2$	Prep. Espectros vibracionais. Modelos $\text{M} \leftarrow \text{O:L}$ Correlação entre F_{OL} e F_{MO} .	14
$\text{Cu}(\text{TMSO})_4\text{Cl}_4$	Prep. Raios-X e susc. magnética. Estrutura dimérica. Ponte assimétrica de Cl. ESR.	96

(continuação da Tabela 4.B)

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$ \text{Pt}(\text{TMSO})\text{I}_2 _2$	Prep. Reações de deslocamento.	54
$\text{M}(\text{TMSO})_3\text{Cl}_3$ $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}$	Prep. e an. elem. IV - ligantes coord. pelo oxigênio. Compostos não higroscópicos. Condutância - ânions coordenados. Raios-X - não isomorfos.	63
$\text{ZrO}(\text{TMSO})_2\text{X}_2$ $\text{X} = \text{BPh}_4$	Prep. e an. elem. Condutância. IV - coord. pelo oxigênio. NC = 5. BPh_4^- - ligante.	2
$\text{Pt}(\text{NH}_3, \text{L})(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})^{2+}$ $\text{L} = \text{TMSO}$	Prep. e an. elem. Determinação de K_a . Reação com AgNO_3 .	58
$\text{ZrO}(\text{TMSO})_x\text{X}_n$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4, \text{NO}_3, \text{I} \text{ e } \text{NCS}$ $x = 2, 4 \text{ e } 6$ $n = 2 \text{ e } 3$	Prep. e an. elem. IV - coord. pelo oxigênio. NO_3^- age como bidentado- NCS^- age como ponte. Complexos diméricos e monoméricos.	3
$\text{t-Pt;L}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{OH})\text{Cl}_2$ $\text{L} = \text{TMSO}$	Prep. Reações de isomerização para Cis-com aquecimento.	59
$\text{Cis-Pt}(\text{TMSO})_2\text{Cl}_4$	Preparação e isomerização. Cis-trans com aquecimento. Estabilidade termodinâmica Cis-trans.	60

Tabela 4.C - Complexos de TSO como elementos representativos

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$\text{Sn}(\text{TMSO})_4\text{Cl}_4$	Prep. e an. elem. IV e suc. magnética. Comparações com outros de DMSO. Coord. pelo oxigênio.	37
$\text{M}(\text{TMSO})_6(\text{ClO}_4)_n$ M = Mg, Ca, Al n = 2 ou 3	Prep. IV - coord. pelo oxigênio. Raios-X - várias séries. Condutância. Influência do campo ligante.	109
$\text{AlMe}_3 \cdot x\text{TMSO}$ x = não deter- minado	Tecn. calorimétrica. IV e entalpia form. Capacidade doadora S=O Influência grupo Me.	22
$\text{Ph}_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{TMSO}$ n = 1 ou 2 Ph = fenil	Prep. IV e Mössbauer. freq. Sn-O variáveis. Coord. pelo oxigênio.	93
$\text{Al}(\text{TMSO})_6\text{X}_2$ X = ClO_4 e BF_4	Prep. IV e Raman. Modelos e simetrias. Cálculos das espécies vibracionais. Relação F_{MO} e massa do metal.	10
$\text{M}(\text{TMSO})_6^{x+}$ M = Al e Ca x = 0, 1 e 2	Prep. Espectros vibracionais. Modelos $\text{M} \leftarrow \text{O}=\text{L}$. Correlação entre F_{OL} e F_{MO} .	14

Tabela 5.A - Compostos de TSO com elementos de transição tipo f

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$UO_2(TSO)_x X_2$ $X = ClO_4^- \text{ e } NO_3^-$ $x = 2 \text{ e } 5$	IV e an. elem ClO_4^- - não coordenante. NO_3^- - bidentado. Oxigênio do grupo SO coordenado. UO_2^{2+} - linear.	28
$M(TSO)_x (ClO_4)_3$ $x = 9 \quad M = La-Nd$ $x = 8,5 \quad M = Sm$ $x = 8 \quad M = Eu-Er$ $x = 7 \quad M = Tm-Lu \text{ e } Y$	An. elem. Raios-X - todos isomorfos. IV - coord. pelo oxigênio.	31 120
$M(TSO)_x X_3$ $X = Cl^-$ $M = La-Nd \quad x = 6$ $M = Sm-Gd \quad x = 4,5$ $M = Tb-Lu \text{ e } Y \quad x = 3,5$	Prep. e an. elem. IV - oxigênio S=O coordenado Condutância - eletrólitos 1:1	111
$X = NO_3^-$ $M = La-Nd \quad x = 4$ $M = Sm-Lu, Y \quad x = 3$	Prep. e an. elem. Condutância IV - oxigênio S=O coordenado $X = NO_3^-$ não eletrólito	111
$M = La-Dy \quad x = 5$ $M = Ho-Lu, Y \quad x = 4$ $X = NCS$	Prep. e an. elem. IV - oxigênio S=O coordenado. Raios-X - três séries isomorfos. Condutância - não eletrólitos. $x = 5 \quad NC = 8; x = 4 \quad NC = 7.$	121
$M(TSO)_{7,5} (PF_6)_3$ $M = La-Lu \text{ e } Y$	Prep. e an. elem. IV - oxigênio do grupo S=O co-ordenado. Condutância - eletrólitos 1:3 Raios-X - isomorfos.	114

(continuação da Tabela 5.A)

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$M(TSO)_8(PF_6)_3$ $M = La-Er \text{ e } Y$	Prep. e an. elem. IV, Raman e visível. Oxigênio do grupo S=O coordenado. Condutância - eletrólitos 1:2 Raios-X - isomorfos.	96
$M(TSO)_6Br_3$ $M = La-Lu, Y$	Prep. e an. elem. Condutância - eletrólitos em $MeNO_2$ $NC = 9$, exceto para Lu - $NC = 8$ Raios-X - 3 séries isomorfos.	112
$M(TSMO)_4(ReO_4)_3$	Prep. e an. elem. IV e fluorescência. Oxigênio S=O coordenado. ReO_4^- - coordenado. Raios-X - 3 séries isomorfos. Simetria C_{2v} Condutância - eletrólitos 1:1	113
$M(TSO)_nI_3$ $M = La-Lu \text{ e } Y$ $n = 7,5 \text{ e } 8,5$	Prep. e an. elem. IV e emissão do Eu^{3+} . Oxigênio do grupo S=O coordenado. Condutância - eletrólitos 1:2 em $AcNO_2$ TSO agindo como ponte.	122 33
$M(TSO)_xCl_3$ $M = La-Lu, Y$ $x = 4$	Prep. e an. elem. IV - coord. pelo oxigênio. Raios-X - todos isomorfos. Compostos perdem ligante c/tempo.	84

(continuação da Tabela 5.A)

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$\text{Eu}(\text{TSO})_x\text{X}_3$ $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{I},$ $\text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_3,$ NCS e ReO_4 $x = 3, 4, 4,5$	Espectro fluoresc. do Eu^{3+} . Simetrias $\text{D}_{3d}, \text{C}_{2v}$ e C_{3v} . NC = 8 e 9 Existência de pontes. Espectro do visível do Nd^{3+} -	33
$\text{M}(\text{TSO})_3(\text{TFA})_3$ $\text{M} = \text{La-Lu e Y}$ $\text{TFA} = \text{CF}_3\text{COO}^-$	Prep. e an. elem. IV - visível e fluorescência. Oxigênio S=O coordenado. Condutância e raios-X isomorfos. Simetria D_{2d} . NC = 8 - dodecaedro. Condutância - não eletrólitos.	133
$\text{M}(\text{MS})_3 \cdot 3\text{TSO}$ $\text{M} = \text{La-Lu, Y}$ $\text{MS} = \text{CH}_3\text{SO}_3^-$	Prep. e an. elem. Compostos higroscópicos. Raios-X - três séries isomorfos. Condutância - não eletrólitos. IV - coord. pelo oxigênio. Absorção e emissão. Análise - TG, DTG e DTA.	21

Tabela 5.B - Compostos de TSO com elementos de transição tipo d

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$\text{Hg(TSO)}_6(\text{ClO}_4)_2$	Prep. e an. elem. IV - coordenado pelo oxigênio. Interações estéricas. Estruturas octaédricas.	19
$\text{M(TSO)}_6(\text{ClO}_4)_2$ M = Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd, In e Sc	Prep. e an. elem. IV - coord. pelo oxigênio. Condutância e raios-X.	31
$\text{M(TSO)}_6(\text{ClO}_4)_3$ M = Sc, Ga, In	Prep. e an. elem. IV - oxigênio S=O coordenado. Condutância - eletrólitos 1:3 Raios-X - isomorfos. NC = 6	119

Tabela 5.C - Compostos de TSO com elementos representativos

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$\text{M(TSO)}_6(\text{ClO}_4)_2$ M = Mg, Sr, Al e Ca	Prep. e an. elem. IV - coordenado pelo oxigênio. NC = 6. Correlação com outras estruturas.	31

Tabela 6.A - Compostos de TDTD e DTMSO com elementos de transição tipo f

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$M(TDTD)_n(H_2O)_x(ClO_4)_3$ $M = Nd, Tb, Er, Lu \text{ e } Y$ $n = 5 \text{ e } 6$ $x = 3 \text{ e } 5$	Prep. e an. elem. IV - coord. pelo oxigênio. Raios-X. Ligante unidentado.	72
$M(TDTD)_4(H_2O)_4(PF_6)_3$	Prep. e an. elem. IV - oxigênio S=O coord. Condutância - eletrólitos 1:3. Raios-X - série única.	123
$M(DTMSO)_x(ClO_4)_3$ $M = La \text{ e } Nd \quad x = 8$ $M(DTMSO)_7(H_2O)_2(ClO_4)_3$ $M = Tb, Er, Yb \text{ e } Y$	Prep. e an. elem. IV - oxigênio S=O coord. Condutância - eletrólitos 1:3. Raios-X - 2 séries isomórficas.	73
$M(DTMSO)_x(PF_6)_3$ $M = La-Nd \text{ e } Y \quad x = 8$ $M = Sm-Tm \quad x = 7,5$ $M = Yb-Lu \quad x = 6,5$	Prep. e an. elem. IV - oxigênio S=O coord. Condutância - eletrólitos 1:3. Raios-X - 2 séries isomórficas. Fluorescência - D_{2d} . Espectro Nd^{3+} - não cúbico.	124

Tabela 6.B - Compostos de TDTD e DTMSO com elementos de transição tipo d

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$ (Ph)_xSn(DTD) X_n$ $X = I, n=4 \quad x=0$ $X = Cl, n=2,3 \quad x=2$ DTD - Cis e trans	Prep. e an. elem. IV - Cis TDTD monodentado t-TDTD - bidentado Estrutura polimérica.	86.
$ M(DTMSO)_6 X_n$ $M = Mn, Fe, Co, Ni,$ Cu, Zn, Cd $n = 2 \text{ e } 3$ $X = ClO_4 \text{ e } BF_4$	Prep. e an. elem. IV e visível Ressonância paramagnética Estrutura e distorções. Série espectroquímica do ligante Comparações.	91
$ M(DTMSO)_n X_2$ $M = Mn, Fe, Co, Ni,$ $Cu, Zn, Cd,$ Pd, Pt $X = Cl, Br, I,$ $NO_3 \text{ e } NCS$ $n = 2, 3 \text{ ou } 6$	Prep. e an. elem. Raios-X - IV Oxigênio S=O coordenado, exceto Pd(II) e Pt (II) - pelo enxofre. Composto Cu(II) - coordenado pelo oxigênio e enxofre . $Co(DTMSO)_2X_2 - T_d$.	34
$ Mn(DTMSO)_6 (ClO_4)_2$	Raios-X. Parâmetros cristalinos. Coord. pelo oxigênio - O_h distorcido Conformação em cadeira.	102

Tabela 6.C - Compostos de TDTD e DTMSO com elementos representativos

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$[M(DTMSO)_6]X_n$ M = Al, Mg e Ca X = ClO_4 e BF_4 n = 2, 3 ou 6	Prep. e an. elem. IV e visível. Ressonância paramagnética. estrutura e distorções. Série espectroquímica do ligante.	91

Tabela 7 - Compostos de TMSO com elementos de transição tipo d e f

COMPOSTO	RESUMO	REF.
$[M(TMSO)_x]X_m$ M = Fe, Cu, Co, Ni e Zn x = 4, 6 m = 2, 3 ou 4 X = ClO_4^- , BF_4	Prep. IV e visível Coord. pelo oxigênio. Raios-X - várias séries. Condutância Estruturas e distorções.	109
$[M(TMSO)_6]X_2$ M = Ni e Co X = ClO_4 e BF_4	Espectro de reflectância. Série espectroquímica do ligante UV - visível. Interações M-sulfóxido.	110
$[M(TMSO)_7](ClO_4)_3$ M = La, Lu e Y	Prep. e an. elem. IV - Coord. pelo oxigênio. Condutância - eletrólito 1:3 em $AcNO_2$ Espectro Nd^{3+} em solução. Raios-X - 3 séries isomorfas.	80

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATÉRIAS PRIMAS

3.1.1. Óxidos de Lantanídeos e de Ítrio

Os óxidos que foram utilizados na preparação dos compostos de adição têm uma pureza de 99,9% e a seguinte composição M_2O_3 , onde $M = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu$ e Y . Nos óxidos de Pr e Tb as composições são Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 . Todos são procedentes da Sigma Chemical Company.

3.1.2. Cloreto de Cério

A preparação do composto de cério foi feita a partir do cloreto de cério de procedência da Carlo Erba.

3.1.3. Ácido Trifluorometanossulfônico

O ácido trifluorometanossulfônico, de procedência Aldrich Chemical Company, Inc., foi utilizado na preparação dos trifluorometanossulfonatos de lantanídeos hidratados.

3.1.4. Óxido de Tioxano (TSO)

O óxido de tioxano que foi utilizado na síntese dos compostos de adição foi preparado a partir do tioxano (TS), pelo método usual descrito na literatura /26/. O TS é de procedência da Aldrich Chemical Company, Inc., com pureza de 98%.

3.1.5. Outros Reagentes

Durante a preparação do óxido de tioxano foi necessário o uso de acetona de 99,5% de pureza, sulfato de sódio anidro com 99% de pureza, ambos da Merck S.A.. Na preparação dos compostos de adição foi usado trietil-ortoformiato com 98% de pureza, da Aldrich Chemical Company, Inc.. Nos testes de solubilidade e condutância foram usados: acetona, álcool etílico, clorofórmio, benzeno, éter e álcool metálico da Merck S.A. e acetonitrila e nitrometano da Aldrich Chemical Company, Inc..

3.2. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS

3.2.1. Preparação dos Carbonatos Básicos

Estes foram obtidos por fervura de uma solução de cloretos de lantanídeos com uréia, segundo o processo descrito por Gordon e colaboradores /43/.

3.2.2. Preparação dos Sais Hidratados de Lantanídeos

Trata-se o carbonato básico em uma suspensão de água destilada com o ácido trifluorometanossulfônico sob agitação, até que a maior parte do sólido seja dissolvida, mantendo-se o pH $\sim 5,0$. Separa-se o excesso de carbonato por filtração e evapora-se a solução.

Os trifluorometanossulfonatos hidratados são mantidos em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro, à pressão ambiente, a fim de completar a secagem.

3.2.3. Preparação dos Compostos de Adição

Para sintetizar os compostos de adição, o trifluorometanossulfonato de lantanídeo (III) ou ítrio (III) é misturado ao óxido de tioxano em excesso na proporção de 1:8, até formar uma solução homogênea.

A solução é tratada com trietil ortoformiato de modo a formar um precipitado que é filtrado à vácuo e secado em dessecador à vácuo, contendo cloreto cálcio anidro.

O processo de obtenção dos compostos de adição encontra-se esquematizado no Fluxograma 3.1.3..

Fluxograma 3.1.3

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO

3.3.1. Processo Analítico

3.3.1.1. Determinação Quantitativa dos Íons Lantanídeos

A determinação dos íons lantanídeos e ítrio (III) foi efetuada por titulação com EDTA, usando alaranjado de xilenol como indicador, de acordo com a técnica descrita por Lyle e Rahman /64/.

3.3.1.2. Determinação Quantitativa de Carbono e Hidrogênio

Foi feita a microanálise de todos os compostos de adição, a fim de determinar as percentagens de carbono e hidrogênio na amostra e consequente previsão da fórmula mínima. Para isto, foi usado um microanalisador do tipo CHN, modelo 240 da Perkin-Elmer, do laboratório de microanálise do Instituto de Química da USP.

3.3.2. Medidas de Condutância Eletrolítica

As medidas de condutância foram feitas usando soluções dos compostos de adição em nitrometano em concentrações aproximadamente milimolares em um equipamento da Leeds &

Northrup Co., constituído de uma caixa de resistência (Cat. 4760) acoplada a um galvanômetro de ponteiro (Cat. P 1 - 29 - C, série 1604387, resistência interna de 250 Ohms) e de uma células de condutividade de constante $K_c = 0,10708 \text{ cm}^{-1}$. As soluções foram termostatizadas à $25,00 \pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$ por um banho termostático da Precision Scientific (Cat. 66600, série 17-AC-10).

3.3.3. Testes de Solubilidade

Foram realizados testes qualitativos de solubilidade de todos os compostos, à temperatura ambiente, colocando-se pequena quantidade dos compostos em vários tubos de ensaio e agitando-se com volumes aproximadamente iguais dos diversos solventes.

3.3.4. Difratogramas de Raio-X pelo Método do Pó

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um aparelho da Norelco-Philips Electronic Instruments, munido de um registrador automático e usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$).

A interpretação dos respectivos difratogramas foi realizada seguindo o critério de atribuir o valor 10 ao pico de maior intensidade e valores proporcionais aos demais.

A conversão dos ângulos " 2θ " em distâncias interplanares foi feita usando-se tabela "Tables for conversion of X-ray diffraction angles to interplanar spacing", Ed. National Bureau Standard, USA, 1950.

3.3.5. Medida do Índice de Refração

Foi executada medida do índice de refração da solução do composto de neodímio em nitrometano, utilizando-se o refratômetro ABBE, modelo G, da Bausch & Lomb Co..

3.3.6. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros no infravermelho foram determinados na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ por intermédio de um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 180 utilizando Nujol como agente dispersante para todos os compostos de adição, o sal hidratado e o ligante, entre placas de KBr.

3.3.7. Espectros de Absorção do Neodímio na Região do Visível

Os espectros de absorção do Nd foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro automático Cary 17, com dispersão do composto em silicone entre placas de 0,5 nm de caminho ótico. Foram registrados os espectros do composto de neodímio no estado sólido, à temperatura ambiente e à do nitrogênio líquido (77 K).

Foi registrado o espectro do mesmo composto em solução de nitrometano, numa concentração de 0,007M, à temperatura ambiente. O espectrofotômetro utilizado foi o mesmo empregando-se células de vidro com 2,0 cm de caminho óptico.

3.3.8. Espectros de Emissão dos Compostos de Adição

Os espectros de emissão do európio foram determinados à temperatura ambiente e à do nitrogênio líquido, em um espectrofluorímetro da Zeiss, modelo ZFM-4, que é constituído de dois mon cromadores e com uma resolução de $\pm 3\text{\AA}$. A excitação da amostra foi feita através de uma lâmpada de xenônio de 150 W, empregando radiação de 394 nm.

3.3.9. Intervalos de Fusão

Os intervalos de fusão foram determinados em um aparelho Fisher Scientific Co., colocando-se pequenas quantidades dos compostos entre lamínulas de vidro. A razão de aquecimento foi mantida constante. As determinações foram realizadas em duplicatas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ASPECTOS GERAIS

4.1.1. Preparação e Características Gerais dos Compostos de Adição

A preparação dos compostos de adição entre trifluorometanossulfonatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) e o óxido de tioxano já foi descrita no capítulo anterior. Estes apresentam um aspecto de pó granulado, cristalino e de cores mais claras que as dos correspondentes sais de elementos lantanídicos trivalentes hidratados.

Os compostos são pouco higroscópicos, pois não apresentaram bandas características de água no espectro de infravermelho nas frequências ~ 1600 e 3500 cm^{-1} . Os testes de solubilidade mostraram que todos são solúveis em água, acetona, nitrometano, pouco solúveis em acetonitrila, clorofórmio,

metanol e éter etílico e praticamente insolúveis em benzeno.

De um modo geral, os compostos são estáveis à temperatura ambiente. São estáveis também à luz e à pressão reduzida.

4.1.2. Dados Analíticos e Estequiometria Sugerida

Os resultados analíticos apresentados na Tabela 8 permitiram-nos propor a seguinte estequiometria para os compostos: $\text{Ln}(\text{FS})_3 \cdot 7,5\text{TSO}$ para toda a série lantanídica e o ítrio.

Todos compostos foram repreparados nas mesmas condições e apresentaram resultados reprodutíveis.

Considerações podem ser feitas a respeito da estequiometria fracionária apresentada em todos os compostos. Karraker /52/, considerando a geometria dos compostos de adição dos íons lantanídicos trivalentes positivos, propôs que a atribuição de poliedros cartesianos para representar a distribuição de átomos ou moléculas coordenados a estes íons deve ser vista, de modo geral, como uma aproximação.

Tabela 8 - Dados analíticos para os compostos de fórmula

Ln	ANÁLISE (%)					
	LANTANÍDEO		CARBONO		HIDROGÊNIO	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
La	9,34	9,30	26,64	25,98	4,06	4,16
Ce	9,41	9,40	26,62	26,67	4,06	4,25
Pr	9,46	9,48	26,61	26,86	4,06	4,18
Nd	9,66	9,83	26,55	26,19	4,05	4,25
Sm	10,03	9,85	26,44	26,48	4,03	4,40
Eu	10,13	10,14	26,41	26,20	4,03	4,60
Gd	10,44	10,45	26,32	26,58	4,01	4,26
Tb	10,54	10,59	26,29	26,73	4,01	4,15
Dy	10,75	10,44	26,20	26,56	4,00	4,29
Ho	10,89	10,86	26,19	25,61	4,00	4,19
Er	11,03	11,10	26,15	26,06	4,00	4,26
Tm	11,13	11,13	26,11	25,60	4,00	4,30
Yb	11,37	11,38	26,05	25,70	4,00	4,32
Lu	11,48	11,42	26,01	26,70	4,00	4,59
Y	6,18	6,20	27,60	27,30	4,20	4,65

4.1.3. Intervalos de Fusão dos Compostos de Adição

Os intervalos de fusão de todos os compostos de adição são apresentados na Tabela 9. Entretanto, a Figura 6 representa de maneira gráfica a relação entre os intervalos de fusão versus o raio iônico de seus respectivos cátions.

Nota-se uma tendência geral de diminuição do ponto de fusão, à medida que percorremos a série.

4.1.4. Solubilidade

Foram feitos testes qualitativos da solubilidade dos compostos a frio. Obteve-se o seguinte resultado:

Solúveis em: água, acetona, nitrometano;

Pouco solúveis em: acetonitrila, clorofórmio,
metanol e éter etílico;

Insolúveis em: benzeno.

Tabela 9. Intervalos de fusão dos compostos de
adição $\text{Ln}(\text{FS})_3 \cdot 7,5\text{TSO}$

Ln	INTERVALOS DE FUSÃO (°C)
La	149 - 153
Ce	93 - 96
Pr	148 - 153
Nd	146 - 150
Sm	139 - 143
Eu	137 - 142
Gd	129 - 133
Tb	123 - 125
Ho	123 - 125
Er	119 - 122
Tm	114 - 116
Yb	93 - 97
Lu	90 - 95
Y	117 - 120

Figura 6.- Intervalos de fusão dos compostos $\text{Ln}(\text{FS})_3 \cdot \text{TSO}$ em relação ao $1/r$ ($r = \text{raio } \text{Ln}^{3+}$)

4.2. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X (MÉTODO DO PÓ)

Os compostos de adição preparados são sólidos cristalinos, tornando interessante a verificação da presença ou não de isomorfismo entre eles. Com esta finalidade, foram registrados os difratogramas de raios-X pelo método do pó para todos os compostos.

A Tabela 10 contém os valores das distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas correspondentes. À linha mais intensa de cada um deles foi atribuído o valor 10, as demais foram calculadas a partir deste. As distâncias interplanares foram obtidas por conversão dos ângulos medidos (2θ) em " d ", através de tabela de conversão.

A análise das distâncias interplanares e das intensidades relativas das linhas dos difratogramas registrados para os compostos de adição (Tabela 10) permite-nos concluir que todos são isomorfos, constituindo uma única série isomorfa. As pequenas diferenças encontradas nos diagramas podem ser atribuídas à granulação não uniforme das amostras.

A Figura 7 apresenta diagramas representativos da série isomórfica.

Figura 7 - Difractogramas de raios-X dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{FS})_3 \cdot 7,5\text{TSO}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Yb}$)

Tabela 10 - Distâncias interplanares e intensidades relativas

La		Ce		Pr		Nd		Sm		Eu		Gd		Tb	
I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)
-	-	1,4	10,4	4,3	10,7	3,8	10,6	3,3	10,7	0,8	10,2	0,7	10,9	-	-
4,1	9,82	-	-	4,2	9,82	6,1	9,82	5,9	9,82	-	-	-	-	-	-
4,5	9,30	4,0	9,30	2,0	9,20	-	-	-	-	9,5	9,30	1,6	9,30	2,6	9,30
-	-	1,5	8,47	2,3	8,58	3,2	8,66	5,5	8,66	2,3	8,42	1,2	8,26	2,5	8,42
-	-	1,5	6,80	2,9	6,91	2,9	6,96	2,2	6,80	-	-	1,1	6,55	1,8	6,80
-	-	3,3	5,71	4,2	5,74	3,4	5,78	5,5	5,71	3,4	5,71	2,8	5,60	3,4	5,68
-	-	-	-	1,7	5,36	-	-	2,7	5,27	2,7	5,30	1,3	5,27	1,8	5,21
5,3	4,87	3,4	4,79	4,6	4,81	3,7	4,87	4,5	4,79	3,7	4,70	2,7	4,74	4,1	4,79
10,0	4,35	10,0	4,35	10,0	4,44	10,0	4,44	10,0	4,44	10,0	4,35	10,0	4,37	10,0	4,33
5,5	4,17	4,0	4,13	2,8	4,23	4,6	4,23	5,5	4,19	4,2	4,13	3,0	4,13	4,6	4,13
6,2	3,83	-	-	2,4	3,86	2,6	3,86	2,0	3,86	2,9	3,91	2,2	3,94	2,4	3,94
-	-	-	-	1,7	3,36	1,6	3,36	2,0	3,38	3,5	3,63	2,0	3,63	3,1	3,62
2,8	3,18	2,3	3,25	2,7	3,27	1,7	3,21	2,5	3,25	2,9	3,23	2,2	3,24	2,2	3,29
1,9	2,68	2,2	2,71	1,5	2,62	1,3	2,63	2,7	2,62	3,2	2,53	2,5	2,54	2,0	2,75

(continuação da Tabela 10)

D y		H o		E r		T m		Y b		L u		Y	
I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$
2,9	10,6	2,3	10,4	1,5	10,0	-	-	2,1	10,4	6,9	10,5	3,0	10,6
3,2	9,60	-	-	-	-	1,2	9,82	-	-	4,3	9,60	3,2	9,60
-	-	4,0	9,40	-	-	-	-	3,2	9,30	-	-	-	-
2,4	8,66	2,3	8,49	1,9	8,42	1,6	8,42	2,3	8,49	2,4	8,66	2,1	8,66
1,7	6,80	1,6	6,70	-	-	1,4	6,55	2,1	6,65	3,2	6,91	2,3	6,85
4,2	5,71	2,8	5,71	3,3	5,60	2,7	5,60	4,2	5,67	4,7	5,71	2,8	5,75
2,2	5,36	1,4	5,30	2,0	5,21	2,0	5,21	2,0	5,24	1,5	5,33	-	-
4,2	4,82	4,0	4,79	2,7	4,74	2,3	4,74	2,9	4,72	3,9	4,92	8,7	4,84
10,0	4,39	10,0	4,35	10,0	4,33	10,0	4,33	10,0	4,37	10,0	4,39	10,0	4,44
2,7	4,19	2,9	4,19	3,8	4,15	3,8	4,13	3,6	4,15	2,4	4,19	2,8	4,19
2,6	3,93	1,4	3,94	1,9	3,91	1,9	3,91	1,9	3,64	2,4	3,95	-	-
1,6	3,36	0,8	3,39	2,2	3,35	2,3	3,63	1,8	3,35	-	-	-	-
-	-	1,3	3,22	2,0	3,13	2,3	3,22	1,7	3,22	1,7	3,23	1,2	3,26
1,4	2,60	0,8	2,85	1,3	2,85	1,4	2,83	2,0	2,60	1,3	2,86	1,0	2,70

Figura 8 - Espectros na região do infravermelho

- a) $\text{Dy}(\text{FS})_3 \cdot 7,5\text{TSO}$
- b) $\text{Dy}(\text{FS})_3$
- c) TSO

4.3. MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA

As medidas de condutância de soluções são largamente usadas para a caracterização de tipos de eletrólitos , particularmente em química de coordenação.

Em termos qualitativos, ao se escolher um solvente para medidas de condutividade eletrolítica, devemos levar em conta as seguintes características: fraco poder de complexação (doador), alta constante dielétrica, condutividade específica e viscosidade baixa. Com tais características, o nitrometano e a acetonitrila são particularmente úteis. Por outro lado, o nitrobenzeno, também de constante dielétrica elevada, tem a desvantagem de alta viscosidade em relação aos demais mencionados.

Na Tabela 11 encontram-se os valores obtidos para os compostos em estudo. Comparando-se os resultados desta Tabela com aqueles citados por Geary /41/, observamos que, para os complexos, temos um comportamento de eletrólitos 1:1, indicando que os ânions se associam ao cátion formando pares iônicos /83/.

Tabela 11 - Condutâncias eletrolíticas molares dos
compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{FS})_3 \cdot 7,5\text{TSO}$

Ln	C O N D U T Â N C I A	
	N I T R O M E T A N O	
	CONC., mM	$\Lambda_m (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
La	1,00	67,2
Ce	0,97	68,0
Pr	0,98	71,8
Nd	0,99	71,5
Sm	1,01	71,5
Eu	0,99	72,8
Gd	9,99	75,5
Tb	0,98	78,2
Dy	0,98	81,3
Ho	0,98	78,2
Er	1,00	85,1
Tm	0,97	87,5
Yb	0,99	89,6
Lu	0,99	88,7
Y	1,03	81,7

4.4. ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

4.4.1. Considerações sobre o Ânion Trifluorometanosulfonato

Em trabalhos da literatura /5, 68/, encontramos que o ânion $F_3CSO_3^-$ (FS) pode atuar como mono, bi ou tri dentado, isto quando este se coordena, podendo também atuar como ponte entre diversos íons metálicos. Para o estudo da coordenação ou não deste, deve-se levar em conta as atribuições das frequências dos grupos F_3C e SO_3 . Estes dois grupos possuem vibrações nas mesmas regiões do espectro, podendo ocorrer acoplamentos vibracionais entre eles. Em virtude disto, nas atribuições feitas por diversos pesquisadores existem algumas discrepâncias.

Existem algumas concordâncias nas atribuições feitas por Arduini e colaboradores /5/ para os compostos $Cu(F_3CSO_3)_2$ e o $Co(F_3CSO_3)_2$ com as atribuições feitas por Miles e colaboradores /68/ nos compostos $Na(F_3CSO_3)$ e $Ba(F_3CSO_3)_2$. Ambos admitem que as bandas fortes que aparecem na região 1058 e 1042 cm^{-1} respectivamente nos compostos de cobre e cobalto e 1036 cm^{-1} nos compostos de bário e sódio são atribuídas ao estiramento simétrico do grupo SO_3 .

Na região 640 e 630 cm^{-1} respectivamente nos compostos de cobre e cobalto e 630 e 637 cm^{-1} nos compostos de sódio e bário foram atribuídas as deformações assimétricas do SO_3 . Entretanto, há divergências em algumas atribuições, que são:

- Os estiramentos assimétricos do SO_3 , em 1280-1225 e 1235 cm^{-1} observados para o cobre e cobalto respectivamente por Arduini e colaboradores, enquanto Miles e colaboradores atribuem as bandas 1280 e 1290 cm^{-1} para os compostos de sódio e bário ao estiramento assimétrico do grupo F_3C .

- Arduini e colaboradores observaram o modo de estiramento do grupo CF_3 para os compostos de cobalto e cobre nas regiões de 1183 e 1197 cm^{-1} respectivamente, enquanto Miles e colaboradores atribuíram às bandas das regiões de 1168 e 1180 cm^{-1} dos compostos de sódio e bário ao modo de estiramento assimétrico do grupo SO_3 .

Com isso, estes dados mostram que as atribuições dos estiramentos assimétricos dos grupos SO_3 e CF_3 , feitas por Arduini e colaboradores e Miles e colaboradores para o ânion $(\text{F}_3\text{C-SO}_3)^-$ foram invertidas.

Zinner e Vicentini /134/, estudando compostos de adição entre trifluorometanossulfonatos com hexametilfosforamida (HMPA), determinaram duas classes de compostos: $\text{Ln}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 6\text{HMPA}$ e $\text{Ln}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 4\text{HMPA}$. Estes compostos são de particular interesse, devido às divergências de Arduini e colaboradores e Miles e colaboradores nas atribuições do ânion $\text{F}_3\text{C-SO}_3^-$. Zinner e Vicentini /134/ mostraram que nos compostos do tipo $\text{Ln}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 6\text{HMPA}$ as bandas das regiões de 1272-1220 cm^{-1} e 1190 cm^{-1} não se alteram, enquanto que para os compostos do tipo $\text{Ln}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 4\text{HMPA}$, as bandas das regiões de 1272-1220 cm^{-1} são desdobradas, o que não ocorre na região de 1190 cm^{-1} . Devido a este fato, estes autores consideraram que nos hexaquis complexos seus ânions não estão coordenados, sendo mantida a simetria C_{3v} e que nos

tetraquis os CF_3SO_3^- considerados bidentados, estão coordenados ao íon metálico, com conseqüente abaixamento da simetria C_{3v} do ânion, sendo atribuídas as bandas nas regiões de 1272-1220 cm^{-1} ao estiramento assimétrico do grupo SO_3 e a banda na região de 1190 cm^{-1} a $\nu\text{F}_3\text{C}$. Com isto, há um grande favorecimento para as atribuições de Arduini e colaboradores.

4.4.2. Espectros na Região do Infravermelho dos Compostos Obtidos

A Figura 8 mostra os espectros da região do infravermelho do óxido de tioxano (TSO) livre, do sal hidratado de disprósio e o do composto de disprósio. A Tabela 12 apresenta os dados espectrais mais importantes, na região do I.V. dos compostos preparados.

Os espectros dos compostos obtidos não apresentam bandas na região de 3660-3200 cm^{-1} e nem em 1630-1590 cm^{-1} /74/, embora tenham sido obtidos de trifluorometanossulfonatos hidratados.

Os espectros dos compostos são semelhantes entre si, por isso foi possível agrupá-los numa única série espectral, havendo assim concordância com o estudo de difração de raios-X (método do pó), que mostrou apenas uma única série isomorfa para todos os compostos.

A banda característica do grupo S-O do TSO livre observada a 1017 cm^{-1} está de acordo com a região apresentada na literatura /44/.

Tabela 12 - Algumas frequências (cm^{-1}) observadas nos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{FS})_3 \cdot 7,5\text{TSTO}$

Ln	ω	ν_{CH_2}	ν_{asSO_3}	τ_{CH_2}	ν_{18}^+ ν_{36}	ν_{asCOC}	$\nu_{11}(\text{C-C})$	ν_{SO_3}	ν_{33}^+ ν_{CH_2}	ν_{SO}
La	1308s	1270s	1240s	1212s	1168s	1100s	1056m	1024s	996s	970s 960s
Ce	1300s	1270s	1240s	1112s	1168s	1100s	1052w	1030s	998s	970s 960s
Pr	1280s		1235s	1215s	1160m	1098m	1054w	1022s	998s	972 960m
Nd	1300s	1272s	1240s	1226s	1160m 1148sh	1100m	1055w	1028s	1000s	975sh 962s
Sm	1270s		1238m	1213m	1160m	1096m	1050w	1026s	998s	970sh 958s
Eu	1280s		1240sh	1218m	1165m 1150m	1100m	1054w	1028s	1000s	970s 960s
Gd	1290s	1274s	1240sh	1215m	1162m 1148m	1099m	1050w	1025s	998s	970sh 960s
Tb	1295s	1270sh	1240s	1220s	1168s	1100s	1058m	1028s	1000s	980s 962s
Dy	1270s		1242sh	1220s	1168s 1150s	1100s	1052m	1028s	998s	970s 960s
Ho	1270s		1240sh	1216m	1160m 1150m	1100m	1050m	1028s	1000s	970sh 960s
Er	1294s	1260s	1240s	1220s	1168s	1100s	1054m	1028s	1000s	970sh 962s
Tm	1290s	1272s	1240s	1218s	1166s	1100s	1054m	1028s	1000	970sh 960s
Yb	1285s	1270s	1238sh	1212s	1160s	1098s	1050m	1028s	998s	972s 958s
Lu	1290s	1270s	1242s	1214s	1160s	1100m	1052w	1028m	998s	972s 960s
Y	1295s	1270s	1240s	1220s	1160s	1100s	1054w	1028s	1000s	970s 960s

s = forte ; m = médio ;

w = fraco ; sh = ombro

(continuação da Tabela 12)

Ln	ν_{COC}	ν_{18} ν_{20}	ν_{36} ($\nu_{\text{C-S}}$)	δ_{asSO_3}	ν_{17} δ_{ring}	δ_{sSO_3}	$\delta_{\text{ring}}(\nu_{37})$
La	830m	755w	720w	633s	572w	518w	458m
Ce	830w	755w	720w	638s	574w	518w	458m
Pr	832w	760w	720w	636m	570w	514w	452w
Nd	832m	755w	722w	638s	572m	518m	458m
Sm	830w	750w	720w	636m	570w	514w	458w
Eu	830w	755w	720w	640m	574w	518w	460w
Gd	830w	750w	718w	638m	570w	518w	458w
Tb	835m	760w	725w	640s	574m	518m	465m
Dy	835m	758w	722w	638s	570m	518m	462m
Ho	830w	755w	720w	636s	570w	518w	460w
Er	832m	758w	722w	638s	573m	518m	465m
Yb	828m	753w	720w	634s	570m	514m	462m
Lu	829w	752w	718w	634s	570w	512w	450m
Y	832w	758w	724w	638s	572m	518m	462m

s = forte ; m = médio ; w = fraco ; sh = ombro

As bandas correspondentes à frequência de estiramento do grupo S-O nos compostos sofrem deslocamentos consideráveis ($\sim 57 \text{ cm}^{-1}$) para regiões de maior comprimento de onda em relação ao ligante livre. Este deslocamento evidencia a coordenação através do grupo sulfóxido (S=O).

As bandas referentes aos estiramentos $\nu_{\text{C-O-C}}$ do grupo etérico do ligante não sofrem nenhum deslocamento, nem aparecem desdobradas. Isto evidencia que este grupo não está coordenado.

As atribuições do ânion $(\text{F}_3\text{CSO}_3)^-$ foram baseadas no trabalho de Arduini e colaboradores /5/. Os valores das frequências evidenciaram que em todos os compostos preparados, as bandas de estiramento e deformação do grupo SO_3 não estão desdobradas, indicando que a simetria C_{3v} do ânion é mantida no complexo, significando que o mesmo não se encontra coordenado ao íon central.

Quando comparamos estes resultados com os de conduância eletrolítica em nitrometano, há uma indicação de que ocorre formação de pares iônicos.

4.5. ESPECTROS ELETRÔNICOS NA REGIÃO DO VISÍVEL

4.5.1. Considerações Gerais

Os orbitais 4f dos elementos lantanídicos não contribuem significativamente nas ligações destes elementos /51/. Isto é, em parte, devido à blindagem exercida pelos orbitais 5s e 5p, nos orbitais 4f incompletos. Em vista disto, as ligações nestes elementos têm forte caráter eletrostático; portanto, possuem pouca preferência para ligações direcionais, pouca interação metal-ligante e as forças de ligação metal-ligante estão estreitamente relacionadas com as eletronegatividades dos átomos coordenantes dos ligantes, de modo que quanto maior a eletronegatividade, maior a força de ligação /51/.

Desta maneira, estes orbitais não sofrem muitas interações na complexação dos íons lantanídicos, portanto as propriedades espectroscópicas destes íons e seus complexos são devidas quase que exclusivamente às transições eletrônicas internas $f \Rightarrow f$.

Sendo introduzido o acoplamento spin-órbita nos termos ^{2S+1}L (termos Russel-Saunders) estes são desdobrados em níveis de energia J originando os níveis $^{2S+1}L_J$ onde J adquire os valores:

$$J = (L + S), (L + S - 1), \dots, (L - S)$$

quando $L \geq S$ temos $2S+1$ valores para J
 $L \leq S$ temos $2L+1$ valores para J.

Cada um dos níveis, $^{2S+1}L_J$ é degenerado no íon li-vre. Essa degenerescência poderá ser destruída por efeitos do campo cristalino, os quais são fracos, produzindo um desdobramento (efeito Stark) desses níveis /67/.

Estes desdobramentos dependem da simetria pontual do íon:

- se o íon possui número par de elétrons "f", temos $2J + 1$ subníveis;

- se tiver um número ímpar de elétrons "f", temos $J + 1/2$ subníveis.

Os íons lantanídicos apresentam a seguinte ordem de perturbação dos níveis de energia /36/:

CAMPO CRISTALINO < ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA < REPULSÕES INTERELETRÔNICAS

As transições nos espectros de absorção dos lantanídicos são bandas finas e fracas devidas às transições $f \rightleftharpoons f$ (que são de dipolo elétrico, magnético e quadripolo elétrico). Estas são normalmente proibidas pela regra de Laporte, ou seja, para um íon não perturbado, transições de caráter de dipolo elétrico (DE) são proibidas entre estados de mesma configuração.

Nos espectros de absorção das terras raras as transições são principalmente de caráter de dipolo elétrico (DE) e de dipolo magnético (DM). Mesmo sendo as transições DE proibidas pela regra de Laporte, elas podem ocorrer devido a fatores tais como /100/:

- assimetria
- interações vibrônicas.

Judd /50/ e Ofelt /78/ independentemente desenvolveram trabalhos teóricos para o cálculo da força do oscilador das transições de DE. Estas transições são regidas pelas regras de seleção:

$$\Delta S = 0, |\Delta L| \leq 6 \quad \text{e} \quad |\Delta J| \leq 6.$$

$$|\Delta J| = 2, 4, 6 \quad \text{quando} \quad J \text{ ou } J' = 0$$

As transições de caráter de dipolo magnético (DM) têm as seguintes regras de seleção:

$$\Delta S = 0, \Delta L = 0, \Delta J = \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0),$$

as quais são geralmente menos intensas que as de DE.

As transições de quadrupolo elétrico são governadas pelas regras de seleção:

$$\Delta S = 0, |\Delta J| \leq 2, |\Delta L| \leq 2.$$

As chamadas transições hipersensitivas são úteis de vido ao fato de serem influenciadas pela natureza do ligante e pelo ambiente de simetria do íon lantanídico, Jørgensen & Judd /48/ observaram que as transições hipersensitivas obedecem as regras:

$$|\Delta J| \leq 2, |\Delta L| \leq 2 \quad \text{e} \quad \Delta S = 0.$$

As variações nos baricentros dos picos nos espectros de complexos lantanídicos, em relação ao íon aquoso, são causadas pelo que tem sido chamado de "efeito nefelauxético" por Jørgensen /49/ e são relacionadas com a diminuição dos parâmetros de repulsão intereletrônica nos complexos. Nos íons metálicos de transição "d", num ambiente químico, este efeito é relacionado com a covalência nas ligações metal-ligante /62/ e é determinado pela razão entre os parâmetros de repulsão intereletrônica de Racah do íon complexo (B) e do íon livre (B_0), sendo chamado de parâmetro β ou parâmetro nefelauxético:

$$\beta = \frac{B}{B_0} \quad (I)$$

Não podemos usar a expressão (I) porque a separação de energia dos níveis $^{2S+1}L_J$ depende não só dos parâmetros de repulsão intereletrônica mas também do acoplamento spin-órbita. Na prática, β é geralmente calculado a partir de um composto de referência, como por exemplo o íon aquoso /99/:

$$\beta = \frac{\bar{\nu}_{\text{complexo}}}{\bar{\nu}_{\text{aquio-íon}}} \quad (II)$$

onde $\bar{\nu}_{\text{complexo}}$ e $\bar{\nu}_{\text{aquio-íon}}$ são as energias de transições em cm^{-1} .

Existe ainda uma outra dificuldade, que é o fato de que, à temperatura ambiente nem sempre é possível detectar todos os componentes Stark do nível fundamental para se inferir o baricentro. Se se considerar a banda de maior energia, que geralmente corresponde à transição do Stark de base fundamental,

β não corresponderia ao efeito nefelauxético real mas estaria sendo computado o efeito do campo cristalino.

Caro e Derouet /20/ discutiram em detalhes este problema na determinação experimental de β , em compostos de Nd^{3+} . A utilização do composto $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ é devida ao fato do mesmo possuir uma estrutura bem conhecida; bandas de absorção muito finas que permitem medidas precisas, além de pequeno deslocamento nefelauxético. Segundo os autores /20/, β é calculado pela expressão:

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

onde a posição do baricentro do nível é dada pela expressão:

$$E_{(\text{baricentro})} = E^{2S+1}L_J + \sum_{n=1}^{J+1/2} \frac{E^{2S+1}L_{J(n)} - E^{2S+1}L_{J(1)}}{J + 1/2} \quad (\text{IV})$$

A expressão IV tem sido usada por alguns autores /67, 75/, dando destaque a Nascimento /75/, cuja tese de doutoramento apresenta cálculos inerentes a compostos específicos, tendo também alguns cálculos que utilizam a expressão IV.

Podemos relacionar o parâmetro β a um outro fator denominado de covalência ($b^{1/2}$) /20, 45, 82/ através da seguinte expressão:

$$b^{1/2} = \left| \frac{1}{2} (1 - \bar{\beta}) \right|^{1/2} \quad (V)$$

onde $\bar{\beta}$ = efeito nefelauxético médio.

Uma outra medida de caráter covalente da ligação é o parâmetro de covalência de Sinha (δ) que é calculado de acordo com a expressão /98/:

$$\delta = \frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}} \times 100 \quad (VI)$$

Segundo o autor, complexos de Nd^{3+} com δ até 1,5 são fracamente covalentes.

As intensidades das bandas hipersensitivas dos espectros dos compostos em solução podem ser determinadas por meio da força do oscilador (P). Experimentalmente, a força do oscilador está relacionada diretamente com a área sob a curva de absorção, segundo a expressão VII:

$$P = 4,31 \times 10^{-9} \frac{9\eta}{(n^2 + 2)^2} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_i(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (VII)$$

onde η = índice de refração do meio;

$\bar{\nu}$ = frequência em cm^{-1} ;

ϵ = absortividade molar e

P = força do oscilador ($cm^{-2} mol^{-1} L$)

sendo:

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon_i(\nu) d\nu = \frac{A}{b.c.}$$

onde: A = área total da banda

B = caminho ótico (cm)

C = concentração molar da amostra (mol/L).

4.5.2. Espectros de Absorção na Região do Visível do Composto de Neodímio

A Figura 9 contém os espectros do composto de neodímio, $\text{Nd}(\text{FS})_3 \cdot 7,5\text{TSO}$, no estado sólido (nas temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido, 77 K). Na Tabela 13 estão os valores numéricos correspondentes.

Os espectros das bandas hipersensitivas no estado sólido à temperatura ambiente e a 77K são diferentes do espectro obtido em solução. Então, podemos supor que o ambiente envolve o íon neodímio altera-se quando o composto é dissolvido em nitrometano.

Como era esperado, o íon $\text{Nd}(\text{III})$ não está envolvido em simetrias cúbicas, por apresentar um número de bandas superior ao previsto para estas.

Nos espectros à temperatura ambiente e 77 K, observamos uma banda em 23267 cm^{-1} que se intensificou com o abaixamento da temperatura, o que nos leva a atribuí-la à transição do nível Stark $^2P_{1/2}$.

Na Tabela 13 estão relacionadas as transições eletrônicas nos espectros de $\text{Nd}(\text{FS})_3 \cdot 7,5\text{TSO}$ à temperatura ambiente e a baixa temperatura, para as transições $^4I_{9/2} - ^2P_{1/2}$.

Figura 9 - Espectro de absorção do composto de neodímio:

a) temperatura ambiente ; b) 77 K .

Tabela 13 - Algumas energias observadas para o complexo de neodímio à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido, na região do visível

TEMPERATURA AMBIENTE		TEMPERATURA N ₂ LÍQUIDO	
λ , nm	$\bar{\nu}$, cm ⁻¹	λ , nm	$\bar{\nu}$, cm ⁻¹
429,8	23267	429,9	23261
431,5	23175	431,5	23175
432,7	23111	432,8	23105
433,1	23089	433,4	23073
433,6	23063	434,5	23015
572,5	17467	572,3	17473
575,7	17370	575,5	17376
577,6	17313	578,4	17289
578,4	17289	580,2	17235
580,2	17235	583,5	17138
583,6	17135	586,1	17062
585,9	17068	588,8	16984
588,4	16955	591,5	16906
592,0	16892		

O cálculo do coeficiente nefelauxético (β), para a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, foi feito de acordo com a orientação de Caro /20. Atribuindo-se à banda de maior energia a transição do nível Stark de base e comparando-a com a correspondente do $Nd^{3+}:LaF_3$.

A energia desse nível, no padrão, tem o valor de 23468 cm^{-1} , enquanto que a encontrada no composto em estudo é de 23267 cm^{-1} .

Usando a fórmula III, temos:

$$\beta_{^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}} = \frac{23267}{23468} = 0,991$$

As tentativas de atribuição de frequências às transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ não tiveram sucesso porque estes níveis estão misturados. Foi, então, calculado o valor médio do baricentro de $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$, aplicando a regra de Simpson, tendo-se obtido 17117 cm^{-1} . Se compararmos este valor com o destas mesmas transições em $Nd^{3+}:LaF_3$ (17329 cm^{-1}), o valor do coeficiente nefelauxético será:

$$\beta = \frac{17117}{17329} = 0,988$$

O valor médio do coeficiente nefelauxético ($\bar{\beta}$) entre as transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$, pode ser calculado pela média das duas transições:

$$\bar{\beta} = \frac{0,991 + 0,988}{2} = 0,989$$

Através do valor médio de $\bar{\beta}$ foi possível determinar o parâmetro de covalência ($b^{1/2}$), dado pela expressão V e o parâmetro de Sinha (δ) da expressão VI. Os mesmos refletem o caráter covalente da ligação metal-ligante, cujos valores são, respectivamente: 0,074 e 1,11.

No geral, o baricentro do nível corresponde ao máximo de intensidade da banda de absorção quando o estudo do espectro é feito em solução /20/. A absorção máxima das transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ no espectro em solução de nitrometano (Figura 10) está situada em 582,6 nm (17164 cm^{-1}).

O valor de β para os níveis $^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ pode ser calculado dividindo-se o valor de 17164 cm^{-1} pela energia do íon-aquo /45/.

$$\beta_{^4G_{5/2} \rightarrow ^2G_{7/2}} = \frac{17164}{17300} = 0,992 \text{ (em solução)}$$

A força do oscilador (P) foi calculada a partir do espectro da Figura 10, pela fórmula VII, e considerando os seguintes valores para as variáveis:

$$\eta = 1,3804$$

$$c = 0,007 \text{ moles.L}^{-1}$$

$$b = 2,00 \text{ cm}$$

$$A = 62,928$$

Figura 10 - Espectro de absorção do composto de neodímio em solução de nitrometa

Daí, o valor para P resulta:

$$P = 15,81 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

ou

$$10^6 P = 15,81 \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L} .$$

4.6. ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA

4.6.1. Introdução

O fenômeno de fluorescência é apresentado por vários íons tripositivos após excitação: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} . Em vista disto, foram propostos vários mecanismos a fim de tentar explicar este fato. Dentre eles, o de Whan e Crosby /126/ tem sido aceito. Através deste mecanismo, a energia inicial é absorvida pelo ligante e em seguida é transferida para o íon lantanídico coordenado donde pode ser emitida de maneira fluorescente ou dissipada de outros modos. Este mecanismo é bem discutido por Sinha /100/.

Dentre os íons lantanídicos, o melhor estudado é o Eu^{3+} , devido a seus espectros serem relativamente simples, quando comparado aos dos outros íons, por apresentar um pequeno número de linhas devido aos baixos valores de J. Seus espectros são formados de raias estreitas, bem definidas, características, entre $22000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$, sendo que as linhas mais intensas estão situadas, geralmente, em torno de 16000 cm^{-1} . Estas linhas são correspondentes às transições entre os níveis excitados $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$, etc, e o multiplete fundamental $^7\text{F}_J$ (com $J = 0, 1, 2, 3, 4$) que são genericamente representados por $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$. Os espectros são simples quando estudadas as transições a partir do nível $^5\text{D}_0$, devido a este nível ($J = 0$) não sofrer desdobramento pelo campo cristalino em componente Stark, e, em vista disto, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ são geralmente bem definidas e de melhores resoluções. Portanto, as transições esperadas na fluorescência do íon Eu^{3+} são:

4.6.2. Espectros de Emissão do Compostos de Fórmula
Eu(FS)₃.7,5TSO

Na Figura 11 estão os espectros de fluorescência do composto de európio à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido, 77 K.

As bandas das transições observadas no composto em estudo encontram-se na Tabela 14, conforme analogia com as atribuições feitas por Forsberg /36/.

TRANSIÇÕES	REGIÃO PREVISTA /21/	BANDAS OBSERVADAS COM INTENSIDADE RELATIVA
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$\sim 17200 \text{ cm}^{-1}$	ausente
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$\sim 16900 - 16800 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 16860 \text{ cm}^{-1}$ - forte $\sim 16920 \text{ cm}^{-1}$ - ombro
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$\sim 16400 - 16100 \text{ cm}^{-1}$	$\sim 16050 \text{ cm}^{-1}$ - fraca $\sim 16200 \text{ cm}^{-1}$ - média $\sim 16300 \text{ cm}^{-1}$ - média

Tabela 14

Figura 11 - Espectro de emissão do composto de európio:

a) temperatura ambiente; b) 77 K.

Através da relação das intensidades das bandas correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, notamos que a primeira tem maior intensidade do que a segunda. Isto significa que o composto em estudo deve possuir centro de inversão /97/.

Em compostos que têm centro de inversão, só as transições de caráter de dipolo magnético são permitidas.

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ são de pouca intensidade, segundo a previsão feita por Forsberg /36/ e também confirmada no trabalho de Serra /97/.

O aparecimento de dois componentes da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ nos levou a interpretar que o grupo pontual a que o composto pertence deve ser tetragonal ou hexagonal /11/, porque só estes sistemas permitem tal desdobramento. Este fato está em concordância com os resultados obtidos nos espectros na região do visível, o qual também exclui a possibilidade de simetria cúbica.

A Tabela 15 mostra os grupos pontuais pertencentes aos sistemas tetragonal e hexagonal.

TETRAGONAL	HEXAGONAL
D_{4h} , D_4 , C_{4v}	D_{6h} , D_6 , C_{6v} , C_6
C_{4h} , C_4 , D_{2d} , S_4	C_{6h} , C_{3v} , D_{3h} , C_{3h}
	D_{3d} , D_3 , S_6 , C_3

Tabela 15

Dentre os grupos dos sistemas citados anteriormente, os que apresentam centro de inversão são:

$$S_6, C_{4h}, C_{6h}, D_{4h}, D_{6h}, D_{3d}.$$

Os grupos D_{6h} , C_{6h} e S_6 foram rejeitados por serem incompatíveis com o espectro ou por crermos que um impedimento estérico, entre os ligantes muito grandes, estaria presente nas geometrias dos poliedros destes grupos pontuais.

O grupo pontual D_{4h} é eliminado, porque este apresenta somente uma transição para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Como a banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ está ausente, então o espectro é compatível com o grupo pontual D_{3d} .

De acordo com as considerações anteriores, e levando-se em conta a estequiometria do composto e, ainda, com base nas tabelas de Forsberg /36/, sugerimos que o grupo pontual mais provável para o composto seja o D_{3d} . Sugerimos como geometria do composto um octaedro biencapuzado onde um dos ligantes atua como ponte entre dois íons lantanídeos. Como a estequiometria dos compostos do La ao Lu são iguais à do composto de európio e, sendo todos os compostos isomorfos entre si, nós podemos estender estas considerações a todos eles.

R E S U M O

Neste trabalho são descritas a preparação e caracterização dos compostos de adição, resultantes das reações de diferentes sais hidratados do tipo $\text{Ln}(\text{FS})_3$ (onde $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y ; e $\text{FS} =$ trifluorometanossulfonato) com o óxido de tioxano (TSO).

A estequiometria dos compostos formados foi investigada através de análise elementar para os diferentes íons, carbono e hidrogênio. Os resultados obtidos determinaram a presença de 7,5 moles do ligante para um mol do sal de partida. Portanto, a fórmula geral para todos produtos é $\text{Ln}(\text{FS})_3 \cdot 7,5\text{TSO}$.

A estrutura dos compostos foi investigada por espectroscopia de absorção nas regiões do infravermelho e do visível e de emissão no visível.

Através do espectro de infravermelho verificamos que o ligante está coordenado ao metal central através do grupo sulfóxido. Outras informações relevantes são concernentes ao ânion; em todos os espectros é verificado um desdobramento nas frequências de estiramento νSO_3 , bem como pequenos deslocamentos para maiores frequências dos estiramentos C-O-C.

O espectro de absorção na região do visível foi obtido apenas para o composto $\text{Nd}(\text{FS})_3 \cdot 7,5\text{TSO}$ no estado sólido e nas temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido. A característica principal desses espectros é a presença das transições hipersensíveis. Nossa análise resulta na atribuição de uma simetria não cúbica para o composto. Além disso, esses espectros permitem o cálculo de outros parâmetros relevantes, tais como β , δ e $b^{1/2}$. Num experimento paralelo, o espectro de $\text{Nd}(\text{FS})_3 \cdot 7,5\text{TSO}$ foi obtido em solução de nitrometano. Os resultados nos permitiram calcular a força do oscilador.

O espectro de emissão foi obtido exclusivamente para o derivado de európio. O espectro foi registrado nas temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido do composto no estado sólido. As transições mais relevantes e presentes nesse espectro foram $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_2$. Com base nas tabelas de Forsberg e na estequiometria do composto, sugerimos que o grupo pontual mais provável é D_{3d} . É possível também racionalizar os resultados como indicativos de uma geometria do composto como um octaedro bicapuzado. Estas considerações foram estendidas para todos os compostos, uma vez que toda a série é isomorfa, como foi indicado pelos diagramas de raios-X (método do pó).

Além disso, outras propriedades, tais como pontos de fusão e condutância eletrolítica foram medidas e são discutidas.

A B S T R A C T

This work describes the preparation and characterization of addition compounds prepared by reacting hydrated salts of $\text{Ln}(\text{FS})_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ and Y ; and $\text{FS} = \text{trifluoromethanesulfonate}$) with thioxane oxide (TSO).

Metal, in carbon and hydrogen analysis on the adducts obtained revealed that the molecular formula for the all series is $\text{Ln}(\text{FS})_3 \cdot 7,5\text{TSO}$.

The structure of these compounds were investigated by emission and absorption spectroscopy in the infrared and the visible regions.

The infrared spectra show that the TSO ligand is bonded to the central ion through the sulphoxide group. Other relevant informations on the spectra are concerned to the anion. It was verified a splitting in all the νSO_3 stretching frequencies and a small higher frequency shift of the $\nu\text{C-O-C}$ stretching.

The visible spectrum of $\text{Nd}(\text{FS})_3 \cdot 7.5\text{TSO}$ was recorded in the solid state at room and at liquid nitrogen temperatures. The main feature contained in this spectrum is the hypersensitive transitions. It is possible to conclude from the spectrum that the compound exhibits a non-cubic symmetry. Furthermore, the spectrum supplies the data for the calculation of the β , δ and $b^{1/2}$ parameters. In a second experiment, the $\text{Nd}(\text{FS})_3 \cdot 7.5\text{TSO}$ spectrum was recorded in nitromethane solution; from this, we have calculated the P oscillator strength.

The emission spectrum of the $\text{Eu}(\text{FS})_3 \cdot 7.5\text{TSO}$ compound was recorded in the solid state at room and at liquid nitrogen temperatures. The relevant transitions observed were $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. With basis on the Forsberg tables and the compound stoichiometry, it is possible to obtain the data supporting the suggestion that the compound point group is D_{3d} . Furthermore, we suggest a bicapped octahedral geometry for this compound. Considering that all the compounds synthesized are isomorphous, as revealed by the powder X-ray diagrams, we can attribute this same geometry to the all series of adducts.

Other relevant properties of the $\text{Ln}(\text{FS})_3 \cdot 7.5\text{TSO}$ compounds such as melting points and conductance were measured and they are discussed.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGAMI, C. - Le dimethylsulfoxyde en Chimie Organique.
Bull. Soc. Chim. Fr., 1021-39, 1965.
2. AGARWAL, R.K.; SRIVASTAVA, A.K. & SRIVASTAVA, T.N.- Studies on Thorium IV and Zirconium IV Complexes of Oxygen Donor Ligands, π -bonded Complexes of oxygen Donor Ligands with Oxozirconium IV Tetraphenylboronate. Curr. Sci., 48: 1077-79, 1979.
3. AGARWAL, R.K.; SRIVASTAVA, A.K. & SRIVASTAVA, T.N.- Studies on Thorium IV and Zirconium IV Complexes of Oxygen Donor Ligands. IV. Oxozirconium IV Complexes of Tetramethylene Sulfoxide. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 16: 311-16, 1980.
4. AGARWAL, R.K.; SRIVASTAVA, A.K. & SRIVASTAVA, T.N.- Thorium IV and Zirconium IV Complexes of Oxygen Donor Ligands. Part 6. Thorium IV Complexes of 2,6-lutidine-N-oxide and Tetramethylene Sulfoxide (TMSO). Transit. Met. Chem., 5: 95-8, 1980.
5. ARDUINI, A.L.; GARNETT, M.; THOMPSON, R.C. & WONG, T.C.T.- Magnetic and Spectral Studies on Cobalt II and Copper II Salts of Methylsulfuric and Paratolylsulfuric Acids. Can. J. Chem., 53: 3812-19, 1975.

6. ARNDT, F. & EISTERT, B. - Über Protonbeweglichkeit und Ihre Beeinflussung durch Substituenten Insbesondere durch Carbonyl and Sulfonylgruppen". Ber. Dtsch. Chem. Ges., 74: 423-54, 1941.
7. BARNARD, D.; FABIAN, J.M. & KOCK, H.P. - Valence Vibration Frequencies and Hydrogen Bond Formation of Sulfoxide and Structure Groups (Absorption Spectra and Structure of Organic Sulphur Compounds. Part V). J. Chem. Soc., 2442-53, 1949.
8. BERTAN, P.B. & MADAN, S.K. - Vibrational Spectral Studies of Tetramethylene Sulfoxide Complexes of Lanthanide Nitrates. J. Inorg. Nucl. Chem., 34: 3081-7, 1972.
9. BERTAN, P.B. & MADAN, S.K. - Vibrational Spectral Studies of the Molecular Adducts of Antimony Trichloride, Antimony Tribomide, Bismuth Tribromide, Zinc Chloride, Cadmium Chloride and Mercuric Chlorid with Tetramethylene Sulfoxide. J. Inorg. Nucl. Chem., 36: 983-8, 1974.
10. BERNEY, C.V. & WERBER, J.H. - Complexes of Sulphoxide IX. Vibrational Spectra of Tetramethylene Sulfoxide Complexes. Inorg. Chim. Acta., 5: 375-80, 1971.
11. BLASSE, G. & BRIL, A. - Characteristic Luminescence. Phillips Technical Review, 31: 303-332, 1970.
12. BORA, T. & SINGH, M.M. - Sulphoxide Compounds of Ruthenium. J. Inorg. Nucl. Chem., 39: 2282-3, 1977.
13. BORA, T. & SINGH, M.M. - Sulphoxide Complexes of Ruthenium. Transition. Met. Chem., 3: 27-31, 1978.

14. BRIAN, R.J. & MORRIS, R.H. - Vibrational Analysis of Oxygen-bonded Sulfoxide Complexes. Spectrochim. Acta, 34A: 577-82, 1978.
15. BRISDON, B.J. - Coordination Chemistry of Tungsten Dioxodichloride. Inorg. Chem., 6: 1791-5, 1967.
16. BRNICEVIC, N. & DJORDJEVIC, C. - Coordination Complexes of Niobium and Tantalum. XV. Sulfoxide Complexes of Oxibis(oxalato)niobates V. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2: 165-8, 1974.
17. BRNICEVIC, N. & KOJI-PRODIC, B. - Syntesis and Structure of Some bis and tris(oxalato)niobates (V) and tris and tetra(oxalato)tantalates (V). Proc. Int. Conf. Chem. 16th, 1974, 4.3.4.2pp., apud. Chem. Abst., 85: 71484b, 1976.
18. CAIRNS, T.; EGLINTON, G. & GIBSON, D.T. - Infrared Studies with Sulphoxides. Part I. The S=O Streching Absorption of some Simple Sulphoxides. Spectrochim. Acta, 20: 31-43 , 1964.
19. CARLIN, R.L.; ROITMAN, J.; DANKLEF, M. & EDWARDS, J. O. - Six-coordinated Mercury (II). Inorg. Chem. 1: 182-4, 1962.
20. CARO, P. & DEROUET, J. - Le Configuration $4f^3$ du Néodyme en Phase Solide: Influence de la Structure et de la Liaison Chimique, Bull. Soc. Chim. Fr., 1: 46-54, 1972.
21. CASTRO E SILVA, E. - Síntese e Caracterização de Complexos entre Óxido de Tioxano e Metanossulfonato de Lantanídeos. Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1983.

22. CHARLES, H.; HENRICKSON, K.M.N. & DARREL, P.E. - Donor Abilities of Sulfoxides, Sulfinamides and Thionylamides. Inorg. Chem., 7: 1028-9, 1968.
23. CHIERICATO JÚNIOR, G. - Compostos de Adição entre Hexafluorofosfatos de Lantanídeos (III) e Ítrio (III) e o 1-4-ditiano-monossulfóxido (DTMSO). Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1978.
24. CILENTO, G. - The Expansion of the Sulfur Outer Shell. Chem. Rev., 60: 147-67, 1960.
25. COTTON, F.A. & FRANCIS, R. - Sulfoxides as Ligands. I. A Preliminary Survey of Dimethyl Sulfoxide Complexes. J. Am. Chem. Soc., 82: 2986-91.
26. DANKLEFF, M.A.P.; CURCI, R.; EDWARDS, J.O. & PYUN, H. - The Influence of Solvent on the Oxidation of the Thioxane by Hydrogen Peroxide and by Tert-butyl hydroperoxide. J. Am. Chem. Soc., 90: 3209-18, 1968.
27. DUNN, T.M. - In Modern Coordination Chemistry, Interscience Publishers, New York (1960), Ch. 4, Apud MOELLER, T., Pergamon Texts in Inorg. Chem., first edition, The Chem. of the Lanthanides, 26:16, 1975.
28. EDWARDS, J.O. & STRITAR, J.A. - Uranil Ion Coordination. Science, 142:1651, 1963.
29. EEKHOF, J.H.; HOGEVEEN, H. & KELLOG, R.M. - Chromium Penta-carbonyl complexes of some Dihydro and Tetrahydrothiopheno Derivatives: Determination of the Type of Bonding of Chromium to a Sulfoxide Moiety. J. Organomet. Chem., 161: 361-70, 1978.

30. ELLESTAD, O.H.; KLAEBOE, P. & HAGEN, G. - The Infrared and Raman Spectra of 1,4-Thioxan , Force Constant Calculations and Vibrational Assignment for 1,4-Thioxan and 1,4-Dithian. Spectrochim. Acta., 28A: 137-47, 1972.
31. EL'YASHEVICH, M.A. - Spectra of the Rare-earth. U.S. Atomic Energy Commission Translation - AEC - Tr. 4403. Office of Commerce, Washington, D.C., 1975.
32. COTTON, F.A.; FRANCIS, R. & HORROCKS, JR., W.D. - 2. Infrared Spectra of some Dimethyl Sulfoxides Complexes. J. Phys. Chem., Ithaca, N.Y., 64: 1534-6, 1960.
33. FELICÍSSIMO, A.M.P.; VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. & SHIMIZU, Y. - Thioxane-oxide (TSO) Lanthanide Salt Adducts. Considerations about Nd³⁺ and Eu³⁺ Spectra. An. Acad. brasil. Ciênc., 52: 283-8, 1980.
34. FLEUR, A.H.M. & GROENVELD, W.L. - Complexes with Ligands Containing the S=O Group. IX. 1,4-dithiane Monosulfoxide as Ligands to Metal (II) Halides, Isothiocyanates and Nitrates. Rec. Trav. Chim. Pays Bas., 91: 317-30, 1972.
35. FOFFANI, A.; INNORTA, G.; PIGNATARO, S. & DISTEFAN, G. - Electron-impact Ionization Potentials of some Manganese, Chromium and Tungsten Organometallic Derivatives. Int. J. Mass. Spectron Ion Phys., 7: 383-90, 1971.
36. FORSBERG, J.H. - Complexes of Lanthanide (III) ions with Nitrogen Donor Ligands. Coord. Chem. Rev., 10: 195-226, 1973.

37. FRANCIS, R. & COTTON, F.A. - Complexes of Tetrahydrothiophen Oxide. J. Chem. Soc., 2078-81, 1961.
38. FRIEZE, D.M. & EVANS, S.A. - Conformational Aspects of 1,4-oxathiane-S-oxide by Carbon Magnetic Resonance Spectroscopy. J. Org. Chem., 40: 2690-1, 1975.
39. GANN, P. - The Effects of Coordination on Ligand Group Frequencies. In Vibrating Molecules: An Introduction to the Interpretation of Infrared and Raman Spectra. London, Chapman and Hill, 1971, p. 182-98.
40. GARLA, L.G. - Compostos de Adição entre Nitratos e Cloretos dos Elementos Lantanídeos e do Ítrio e Óxido de Tioxano. Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1973.
41. GEARY, W.J. - The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterization of Coordination Compounds. Coord. Chem. Rev., 7: 81-122, 1971.
42. GOPALAKRISHNAN, J. & PATEL, C.C. - Coordination Compounds of Sulfoxides. J. Science & Indust. Research, 27: 475-91, 1968.
43. GORDON, L.; SALUTSRY, M.L. & WILLARD, H.H. - Precipitation from Homogeneous Solution, John Wiley, N.Y., 1959.
44. HASE, Y. & KAWANO, Y. - Infrared and Raman Spectra of 1,4-oxathiane-4-oxide (TSO). Spectrosc. Lett., 11: 151-60, 1978.
45. HENRIE, D.E. & CHOPPIN, G.R. - Environmental Effects on f-f Transition II. "Hypersensitivity" in Some Complexes of Trivalent Neodymium. J. Chem. Phys., 49: 477-81, 1968.

46. JOHNSON, B.F.G. & SHARP, J.C. - The Chemistry of Sulfoxides for the Period 1961-1966. Quart. Rep. Sulfur Chem., 4: 1-72, 1969.
47. JØRGENSEN, C.K. - J. Inorg. Nucl. Chem., 1: 301, 1955, apud MOELLER, T., Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, first edition, The Chemistry of the Lanthanides, 26, 7, 1975.
48. JØRGENSEN, C.K. & JUDD, B.R. - **Hypersensitive Pseudo-quadrupole Transition in Lanthanides.** Mol. Phys., 8: 281-90, 1964.
49. JØRGENSEN, C.K. - The Nephelauxetic Series. Prog. Inorg. Chem., 4: 73-124, 1962.
50. JUDD, B.R. - Optical Absorption Intensities of Rare-earth Ions. Phys. Rev., 127, 750-61, 1962.
51. KARRAKER, D.G. - Hypersensitive Transition of Six and Eight Coordinate Neodymium, Holmium and Erbium Chelates. Inorg. Chem., 6: 1863-8, 1967.
52. KARRAKER, D. G. - Coordination of Trivalent Lanthanide Ions, J. Chem. Educ., 47; 424-30, 1970.
53. KLAEBOE, P. - Spectroscopic Studies of Charge Transfer Complexes. IX. Dimethyl Sulfoxide and Iodine, Acta Chem. Scand., 18: 27-37, 1964.
54. KONG, P. & ROCHON, F.D. - Halogen-bridged complexes of Platinum with Alkyl Sulfoxides, Inorg. Chim. Acta., 37: 1457-8, 1979.

55. KUKUSHKIN, Yu. N. & NAIDENOVA, T. - Properties of Tetramethylene sulfoxide as a Platinum II Ligands. Zh. Neorg. Khim., 17: 1078-82, 1972.
56. KUKUSHKIN, Yu. N.; KUZ'MINA, M.A. & SPEVAK, V.N. - Isotopic Exchange of Chlorine in Platinum II - Monosulfoxide Complexes. Radikhim., 15: 716-20, 1973.
57. KUKUSHKIN, Yu. N.; ANDRONOV, E.A. & GUR'YANOVA, G.P. - Synthesis and Study of the Acid Properties of Platinum II Aquo Complexes containing Cyclic Sulfoxides. Zh. Neorg. Khim., 19: 146-9, 1974.
58. KUKUSHKIN, Yu. N.; ANDRONOV, E.A.; KRYLOKA, G.S. & LUKICHEVA, T.M. - Effect of a Nitrate Background on Equilibriums of Platinum II Aquo Complexes. Kood.Khim., 6: 609-11, 1980.
59. KUKUSHKIN, Yu. N.; & FEDOTOVA, G.P. - Directions in the Thermal Isomerization of Chlorid and Iodide Complexes of $Pt(C_4H_8SO)(NH_2C_2H_4OH)_2$. Zh. Neorg. Khim., 25: 2482-5, 1980.
60. KUKUSHKIN, Yu. N.; ANDRONOV, E.A.; SEDOVA, G. N. & LUKICHEVA, T.M. - Thermal Isomerization of Platinum IV Chlorid Complexes with Sulfoxide and Thioxane. Zh. Neorg. Khim., 26: 702-4, 1981.
61. KUKUSHKIN, Yu. N.; TRUSOVA, K.M. & TODOROVA, N.T. - Equilibriums in Solutions of Platinum II Monosulfoxide Complexes. Zh. Neorg. Khim., 17: 2581-2, 1972.
62. LEVER, A.B.P. - Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968.

63. LIMA, W.N. - Tetramethylene Sulfoxide (TMSO) Adducts of Scandium, Gallium and Indium Chloride. An. Acad. brasil. Ciênc., 51: 647-50, 1979.
64. LYLE, S.J. & RAHMAN, M.M. - Complexometric Titration of Yttrium and Lanthanons-I. Talanta, 10: 1177-82, 1963.
65. MARTIN, D.; WEISE, A. & NICLAS, H.J. - The Solvent Dimethyl Sulfoxide. Angew. Chem. Internat. Edit., 6: 318-34, 1967.
66. MARKS, J.T. - Chemistry and Spectroscopy of Elements Organometallics. Prog. Inorg. Chem., 24:51-107, 1978.
67. MASSABNI, A.M.G. - Síntese e Propriedades Espectrais de Complexos de Fosfinóxidos com Lantanídeos. Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1976.
68. MILES, M.G.; DOYLE, G.; COONEY, R.P. & TOBIAS, R.S. - Raman and Infrared Spectra and Normal Coordinates of the Trifluoromethanesulfonates Anions and Trichloromethanesulfonate Anions. Spectrochim. Acta, 25A: 1515-26, 1969.
69. MOELLER, T.; MARTIN, D.F.; THOMPSON, L.C.; FERRUS, R.; FEISTEL, G.R. & RANDALL, W.J. - The Coordination Chemistry of Yttrium and the Rare-earth Metal Ions. Chem. Rev., 65: 1-50, 1965.
70. MOFFIT, W. - The Nature of the Sulphur-Oxygen Bond. Proc. R. Soc. London, 200A: 409-28, 1950.
71. NAGASE, K.; YOKUBAYASHI, H.; IWASE, A.; SONE, K. - Thermal Analytical Study on Coordination in Tetramethylene Sulfoxide and Dimethylsulfoxide Complexes of Trivalent Lanthanides Perchlorates. Thermochim. Acta., 17: 335-45, 1976.

72. NAJJAR, R. & VICENTINI, G. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. 5. Adducts between some Lanthanide Perchlorates and Trans-1,4-dithiane-1,4-dioxide (TDTD). Inorg. Nucl. Chem. Lett., 9: 577-82, 1973.
73. NAJJAR, R. & VICENTINI, G. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. 9. Adducts of Lanthanide Perchlorates and 1,4-dithiane-monosulfoxide (DTMSO). An. Acad. brasil. Ciên., 46: 17-21, 1974.
74. NAKAMOTO, K - Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 2nd. Ed., Wiley Int. Ed., N.Y., 1966.
75. NASCIMENTO, A.B. - Compostos de Adição entre os Percloratos de Lantanídeos e a Isoniazida (INH). Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1977.
76. NASCIMENTO, A.B. - Fundamentos de Química Inorgânica - (Mimeografado), João Pessoa, PB, 1981.
77. NIEUWENHUYSE, B. & REEDIJK, J. - Jahn-Teller Distortions in Copper (II) Complexes as Determined from ESR Powder Spectra, Chem. Phys. Lett., 22: 201-3, 1973.
78. OFELT, B.R. - Optical Absorption Intensities of Rare-earth. Phys. Rev., 127: 750-61, 1962.
79. OSÓRIO, V.K.L. - Compostos de Coordenação de 2,2-sulfinil-dietanol com alguns Metais de Transição. Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1972.
80. OSÓRIO, V.K.L.; OLIVEIRA, A. & GIESBRECHT, E. - Penta-methylene Sulfoxide Complexes of Rare-Earth Perchlorates, J. Inorg. Nucl. Chem., 42: 930-2, 1980.

81. PEARSON, R.G. - Hard and Soft Acids and Bases - J. Amer. Chem. Soc., 85: 3533-9, 1963.
82. PEACOCK, R.D. - The Intensities of Laporte forbidden Transitions of the d and f Block Transition Metal Ion. J. Mol. Struct., 46: 203-27, 1978.
83. PERRIER, M. & VICENTINI, G. - N,N,N',N'-tetramethylurea (TMU). Adducts of the Lanthanide Perrhenates, J. Inorg. Nucl. Chem., 33: 2497-501, 1971.
84. PERRIER, M. & VICENTINI, G. - Addition Compounds of Hydrated Lanthanide Perchlorates and Thioxane-oxide. An. Acad. brasil. Ciênc., 46: 13-6, 1974.
85. PHILLIPS, G.M.; HUNTER, J.S. & SUTTON, L.E. - An Investigation of the Occurrence of the Coordinate or Dative Link by Electric Dipole-moment Measurements. J. Chem. Soc., 146-62, 1945.
86. POLLER, R.C. & TOLEY, D.L. - Complexes of the Cis and Trans Forms of p-dithiane Disulfoxide and p-dithiane Monosulfoxide with Phenyltin Chlorides and with Stannic Iodide. J. Chem. Soc., A: 2035-6, 1967.
87. PRICE, C.C. & GILLIS, R.G. - Spectra and Molecular Refraction for some Unsaturated Sulfites and Sulfonates, J. Amer. Chem. Soc., 75: 4750-53, 1953.
88. PRICE, J.H.; WILLIAMSON, A.N.; SCHRAM, R.F. & WAYLAND, B. - Palladium (II) and Platinum (II) Alkylsulfoxide Complexes. Examples of Sulfur-bonded, Mixed Sulfur and Oxygen Bonded, and totally Oxygen Bonded Complexes. Inorg. Chem., 11: 1280-4, 1972.

89. PRICE, J.H.; SCHRAM, R.F. & WAYLAND, B.B. - Sulfur and Oxygen Coordination Sites in Cationic Palladium (II) Sulfoxides Complexes: An entirely Oxygen Bonded Complex. J. Chem. Soc., 1377-8, 1970.
90. REEDIJK, J. & VAN-DER-KRAAN, A.M. - Mössbauer Effect of Octahedral Iron(II) solvates. Rec. Trav. Chim. Pays Bas., 88: 828-32, 1969.
91. REEDIJK, J.; FLEUR, A.H.M. & GROENVELD, W.L. - Complexes with Ligands containing S=O. VIII. Metal Solvents with the Ligand 1,4-dithiane-1-oxide. Rec. Trav. Chim. Pays Bas., 88: 1115-31, 1969.
92. REYNOLDS, W.L. - Dimethyl Sulfoxide in Inorganic Chemistry. Prog. Inorg. Chem., 12: 1-99, 1970.
93. SAMS, J.R.; RANDALL, R.S. & WEDD, R.W.J. - Mössbauer and Infrared Spectra of some 1/1 and 1/2 Sulfoxide Complexes of Diphenyltin dichloride. J. Organometal. Chem., 30: c19-21, 1971.
94. SCHLAFFER, H.L. & SCHAFFERMICHT, W. - Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel für Anorganische Verbindungen. Angew. Chem., 72: 618-26, 1960.
95. SEMINARA, A. & RIZZARELLI, E. - Trifluoromethanesulfonate as Non-coordinating Anion in Lanthanide Complexes. Inorg. Chim. Acta., 40: 249-56, 1980.
96. SERRA, O.A.; PERRIER, M.; OSÓRIO, V.K.L. & KAWANO, Y. - Hexafluorophosphate as a Non-coordinating Anion in Lanthanide Complexes. II. Thioxane Oxide Complexes. Inorg. Chim. Acta., 17: 135-8, 1976.

97. SERRA, O.A. - Algumas Informações Estruturais de Compostos de Eu^{3+} através do Estudo de Espectro de Fluorescência. Tese de Livre-Docência, IQ-USP, São Paulo, 1976.
98. SINHA, S.P. - Spectroscopic Investigations of Some Neodymium Complexes. Spectrochim. Acta., 22: 57-62, 1966.
99. SINHA, S.P. - Complexes of the Rare-Earths. New York, Pergamon Press, 1966.
100. SINHA, S.P. - Europium. Springer-Verlang, New York, Inc., 1967.
101. SINHA, S.P. - Structure and Bonding in Highly Coordenated Lanthanide Complexes. Struct. Bonding, 25: 69-147, 1976.
102. SPEK, A.L. - Hexakis(1,4-dithiane monosulfoxide)manganese (II)Perchlorates, $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{MnO}_{14}\text{S}_{12}$. Cryst. Struct. Commun., 2: 331-4, 1973.
103. SZAREK, W. A.; VYAS, D.M.; SEPUCHRE, A.M.; GERO, S.D. & LUKACS, G. - Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of 1,4-oxathioxane Derivatives. Can. J. Chem., 53: 2041-7, 1974.
104. THOM, K.F. - "Substantially pure, Anhydrous Rare Earth Fluorides". U.S. Patent, 3,615, 169: Apud Chem. Abstr., 76: 5436a, 1972.
105. THOM, K.F. - Rare Earth Fluoroaliphatic Sulfonates. U.S. Patent 3, 796, 738, Apud Chem. Abstr., 81: 13114n, 1974.
106. TOMA, H.E. - Intervalence Electron Transfer Spectra of Several Iron(III) and Copper(II)Pentacyanoferrate(II)Complexes. J. Inorg. Nucl. Chem., 38: 431-4, 1976.

107. TOMA, H.E. ; GIESBRECHT, E.; MALIN, J.M. & FLUCK, E. - Correlations of Mössbauer and Visible-UV Spectra with the Aqueous Substitution Reactivity of Several Substitution Reactivity of Several Substituted Pentacyano - ferrate II Complexes. Inorg. Chim. Acta., 14: 11-5, 1975.
108. UMEDA, K. - Compostos de Adição entre Perrenatos de Ítrio e Lantanídeos (III) e o Tetrametilenosulfóxido (TMSO). Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1976.
109. VAN LEEUWEN, P.W.N.M. & GROENVELD, W.L. - Complexes of Ligands Containing S=O. III. Tetramethylene Sulfoxide and Pentamethylene Sulfoxide; Jahn-Teller Effects in Infrared Spectra. Rec. Trav. Chim. Pays. Bas., 86; 721-30, 1967.
110. VAN LEEUWEN, P.W.N.M. & GROENVELD, W.L. - Complexes of Ligands Containing S=O. V. Ligands Field Spectra of Cobalt (II) and Nickel (II) Compounds, Rec. Trav. Chim. Pays Bas., 86: 1219-26, 1967.
111. VICENTINI, G. & GARLA, L.C. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. III. Adducts of Lanthanide Nitrates and Chlorides with Thioxane-oxide . J. Inorg. Chem. 35: 3973-9, 1973.
112. VICENTINI, G. & VIEIRA, A.M.S. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. 13. Adducts of Lanthanide Bromides and Tetramethylene Sulfoxide (TMSO) and Thioxane Oxide (TSO). An. Acad. brasil. Ciênc., 48: 725-9, 1976.
113. VICENTINI, G.; FELICÍSSIMO, A.M.P. & ZINNER, L. B. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. XVI. Adducts of Lanthanide Perrhenates and Thioxane Oxide. J. Inorg. Nucl. Chem., 39: 1837-7, 1977.

114. VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. & CARVALHO, L.R.F. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. XI. Adducts of Lanthanides Hexafluorophosphates and Thioxane-oxide(TSO). An. Acad. brasil. Ciênc., 47: 87-9, 1975.
115. VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. & CARVALHO, L.R.F. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. X. Hexafluorophosphate Adducts of Tetramethylene Sulfoxide (TMSO). J. Inorg. Nucl. Chem., 37: 607-9, 1975.
116. VICENTINI, G. & ZINNER, L.B. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. II. Adducts between Lanthanide Nitrates and Tetramethylene Sulfoxide. J. Inorg. Nucl. Chem., 35: 215-22, 1973.
117. VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. & ROTHSCHILD, L. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. VII. Adducts between Lanthanide Chlorides and Tetramethylene Sulphoxide. An. Acad. brasil. Ciênc., 45: 353-7, 1973.
118. VICENTINI, G.; UMEDA, K. & GIOLITO, I. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. XIV. Adducts of Lanthanide Perrhenates and Tetramethylene Sulfoxide. An. Acad. brasil. Ciên., 49: 143-5, 1977.
119. VICENTINI, G. & LIMA, W.N. - Addition Compounds of Scandium, Gallium and Indium Perchlorates with Thioxane Oxide and Tetramethylene Sulfoxide. An. Acad. brasil. Ciênc., 45: 219-22, 1973.
120. VICENTINI, G. & PERRIER, M. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. IV. Adducts between Lanthanides Perchlorates and Thioxane Oxide. J. Inorg. Nucl. Chem., 35: 77-9, 1974.

121. VICENTINI, G. & VIEIRA, A.M.S. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. VIII. Adducts of Lanthanide Isothiocyanates and Thioxane Oxide (TSO). An. Acad. brasil. Ciênc., 45: 371-6, 1973.
122. VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. & ZINNER, K. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. IX. Adducts of Lanthanide Iodides and Thioxane Oxide. J. Inorg. Nucl. Chem., 40: 690-3, 1978.
123. VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. & CARVALHO, L.R.F. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. XII. Adducts of Lanthanide Hexafluorophosphates and Trans-1,4-dithiane - 1,4 - dioxide . J. Inorg. Nucl. Chem., 37: 2021-3, 1975.
124. VICENTINI, G. & CHIERICATTO, G. Jr. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. XX. Adducts of Lanthanide Hexafluorophosphates and 1,4-dithiane Monosulfoxide (DTMSO). An. Acad. brasil. Ciênc., 51: 217-24, 1979.
125. VIEIRA, A.M.S. - Compostos de Adição entre Brometos de Elementos Lantanídicos e os Ligantes; Óxido de Tioxano e Tetrametilenossulfóxido. Tese de Doutorado, IQ-USP , São Paulo, 1975.
126. WHAN, R.E. & CROSBY, G.A. - Luminescence Studies of Rare-earth Complexes: Benzoylacetonate and Dibenzoylmethide Chelates. J. Mol. Spectrosc., 8: 315-27, 1962,
127. WYBORNE, B.G. - Spectroscopy Properties of Rare-Earths. Interscience Publishers, New York, 1965 . Apud. Moëller, T. - The Chemistry of the Lanthanides, 26, 9, 1975.

128. ZINNER, L.B. & VICENTINI, G. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. VI. Lanthanide Isothiocyanate Adducts of Tetramethylene Sulphoxide. An. Acad. brasil. Ciênc., 45: 225-6, 1973.
129. ZINNER, L.B. & VICENTINI, G. - Cyclic Sulphoxides as Ligands. XVIII. Hydrated Lanthanide Iodide Adducts of Tetramethylene Sulfoxide. J. Inorg. Nucl. Chem., 39: 2288-9, 1977.
130. ZINNER, L.B. & VICENTINI, G. - Adducts of Lanthanide Iodides and Tetramethylene Sulphoxides. In Rare-Earth in Modern Science and Technology, Plenum Press, New York, p. 155-60, 1978.
131. ZINNER, L.B. & VICENTINI, G. - Sulphoxides as Ligands. XXI. Adducts of Lanthanide Methanesulphonates and Tetramethylene Sulphoxide. J. Inorg. Nucl. Chem., 42: 1349-53, 1980.
132. ZINNER, L.B. & ARAÚJO, F. A. - Adducts of Lanthanide Trifluoromethanesulfonates and Tetramethylene Sulphoxide (TMSO). In The Rare-Earths in Modern Science and Technology. Plenum Press, New York, 217-21, 1982.
133. ZINNER, L.B. - Complexos de Trifluoroacetatos dos Lantanídeos e Ítrio com o Óxido de Tioxano (TSO). An. Acad. brasil. Ciênc., 36: 185-99, 1982.
134. ZINNER, L.B. & VICENTINI, G. - Adducts of Lanthanide Trifluoromethanesulfonates and Hexamethylphosphoramide (HMPA). J. Inorg. Nucl. Chem., 43: 193-8, 1980.