UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Química Fundamental

**COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE METANOSSULFONATOS
DE LANTANÍDEOS (III) E A 3-PICOLINA-N-ÓXIDO (3-picNO)**

JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS

Dissertação de Mestrado -

Orientador:

Profa. Dra. LÉA BARBIERI ZINNER

SÃO PAULO

- 1984 -

Por mais que existam obstáculos,
DEUS me dá a certeza de que
nada será impossível; seu apoio
foi decisivo para esta realização.

À LUZIA, pelo carinho, estímulo, compreensão e amor.
Ao meu filho ANDRÉ, a quem dedico, especialmente, o
esforço despendido neste trabalho.

Aos meus pais, a quem devo minha formação e
aos meus irmãos e familiares pelo incentivo
e apoio.

À mestra e orientadora Profa. Dra. LÉA BARBIERI ZINNER, o meu sincero reconhecimento pela amizade, dedicação, interesse e segura orientação desprendida em todas as etapas desta dissertação.

Ao Prof. Dr. ANTONIO MACHADO FONSECA NETTO,
pelo incentivo, estímulo e conhecimentos
transmitidos, que permitiram minha iniciação
e caminhada na carreira didática, o meu
"reconhecimento" pelo apoio e credibilidade
depositada através dos anos e, principalmente,
pela amizade.

Aos meus alunos dedico meu aprimoramento
profissional, com as minhas desculpas se
em algum momento lhes faltou orientação.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa concedida;
- ã Escola de Engenharia Mauã, que vem contribuindo para o meu desenvolvimento profissional, e a todos os colegas desta Instituição;
- ao Prof. Dr. GERALDO VICENTINI, pela oportunidade concedida, pelo exemplo de humildade, nobreza de caráter e sábias sugestões;
- ao Prof. Dr. ARIVALDO BEZERRA DO NASCIMENTO, pela curta presença, mas enormes ensinamentos;
- ã Profa. Dra. ALICE CUNIO MACHADO FONSECA, pela valiosa contribuição;
- ao Prof. RUY MENEGONI PEDROSO, pelo auxílio nos momentos difíceis;
- ao sr. JOÃO BATISTA DE SOUZA, do Instituto de Geo-Ciências, pela obtenção dos difratogramas de raios-X;
- aos companheiros HERMI e ADEMIR, pela solidariedade, espírito de coleguismo e companhia nesta mesma caminhada...
- aos professores, estagiários e funcionários do Instituto de Química, especialmente do Bloco 8 inferior, pela amizade, atenção e valiosas sugestões;
- ã LIN CHAU LING, pela dedicação e paciência na datilografia e, principalmente, pela amizade;
- ã Direção e amigos da E.E.P.S.G. "Maria Trujilo Torloni";
- aos amigos da Faculdade "Oswaldo Cruz" e
- a todos os amigos que direta ou indiretamente contribuíram nesta realização,

o meu agradecimento,

Í N D I C E

	Pág.
1. <u>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</u>	1
2. <u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONSIDERAÇÕES GERAIS</u>	3
2.1. <u>INTRODUÇÃO</u>	3
2.2. <u>CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE LANTANÍDEOS</u>	4
2.3. <u>CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AMINÓXIDOS AROMÁTICOS</u>	10
3. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	25
3.1. <u>MATÉRIAS PRIMAS</u>	25
3.1.1. <u>Óxidos dos Elementos Lantanídeos</u>	25
3.1.2. <u>Ácido Metanossulfônico (HMS)</u>	25
3.1.3. <u>3-picolina-N-óxido (3-picNO)</u>	26
3.1.4. <u>Meio de Interação</u>	26

4. <u>DISCUSSÃO E RESULTADOS</u>	37
4.1. ASPECTOS GERAIS	37
4.2. RESULTADOS ANALÍTICOS E ESTEQUIOMETRIA	42
4.3. INTERVALOS DE FUSÃO DOS COMPOSTOS $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$	46
4.4. TESTES DE SOLUBILIDADE DOS COMPOSTOS $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$	48
4.5. CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA	49
4.6. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X - MÉTODO DO PÓ	56
4.7. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRATERMELHO	62
4.7.1. <u>Introdução</u>	62
4.7.2. <u>Considerações sobre o Íon Metanossulfonato (CH_3SO_3^-)</u> ...	64
4.7.3. <u>Coordenação e Espectro Infravermelho da 3-picNO</u>	71
4.7.4. <u>Considerações sobre os Espectros dos Compostos de Adição</u>	75
4.8. ESPECTROS ELETRÔNICOS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL	83
4.8.1. <u>Características Espectroscópicas dos Lantanídeos</u>	83
4.8.2. <u>Espectro de Absorção na Região do Visível, do Composto $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$</u>	94
4.8.2.1. Aspectos Gerais	94
4.8.2.2. Análise e Dados dos Espectros	97

4.9. ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA NA REGIÃO DO VISÍVEL	105
4.9.1. <u>A Fluorescência dos Complexos Lantanídicos</u>	105
4.9.2. <u>Espectro de Emissão do Composto Eu(III)-2(3-picNO)</u> <u>no Estado Sólido</u>	113
4.9.3. <u>Espectro de Emissão do Composto Eu(III)-2(3-picNO)</u> <u>em Metanol</u>	110
4.10. FLUXOGRAMA GERAL DE CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO	112
5. <u>RESUMO E SUMMARY</u>	123
5.1. RESUMO	123
5.2. SUMMARY	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Desde 1960, Vicentini e colaboradores /132/ têm estudado a preparação e caracterização dos compostos de adição, formados entre vários sais lantanídicos e uma grande variedade de ligantes orgânicos.

Os íons lantanídeos exibem, em seus complexos, altos números de coordenação, que existem em função do tamanho do íon central do ligante e também da natureza do ligante.

Como o tamanho do cátion Ln^{3+} diminui do La^{3+} ao Lu^{3+} , um decréscimo no número de coordenação tem sido observado em vários casos /71/. Ligantes volumosos, de um modo geral, produzem complexos lantanídicos com número de coordenação relativamente baixos /104/. Se o ânion também compete com o ligante orgânico para se coordenar ao íon me-

tálico, o número de coordenação é influenciado principalmente pela natureza daquele. Os ânions não coordenantes permitem com maior facilidade a interação metal-ligante, enquanto os coordenantes dificultam a entrada do ligante orgânico na primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo, devido aos efeitos estéricos.

Os estudos de preparação e caracterização de complexos lantanídicos contendo como ligante orgânico um aminóxi do aromático teve início em 1964 /80/. O nosso objetivo é desenvolver um estudo para contribuir e ampliar os conhecimentos de síntese e caracterização de compostos deste tipo, trabalhando, mais especificamente, com um ligante do grupo das picolinas-N-óxido (picNO).

Pela literatura, verifica-se que tais estudos, até o momento, estiveram voltados para os compostos de adição de vários sais de lantanídeos contendo como ligante a 2-picNO. Muito pouco se estudou em relação ao ligante 3-picNO.

Neste trabalho, apresentamos a preparação e caracterização dos compostos de adição entre metanossulfonatos de lantanídeos e a 3-picNO. Pretendemos estabelecer algumas comparações com aqueles compostos de adição do mesmo sal com o ligante 2-picNO/134/, com o objetivo de verificar se a mudança do grupo metil da posição 2 a 3, no anel piridínico, influencia o número de coordenação dos compostos, uma vez que na 2-picNO os efeitos do impedimento estérico são mais pronunciados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo, discutiremos aspectos gerais de algumas espécies envolvidas no presente trabalho.

Serão feitas algumas considerações sobre os lantanídeos e aminóxidos aromáticos. As Tabelas 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5 apresentam os compostos de adição de sais de lantanídeos que contêm como ligante a piridina-N-óxido ou a n-metil-piridina-N-óxido, para $n = 2, 3$ ou 4 , encontrados na literatura.

Os aspectos gerais do íon metanossulfonato serão discutidos no Ítem 4.7.2, com ênfase nos espectros de absorção na região do infravermelho. Não se fará qualquer discussão ou resumo da caracterização dos sais ou compostos de adição formados com esse ânion, porque tal estudo foi apresentado por Zinner em sua tese de Livre-Docência /141/.

2.2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS LANTANÍDEOS

Os elementos escândio e ítrio do grupo IIIB do sistema periódico e aqueles com os números atômicos de 57 (La) até 71 (Lu) formam o grupo dos elementos denominados terras raras, devido à sua ocorrência como óxidos (óxido = terra, segundo a nomenclatura antiga). Escândio, ítrio e lantânio iniciam, respectivamente, as 1^a, 2^a e 3^a séries de transição d. A configuração externa no estado fundamental do átomo é $(n-1)d^1 ns^2$, onde $n = 4$ para o escândio, $n = 5$ para o ítrio e $n = 6$ para o lantânio.

Esses elementos são muito eletropositivos, seus compostos são essencialmente iônicos e suas propriedades químicas são determinadas, de um modo geral, pelo tamanho do íon tripositivo (Me^{3+}) que termodinamicamente é o mais estável. O escândio, elemento mais leve do grupo, apresenta raios atômico e iônico fora do intervalo de variação dos raios dos outros elementos; portanto, não será estudado neste trabalho.

Os lantanídeos são os elementos subsequentes ao lantânio e apresentam, paulatinamente, um preenchimento do nível 4f (adicionado à configuração do lantânio) com 14 elétrons. O fato dos elementos lantânio e ítrio serem indistinguíveis dos lantanídeos em tantos aspectos faz com que eles sejam operacionalmente também classificados como estes.

Neste trabalho, quando não existir qualquer ressalva, serão denominados lantanídeos os elementos La-Lu e Y. O promécio ($Z = 61$) não está incluído em nossos estudos por ser um elemento radioativo.

O ítrio ($Z = 39$), situado acima do lantânio no grupo dos elementos de transição IIIB, embora não pertença à série lantanídica, tem propriedades químicas muito semelhantes aos lantanídeos. O íon Y^{3+} é similar ao La^{3+} , por apresentar, também, configuração de gás nobre. Seu raio está entre os do Ho^{3+} e Er^{3+} .

Nos lantanídeos, a energia e a extensão dos orbitais 4f diminuem muito abruptamente com o aumento da carga nuclear, ficando com energia mais baixa que os orbitais 5d. Isto resulta na blindagem dos elétrons 4f pelos $5s^2 5p^6$.

As configurações do estado fundamental dos átomos e cátions lantanídicos são, comumente, atribuídas a partir dos espectros de emissão / 83 /. O preenchimento dos orbitais 4f com o aumento do número atômico não é perfeitamente regular, sendo possíveis 2 tipos de configuração para os átomos:

Esta variação nas configurações dos átomos pode ser atribuída à maior estabilidade termodinâmica adquirida pelo subnível $4f^7$ (semi-preenchido) e $4f^{14}$ (totalmente preenchido), pois as energias relativas a estes dois tipos de configurações são próximas. Isto também se observa para os íons mono e bivalentes, mas nos trivalentes não ocorre, embora uma perfeita regularidade no preenchimento dos orbitais 4f pode ser notada.

A Tabela 2.1 apresenta as configurações eletrônicas para o átomo (Ln^0) e íons gasosos (Ln^{x+}). Como complemento, são incluídos os termos espectroscópicos e raio iônico médio dos íons Ln^{3+} /83/.

Devido à configuração ns^2 , seria esperado para os lantanídeos valência $2+$; no entanto, isto só ocorre em condições especiais e as espécies bivalentes são instáveis. O estado trivalente é característico para todos os lantanídeos, tanto em compostos sólidos como em soluções aquosas ou em outros solventes. Este estado de oxidação é formado pela perda dos elétrons $6s^2 4f$ ou $6s^2 5d$, e não depende apenas da configuração eletrônica, mas também da energia de ionização, de ligação e reticular e, no caso de soluções, da energia de solvatação. Contudo, alguns elementos podem aparecer como bivalentes (Eu^{2+} , Yb^{2+} e Sm^{2+}) e outros como tetravalentes (Ce^{4+} , Tb^{4+} e Pr^{4+}).

Ao longo da série lantanídica os raios atômicos e iônicos diminuem com o aumento do número atômico. Este decréscimo é conhecido como "contração lantanídica", resultante da blindagem imperfeita de um elétron $4f$ por outro do mesmo nível. Como a carga nuclear aumenta com a adição de elétron aos orbitais $4f$, cada elétron adicionado experimenta uma atração eletrostática por parte do núcleo e o resultado é um decréscimo no tamanho do arranjo total $4f^n$ e, conseqüentemente, no tamanho dos átomos e íons. O mesmo efeito é notado em cada série de transição d , mas sempre menos pronunciado.

A contração lantanídica permite incluir o Y^{3+} dentro da série e é suficiente para causar diferenças em algumas propriedades ligadas ao tamanho dos íons, como por exemplo:

- a) diminuição do número de coordenação;
- b) decréscimo na basicidade;
- c) decréscimo no caráter iônico de compostos binários sólidos;
- d) aumento na dificuldade de oxidação ao longo da série.

Os íons lantanídeos que têm eletrões desemparelhados são coloridos e paramagnéticos.

Os íons Ln^{3+} se comportam como ácidos de Lewis, duros ou da classe "a" /96, 1/, coordenam-se preferencialmente com bases duras, como por exemplo os átomos de oxigênio, nitrogênio, flúor, ou seja, ligantes bastante eletronegativos. Comparados aos íons de metais de transição d , os íons lantanídeos coordenam-se diferentemente. Nos íons de metais de transição os orbitais d contribuem significativamente para a formação do complexo ou ligação metal-ligante; já nos lantanídeos, isto não ocorre com os orbitais $4f$, que são blindados pelos elétrons internos e ainda pelos elétrons $5s^2 5p^6$; isto torna pequena a possibilidade de sobreposição dos orbitais $4f$ com os orbitais do ligante.

As interações dos íons lantanídeos com um ânion que seja mono, bi ou tridentado, ou então uma atração íon-dipolo são, quase exclusivamente, de caráter eletrostático. Como os orbitais f têm uma certa orientação, quase não interagem com os ligantes. Pode-se admitir a existência de uma geometria esférica, isto é, a atração eletrostática em torno do íon lantanídeo é uniforme. Portanto, o íon metálico procura acomodar ao seu redor o máximo de ligantes de modo a neutralizar a sua carga positiva. Como o íon apresenta uma razoável atração, dirigida igualmente em todas as direções, muitos ligantes se acomodarão. Isto dá origem a uma ligação metal-ligante muito fraca e de caráter pouco direcional. Já nos metais de transição d , de raio iônico menor, esta interação é forte e de acentuado caráter direcional. Para que haja uma blindagem da carga positiva e a repulsão entre os ligantes não seja muito grande, quanto menor e mais dentado for o ligante, maior será o número de coordenação esperado.

Nos íons lantanídeos, o número de coordenação normalmente varia de 6 a 9, sendo 8 o mais comum. Em alguns casos, com ligantes pequenos, como nitrato, que pode atuar como bi ou tridentado, o número de coordenação pode ser de 10 a 12. Os poliedros de coordenação mais comuns são: prisma trigonal, octaedro, antiprisma quadrado e dodecaedro.

2.3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AMINÓXIDOS AROMÁTICOS

Os aminóxidos aromáticos podem ser formados pela N-oxidação da amina aromática correspondente. A N-oxidação provoca uma alteração significativa na reatividade do anel aromático, devido a uma inversão na distribuição da densidade eletrônica do anel, em confronto com a observada na amina correspondente /57/.

O átomo de oxigênio em N-óxido é mais polar do que em outros oxo-doadores tais como álcool, éter e amidas. Esta afirmação é apoiada pelo momento dipolar /63, 113, 75/ estudos termodinâmicos /72/. O grupo N-O é fortemente polarizado em ambas direções, podendo atuar como um grupo doador ou receptor de elétrons /61/, facilitando ambas substituições nucleofílica e eletrofílica. Em contraste, a substituição eletrofílica não é fácil nas aminas aromáticas.

Em aminóxidos aromáticos, os elétrons do oxigênio estão conjugados com o anel aromático, enquanto nos alifáticos isto não pode ocorrer. Por isso, a basicidade dos aminóxidos aromáticos pode ser sistematicamente variada pelas posições e propriedades doadoras ou receptoras dos substituintes no anel /32/.

A piridina-N-óxido envolve, praticamente, contribuições iguais das estruturas canônicas I, II e III /49/.

Os efeitos dos substituintes no anel são manifestados por mudanças nas propriedades físicas e químicas dos compostos. Substituintes receptores de elétrons aumentam a contribuição da estrutura II, manifestando deslocamento do modo de estiramento ν_{NO} do aminóxido livre para frequências mais altas, graças a um aumento no caráter de dupla ligação do grupo N-O. Por sua vez, substituintes doadores de elétrons aumentam a contribuição da estrutura III e manifestam um deslocamento do modo ν_{NO} para frequências menores /114/, como mostra a Tabela abaixo:

AMINÓXIDO	ν_{NO} (cm^{-1})
piridina-N-óxido	1250
4-nitro-piridina-N-óxido	1269
4-metoxi-piridina-N-óxido	1205

Outro fato que mostra claramente o efeito causado por grupos substituintes no anel são as diferenças entre os momentos dipolares das aminas e dos aminóxidos correspondentes, as quais diminuem com o aumento do poder receptor de elétrons do substituinte e crescem com o aumento do poder doador /56/, como mostra a Tabela abaixo:

AMINA	MOMENTO DIPOLAR (D)	AMINÓXIDO AROMÁTICO	MOMENTO DIPOLAR (D)
piridina	2,22	piridina-N-óxido	4,24
4-nitro-piridina	1,65	4-nitro-piridina-N-óxido	0,69
4-metoxi-piridina	2,96	4-metoxi-piridina-N-óxido	5,08

A posição dos substituintes no anel da piridina-N-óxido é outra causa que altera algumas propriedades do aminó-xido aromático.

Trabalhos anteriores, citados nas Tabelas 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5, sobre compostos de adição entre percloratos de lan-tanídeos com piridina-N-óxido, 4, 3 ou 2-picolina-N-óxido mos-traram que a presença de um grupo metil nas posições 3 e 4 do anel não introduz qualquer interferência no sítio de coordena-ção, mas sua presença na posição 2 produz efeitos estéricos resultando num decréscimo do número de coordenação. Estes efeitos parecem prevalecer quando o ânion não compete com o ligante na coordenação, ou seja, em ânions não coordenantes. Por isso, quando o ânion apresenta capacidade tipicamente co-ordenante, é de suma importância considerar a basicidade do ligante orgânico.

A 3-picolina-N-óxido, aminóxido aromático emprega-do como ligante dos compostos de adição desse trabalho, é um sólido que apresenta:

fórmula geral	:	C_6H_7NO
peso molecular		109,1288
ponto de fusão		38-40°C
ponto de ebulição		150°C (15 mmHg)
momento dipolar		4,33 D

e é representado por Shindo/114/ pela estrutura:

O grupo metil na posição 3 do anel da piridina-N-óxido age como substituinte receptor de elétrons /50/. Do ponto de vista da coordenação, é um ligante mais fraco que as outras picolinas-N-óxido e a 2,6-lutidina-N-óxido (2,6-dimetilpiridina-N-óxido)/109/.

Tabela 2.2 - Compostos de adição de sais de lantanídeos e a piridina-N-óxido (pyO)

COMPOSTOS	CARACTERIZAÇÃO	REF.
$\text{EuD}_4 \cdot \text{pyO}$	D = 1,3-difenil-1,3-propanadianato Espectro infravermelho. Espectros de fluorescência. Reflectância. Termogravimetria.	69 17
$\text{Ln}(\text{pyO})_8(\text{ClO}_4)_3$	Ln = La-Sm, Gd, Yb, Y Espectro infravermelho. Condutância molar. Espectros de absorção.	70
	Ln = Eu Espectros de fluorescência	12
	Ln = La-Lu, Y Espectro infravermelho. Condutância molar.	127
	Ln = La e Nd Determinação da estrutura por difração de raios-X.	4 3
	Ln = La, Pr-Ho Difratogramas de raios-X. Espectro infravermelho.	48
	Ln = La Espectros R.M.N.	26
	Ln = Nd, Ho Espectros de absorção na região do visível	85

(continuação da Tabela 2.2)

COMPOSTOS	CARACTERIZAÇÃO	REF.
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7(\text{pyO})$	Ln = Er, Tm, Yb Difratogramas de raios-X. Espectro infravermelho	48
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5(\text{pyO})\text{H}_2\text{O}$	Ln = Pr, Nd, Ho Difratogramas de raios-X. Espectro infravermelho	48
$[\text{Ln}(\text{pyO})_4(\text{NO}_3^-)]\text{A}_2$ A = NO_3^- , ClO_4^- ou $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$	Ln = La, Lu, Y Espectro infravermelho Condutância molar. Análise térmica.	97
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8(\text{pyO})$	Ln = La, Nd, Sm, Lu, Yb, Ho. Espectro infravermelho Análise térmica. Condutância molar.	84
	Ln = La-Ho Espectro infravermelho Condutância molar. Espectro de absorção e emissão na região do visível. Análise térmica.	85
$\text{LnI}_3 \cdot 8(\text{pyO})$	Ln = Eu Espectros de fluorescência.	12
	Ln = La, Pr, Nd, Tb, Dy, Er, Yb, Y Espectro infravermelho Peso molecular. RMN. Condutância molar.	101
$\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 8(\text{pyO})$	Ln = Eu Espectros de fluorescência.	12

(continuação da Tabela 2.2)

COMPOSTOS	CARACTERIZAÇÃO	REF.
$\text{LnBr}_3 \cdot 8(\text{pyO})$	Ln = Eu Espectros de fluorescência.	12
$(\text{LnBr}_2 \cdot 8\text{pyO})\text{Br}$	Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Er Espectro infravermelho. R.M.N. Condutância molar.	121
$(\text{LnBr}_2 \cdot 6\text{pyO} \cdot 2\text{H}_2\text{O})\text{Br}$	Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb, Y Espectro infravermelho. Condutância molar.	126
$\text{LnCl}_3 \cdot 8\text{pyO}$	Ln = Eu Espectros de fluorescência.	12
	Ln = La, Pr, Nd, Sm, Er, Y Espectro infravermelho. R.M.N. Condutância molar.	121
$[\text{Ln}(\text{pyO})_n][\text{Cr}(\text{SCN})_6]$	La = La-Lu, Y (n = 6, 7, 8, 10) Espectro infravermelho. Análises térmicas.	92
	Ln = La-Lu (n = 6, 7, 8) Análises térmicas. Propriedades cristalópticas e magnéticas. Condutância molar.	93
$\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot y(\text{pyO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Ln = La, Nd y = 4, x = 2 Ln = Eu y = 4, x = 1 ; Ln = Er y = 3, x = 2 Espectro infravermelho. Análise térmica. Condutância molar.	84

(continuação da Tabela 2.2)

COMPOSTOS	CARACTERIZAÇÃO	REF.
$\text{Ln}(\text{NCS})_3\text{y}(\text{pyO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	<p>$\text{Ln} = \text{La-Tb} \quad \text{y} = 4, \text{ x} = 2$</p> <p>$\text{Ln} = \text{Ho-Tm} \quad \text{y} = 3, \text{ x} = 2$</p> <p>Espectro infravermelho. Condutância molar. Espectros de absorção e emissão na região do visível. Análise térmica.</p>	85
$\text{Ln}(\text{pyO})_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	<p>$\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Eu, Tb, Ho}$</p> <p>Espectro infravermelho. Espectros de absorção e emissão na região do visível. Condutância molar. Análises térmicas.</p>	111
$\text{Ln}(\text{SDBM})_3(\text{pyO})_2$ SDBM = 3-mercapto-1,3-difenil prop-2-eu-1-ona (monotio-dibenzoilmetano)	<p>$\text{Ln} = \text{Eu, Nd}$</p> <p>Condutância molar. Espectro infravermelho. Espectro de absorção na região do visível. Difrátogramas de raios-X.</p>	86

Tabela 2.3 - Compostos de adição de sais de lantanídeos
e a 2-picolina-N-óxido (2-picNO)

COMPOSTOS	CARACTERIZAÇÃO	REF.
$\text{LnBr}_3 \cdot 5(2\text{-picNO})$	Ln = La, Pr-Sm, Ho, Yb, Y Espectro infravermelho. Condutância molar.	124
$\text{LnCl}_3 \cdot 4(2\text{-picNO})$	Ln = La, Pr Espectro infravermelho. Condutância molar.	122
$\text{LnCl}_3 \cdot 5(2\text{-picNO})$	Ln = Nd, Sm, Tb, Er, Y Espectro infravermelho. Condutância molar.	122
$\text{LnCl}_3 \cdot (2\text{-picNO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ln = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho Espectro infravermelho. Condutância molar. Espectros de fluorescência. Difratoogramas de raios-X.	27
	Ln = Nd, Eu Espectros de absorção e emissão na região do visível.	147
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7(2\text{-picNO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ln = Pr-Sm, Gd, Dy, Ho, Yb Espectro infravermelho. R.M.N. Condutância molar.	66
	Ln = Yb, Lu Espectros infravermelho. Condutância molar. Difratoogramas de raios-X.	144

(continuação da Tabela 2.3)

COMPOSTOS	CARACTERIZAÇÃO	REF.
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7(2\text{-picNO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ln = La-Tm, Y Espectro infravermelho. Condutância molar. Difratoqramas de raios-X.	144
	Ln = Nd, Eu Espectros de absorção e de emissão na região do visível.	147
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3(2\text{-picNO})$	Ln = Nd, Sm, Tb, Dy, Yb Espectro infravermelho. Condutância molar. Análises térmicas.	102
	Ln = La-Lu, Y Espectro infravermelho. Condutância molar. Difratoqramas de raios-X.	145
	Ln = Nd, Eu Espectros de absorção e de emissão na região do visível	147
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3(2\text{-picNO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ln = La Espectro infravermelho. Condutância molar. Análise térmica.	102
$[\text{Ln}(2\text{-picNO})_5 \cdot \text{I}] \text{I}_2$	Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb Espectro infravermelho. R.M.N. Condutância molar.	103
$\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 5(2\text{-picNO})$	Ln = La, Ce, Pr Espectro infravermelho. Condutância molar. Difratoqramas de raios-X.	28

(continuação da Tabela 2.3)

COMPOSTOS	CARACTERIZAÇÃO	REF.
$\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 4(2\text{-picNO})$	Ln = Nd, Sm, Eu Espectro infravermelho. Condutância molar. Difratoogramas de raios-X. Espectros de absorção e emissão na região do visível	28
$\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 3(2\text{-picNO})$	Ln = Eu-Lu, Y Espectro infravermelho. Condutância molar. Difratoogramas de raios-X.	28
$\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7(2\text{-picNO})$	Ln = La-Sm Espectro infravermelho. Condutância molar. Difratoogramas de raios-X.	148
$\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6(2\text{-picNO})$	Ln = Sm-Lu, Y Espectro infravermelho. Condutância molar. Difratoogramas de raios-X. Espectros de emissão.	148
$\text{Ln}(\text{CH}_3\text{-SO}_3)_2 \cdot 2(2\text{-picNO})$	Ln = Ce-Sm Espectro infravermelho. Condutância molar. Difratoogramas de raios-X. Espectros de absorção na região do visível.	134
$\text{Ln}(\text{CH}_3\text{-SO}_3)_3 \cdot 4(2\text{-picNO})$	Ln = La-Lu, Y Espectro infravermelho. Condutância molar. Difratoogramas de raios-X. Espectros de absorção e de emissão na região do visível.	134

(continuação da Tabela 2.3)

COMPOSTOS	CARACTERIZAÇÃO	REF.
$\text{Ln}(\text{CF}_3\text{-SO}_3)_3 \cdot 5(2\text{-picNO})$	Ln = La-Lu, Y Espectro infravermelho. Condutância molar. Difrátogramas de raios-X. Espectros de absorção e de emissão na região do visível	82
$\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 5(2\text{picNO})$	Ln = La, Nd, Eu Espectro infravermelho. Difrátogramas de raios-X. Espectros de absorção e de emissão na região do visível	149
$\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4(2\text{-picNO})$	Ln = Tb, Er, Y Espectro infravermelho. Difrátogramas de raios-X.	149
$\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 3(2\text{-picNO})$	Ln = Nd, Eu Espectro infravermelho. Difrátogramas de raios-X. Espectros de absorção e de emissão na região do visível.	149

Tabela 2,4 - Compostos de adição de sais de lantanídeos e a 3-picolina-N-óxido (3-picNO)

COMPOSTOS	CARACTERIZAÇÃO	REF.
$\text{LnI}_3 \cdot 8(3\text{-picNO})$	Ln = La, Tb Espectro infravermelho. Condutância molar. R.M.N. Análises térmicas.	100
$\text{LnI}_3 \cdot 8(3\text{-picNO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ln = Pr Espectro infravermelho. Condutância molar. R.M.N. Análises térmicas.	100
$\text{LnI}_3 \cdot 8(3\text{-picNO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ln = Nd, Sm, Dy, Yb, Y Espectro infravermelho. Condutância molar. Análises térmicas.	100
$\text{LnBr}_3 \cdot 8(3\text{-picNO})$	Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Y Espectro infravermelho. Condutância molar. R.M.N.	125
$\text{LnBr}_3 \cdot 6(3\text{-picNO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ln = Ho, Yb Espectro infravermelho. Condutância molar. R.M.N.	125
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8(3\text{-picNO})$	Ln = La, Pr-Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Y Condutância molar. R.M.N.	68
$\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 8(3\text{-picNO})$	Ln = La-Lu, Y Espectro infravermelho. Condutância molar. Difrátogramas de raios-X. Espectros de absorção e de emissão na região do visível	133
$\text{Ln}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$	Ln = La-Yb, Y Espectros infravermelhos. Condutância molar. Difrátogramas de raios-X. Espectros de emissão na região do visível	146

Tabela 2.5- Compostos de adição de sais de lantanídeos e a 4-picolina-N-óxido (4-picNO)

COMPOSTOS	CARACTERIZAÇÃO	REF.
$\text{LnCl}_3 \cdot 3(4\text{-picNO})$	Ln = Eu Espectros de emissão na região do visível.	80
$\text{LnI}_3 \cdot 8(4\text{-picNO})$	Ln = Eu Espectros de emissão na região do visível.	80
	Ln = La, Pr, Nd, Tb, Dy, Er, Yb Espectro infravermelho. Condutância molar. R.M.N.	103
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8(4\text{-picNO})$	Ln = Eu Espectros de emissão na região do visível.	80
	Ln = La Espectros infravermelho.	89
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8(4\text{-picNO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ln = Pr-Gd, Dy Espectro infravermelho. Espectros de emissão na região do visível. Análises térmicas.	41
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7(4\text{-picNO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ln = Sm, Er Espectro infravermelho. Análises térmicas.	41

(continuação da Tabela 2.5)

COMPOSTOS	CARACTERIZAÇÃO	REF.
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6(4\text{-picNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ln = Eu Espectro infravermelho. Espectros de emissão na região do visível. Análises térmicas.	41
$\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 8(4\text{-picNO})$	Ln = Eu Espectros de emissão na região do visível.	80 106
$\text{LnBr}_3 \cdot 8(4\text{-picNO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ln = La, Pr-Sm, Tb, Er, Y Espectro infravermelho. Condutância molar. R.M.N.	123

3, PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATÉRIAS PRIMAS

3.1.1. Óxidos dos Elementos Lantanídeos

Os carbonatos básicos de lantanídeos são preparados a partir dos respectivos óxidos, com 99% de pureza, de procedência Sigma Chemical Company, Inc.. Os óxidos de lantanídeos utilizados nessas preparações apresentam as seguintes composições: Me_2O_3 (Me = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y), Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 .

Já o carbonato básico de cério é preparado partindo do $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de procedência Carlo Erba.

3.1.2. Ácido metanossulfônico (HMS)

Na preparação dos metanossulfonatos de lantanídeos utilizamos o ácido metanossulfônico adquirido da Eastman Co..

3.1.3. 3-picolina-N-óxido (3-picNO)

A 3-picolina-N-óxido, de procedência Aldrich com 98%, foi usada na preparação dos compostos após ser destilada a vácuo a 146°C/15 mmHg.

3.1.4. "Meio de Interação"

Para a formação dos compostos de adição, empregamos como meio de interação, os seguintes compostos:

- a) acetona (Merck);
- b) trietil ortoformiato, 98% (Aldrich);
- c) 2,2-dimetoxipropano, 98% (Aldrich).

3.1.5. Solventes

Nos testes de solubilidade dos compostos de adição servimo-nos:

SOLVENTE	PROCEDÊNCIA
Acetonitrila	Aldrich
Benzeno	Merck
Clorofórmio	Merck
Etanol	Merck
Metanol	Merck
Nitrometano	Aldrich
Tetracloroeto de carbono	Merck

3.1.6. Outros Reagentes

Nas diversas fases do trabalho, fizemos uso dos seguintes reagentes:

- ácidos clorídrico (Carlo Erba) para a dissolução dos óxidos de lantanídeos;

- uréia (B. Herzog) para precipitação lenta, em meio homogêneo, dos carbonatos básicos de lantanídeos;

- ácido acético e piridina (Carlo Erba); acetato de sódio, E.D.T.A. e alaranjado de orto-xilenol (J.G. Baker), para titulação complexométrica;

- cloreto de cálcio anidro (ECIBRA) para os dessecadores.

3.2. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS

O fluxograma A mostra de forma resumida as fases de preparação dos compostos implicados até obtenção final do composto de adição.

Fluxograma A - Preparação dos compostos de adição

Detalhadamente, temos:

3.2.1. Carbonatos Básicos dos Lantanídeos

a) Tratamos a suspensão aquosa do Óxido do lantanídeo correspondente com HCl conc, a quente, adicionado, gota a gota, até dissolução completa. O pH foi controlado entre 2-3;

b) diluimos a solução clorídrica dos lantanídeos a 800 ml com água destilada e levamos à fervura;

c) adicionamos, pouco a pouco, para evitar formação de precipitados gelatinosos, uréia até pH aproximadamente 7, pois pH menor que 7 a precipitação é incompleta e em pH maior que 7 poderia se verificar complexação;

d) iniciou-se, a partir da solução com pH aproximadamente 7, a precipitação; cessamos a adição de uréia e mantemos o sistema em ebulição por cerca de 30 minutos;

e) filtramos e lavamos o precipitado com água destilada até remoção completa dos íons Cl^- cuja a presença ou não evidenciou-se, utilizando íons Ag^+ em meio ácido nítrico diluído;

f) adicionamos NH_4OH em uma alíquota da solução filtrada para verificar se a precipitação dos íons Ln^{3+} foi total;

g) realizamos a secagem do precipitado em estufa numa temperatura de aproximadamente 75°C.

OBS.: Semelhantemente, preparamos o carbonato básico de cério partindo do cloreto de cério hidratado, previamente dissolvido em água destilada.

3.2.2. Metanossulfonatos Hidratados de Lantanídeos

a) Tratamos a suspensão do carbonato básico de cada lantanídeo com ácido metanossulfônico, adicionado gota a gota e controlando entre 5 e 6 o pH da mistura; mantivemos o carbonato básico de lantanídeo em excesso;

b) filtramos para isolar o excesso do carbonato básico de lantanídeo, lavamos o retido no filtro, várias vezes, com pequenas porções de água destilada;

c) recolhemos o filtrado e as águas de lavagem em uma cápsula de porcelana e as colocamos a banho-maria;

d) secamos o resíduo obtido, $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, no vácuo sobre cloreto de cálcio anidro, até peso constante;

e) armazenamos e mantivemos o sal hidratado em dessecador com cloreto de cálcio anidro, devido sua alta higroscopicidade.

OBS.: O rendimento da preparação não foi inferior a 90%.

3.2.3. Compostos de Adição

a) Os compostos de adição foram preparados adicionando-se, ^{conforme as fórmulas grama,} 0,35 g (ou 0,58 g) do ligante 3-picNO a aproximadamente 0,5 g do metanossulfonato do lantanídeo correspondente. Essas quantidades foram escolhidas para mantermos, respectivamente, as proporções 1:3 (1 fórmula-grama do sal para 3 fórmulas-gramas do ligante) e 1:5 (1 fórmula-grama do sal para 5 fórmulas-gramas do ligante);

b) utilizando de um bastão de vidro misturamos os reagentes com aquecimento brando até temperatura por volta de 40°C; na fusão completa de 3-picNO observamos a formação de uma massa oleosa ou pastosa;

c) a essa massa pastosa ou oleosa adicionamos o "meio de interação" (acetona, ou ortoformiato de trietila, ou 2,2-dimetoxipropano) e mantivemos a mistura sob constante agitação;

d) os compostos de adição dos lantanídeos do início da série formaram-se rapidamente, mas os do final foi demorada: como por exemplo, o composto de itérbio, formou-se após 3 semanas de repouso da mistura do sal $\text{Yb(MS)}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ com 3-picNO em meio cetônico;

e) os compostos de adição, ainda foram, mantidos em repouso, em solução cetônica, pelo menos uma semana, para garantir sua completa formação;

f) posteriormente, foram filtrados em ^{funil} ~~cadinho~~ de placa porosa e lavados várias vezes com o meio de interação;

g) o filtrado foi armazenado e mantido sob observação. Não se verificou mais qualquer deposição;

h) a secagem foi efetuada a vácuo em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro;

i) os compostos de adição foram armazenados em frascos e mantidos em dessecador com cloreto de cálcio anidro.

OBS.: Não conseguimos isolar os compostos de adição, na forma sólida, trabalhando com grande excesso do ligante 3-picNO.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO

O Fluxograma B, página 122, apresenta resumidamente as técnicas e algumas conclusões que possibilitaram a caracterização dos compostos de adição.

Detalhadamente temos:

3.3.1. Análise Elementar

3.3.1.1. Determinação Quantitativa dos íons lantanídeos (III)

Determinamos a percentagem de íons Ln^{3+} nos compostos de adição, por titulação complexométrica com EDTA, segundo o método sugerido por Korbl e Kinnunen /65, 67/ e aperfeiçoado, em 1963, por Lyle e Rahman /76/.

Procedimento prático:

a) Pesamos amostras de aproximadamente 30 mg do composto de adição;

b) dissolvemos essas amostras em água destilada;

c) adicionamos à solução uma gota de piridina e 3,0 ml de solução tampão ácido acético-acetato de sódio (pH = 5,8);

d) realizamos a titulação utilizando uma solução padronizada de EDTA 0,01 M e como indicador *alaranjado de nitro-silber*.

3.3.1.2. Determinação Quantitativa de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

As percentagens desses elementos nos compostos de adição foram determinadas nos laboratórios do Instituto de Química -USP, utilizando um microanalisador do tipo CHN, modelo 240 da Perkin-Elmer.

3.3.2. Testes de Solubilidades

Os testes de solubilidade dos compostos de adição foram realizados qualitativamente, à temperatura ambiente. Em vários tubos de ensaio, contendo pequenas quantidades de amostras, adicionamos volumes praticamente iguais dos solventes e, também de ligante 3-picNO.

3.3.3. Medidas de Condutância Eletrolítica

Os testes de solubilidade realizados permitiu-nos escolher o metanol como solvente para essas medidas. Preparamos soluções metanólicas dos compostos de adição com concentrações aproximadamente milimolares e medimos as resistências empregando um equipamento da Leeds & Northrup Co., constituído de uma

caixa de resistência acoplada a um galvanômetro de ponteiro e de uma cela de condutividade de constante $K_c = 0,10708 \text{ cm}^{-1}$. A temperatura das soluções foi mantida constante a $25,00 \pm 0,2^\circ\text{C}$ por meio de um banho termostático Precision Scientific. Na preparação das soluções, dissolvemos, em metanol, a massa do composto, indicada na Tabela 4.3.

3.3.4. Intervalos de Fusão

Os intervalos de fusão dos compostos de adição foram medidos utilizando um aparelho da Fisher-Johns "Melting Point Apparatus" provido de um termômetro de graduação $0,5^\circ\text{C}$.

Pequenas quantidades de amostra foram colocadas entre lamínulas de vidro. Mantivemos, próximo à fusão dos compostos, a velocidade de aquecimento constante ($0,5^\circ$ por minuto). Anotamos uma faixa de temperatura correspondente ao início e término da fusão aparente.

3.3.5. Difratogramas de Raios-X, pelo Método do Pó

Os difratogramas de raios-X (método do pó) dos compostos de adição foram registrados e obtidos utilizando-se um equipamento Norelco, de procedência Phillips Electronic Instruments, munido de registrador automático, usando-se alvo de cobre a filtro de níquel, dando a radiação Cu-K_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) nas seguintes condições: cps 400, T.C. 1 e $2^\circ/\text{min.}$.

Para a conversão dos ângulos medidos, para distâncias interplanares foi usada a "Table for conversion of X-ray diffraction angles to interplanar spacings", Ed. National Bureau

Standard, U.S.A. (1959).

3.3.6. Medidas do Índice de Refração

Empregamos para as medidas do índice de refração um refratômetro do tipo Abbe da Bauch & Lomb Co., modelo G.. As medidas foram realizadas a partir de uma solução metanólica do composto de adição de neodímio e à temperatura de 25°C.

3.3.7. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros dos metanossulfonatos de lantanídeos, dos compostos de adição e do ligante (3-picNO), na região do infravermelho, foram registrados no espectrofotômetro Perkin-Elmer IR-180. Utilizamos emulsões dos compostos em Nujol, entre placas de KBr. Os espectros foram obtidos na região de frequência entre 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.8. Espectros de Absorção Eletrônica na Região do Visível do composto de Neodímio

Empregamos um espectrofotômetro Cary 17, na faixa de comprimento de onda de 560 a 610 nm para estudo da transição $^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$ e 428 a 438 nm para a transição $^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow ^2\text{P}_{1/2}$. Os espectros de absorção eletrônica do composto de adição de neodímio, à temperatura ambiente e a 77 K foram obtidos com o composto disperso em fluorolube em celas de quartzo de janelas com 0,5 mm de caminho óptico. Adotamos como branco, uma cela semelhante contendo emulsão de Gd_2O_3 em fluorolube. O espectro a baixa temperatura foi obtido utilizando um suporte, com a cela,

introduzido num frasco de Dewar contendo nitrogênio líquido.

Registramos, também, o espectro do composto de neodímio em solução metanólica, de concentração 0,0205 M trabalhando com o mesmo aparelho e usando cela de vidro de 2,00 cm de caminho óptico à temperatura de 25°C.

3.3.9. Espectros de Fluorescência do Composto de Európio

Esses espectros foram registrados à temperatura ambiente e a 77 K, por meio de um espectrofotômetro Carl Zeiss, modelo ZFM 4, constituído por 2 monocromadores e com uma capacidade de resolução de $\pm 3 \text{ \AA}$. As amostras foram excitadas com radiação de 394 nm, proveniente de uma lâmpada de xenônio de 150 W. Para obtenção dos espectros à baixas temperaturas, foi introduzido o suporte, com a amostra, num frasco de Dewar contendo nitrogênio líquido.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. ASPECTOS GERAIS

A maioria dos complexos metálicos de aminóxidos são decompostos pela água. Os métodos empregados para sua preparação envolvem, por isso, a interação entre o ligante e sais metálicos em solventes não aquosos /32/. Em certos casos, podem ser utilizados agentes orgânicos tais como ortoformiato de trietila /73/ e 2,2-dimetoxipropano /128/ para desidratar o sal ^{o/ou ligante} ou mesmo para "meio de interação".

Preparamos os compostos de adição de metanossulfonatos de lantanídeos e ítrio com 3-picNO servindo-nos, como "meio de interação", para a maioria dos casos, de acetona. As diferentes substâncias acima citadas, empregadas isoladamente, como "meio de interação" não alteram os resultados. Os compostos de lantânio, samário, európio e érbio foram preparados em acetona, em 2,2-dimetoxipropano e em ortoformiato de trietila. Os resultados analíticos não apresentaram variações em qualquer um dos "meios de interação". As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os espectros infravermelho e de emissão, respectivamente, do composto de európio. Comparando-se cada um dos espectros do composto preparado em acetona e em 2,2-dimetoxipropano não se observou qualquer alteração ou deslocamento nos picos. O mesmo se verificou nos espectros infravermelho, Figura 4.3, do composto de samário preparado em acetona e em ortoformiato de trietila.

Os compostos de adição obtidos evidenciaram-se sólidos, de aspecto cristalino, de um leve odor, característico do

aminóxido aromático e de cor semelhante ao metanossulfonato dos lantanídeos hidratados. Os coloridos são levemente mais claros. Ao contato do ar delinquescem com uma higroscopicidade mais pronunciada ao longo da série, provavelmente devido à diminuição da estabilidade do composto com a contração lantanídica. Justificam-se, portanto, as dificuldades encontradas na preparação dos compostos do final da série; os do túlio e do itérbio, se formaram após prolongado repouso e intensa agitação da mistura (sal-ligante) no meio de interação; o do lutécio foi obtido em quantidades mínimas, mas não caracterizado.

Figura 4.1 - Espectros de absorção na região do infravermelho do composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ preparado em: a) acetona
b) 2,2-dimetoxipropano.

Figura 4.2 - Espectros de emissão do composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$

preparado em: a) acetona

b) 2,2-dimetoxipropano.

Figura 4.3 - Espectros de absorção na região do infravermelho do composto $\text{Sm}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ preparado em: a) ortoformiato de trietila
b) acetona

4.2. RESULTADOS ANALÍTICOS E ESTEQUIOMETRIA

De acordo com os resultados das análises para determinação percentual de lantanídeo, carbono, nitrogênio e hidrogênio, apresentados na Tabela 4.1, sugerimos como estequiometria mais provável a seguinte relação: uma fórmula-grama do sal para dois moles do ligante, ou seja, os compostos sintetizados podem se representar pela fórmula geral:

Os resultados microanalíticos obtidos para o hidrogênio apresentam, no final da série, percentagens maiores que as previstas. Estas diferenças são explicadas pela higroscopicidade das substâncias analisadas.

A mesma estequiometria é obtida quando se trabalha com a relação sal-ligante, 1:3 e 1:5. A Figura 4.4 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho do composto de ítrio preparado com essas proporções. A comparação dos espectros confirma que a fórmula geral e a estrutura do composto mantêm-se. A não obtenção de composto sólido, quando o ligante é excessivo permite-nos admitir que há solubilização do composto, como indicado no Item 4.4..

A única diferença, com relação às sínteses, é o tempo de formação dos compostos ou deposição dos cristais. Os preparados na proporção 1:3 formaram-se mais rapidamente, enquanto aqueles preparados à proporção 1:5 depositaram-se após alguns dias.

Compostos de adição com maior número de ligantes eram

Tabela 4.1 - Dados analíticos para os compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$

Ln	A N Á L I S E S (%)							
	Lantanídeo		Carbono		Nitrogênio		Hidrogênio	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
La	21,26	21,65	28,04	28,28	4,36	4,33	3,61	3,63
Ce	21,77	21,73	27,98	27,96	4,35	4,55	3,60	3,53
Pr	21,86	21,85	27,95	27,70	4,35	4,36	3,60	3,53
Nd	22,27	22,18	27,81	27,57	4,32	4,26	3,58	3,59
Sm	22,99	23,01	27,55	27,66	4,28	4,31	3,54	3,50
Eu	23,18	23,24	27,48	27,61	4,27	4,23	3,53	3,56
Gd	23,80	23,78	27,26	27,62	4,24	4,22	3,50	3,50
Tb	23,99	24,08	29,19	27,27	4,23	4,26	3,50	3,43
Dy	24,40	24,54	27,05	27,07	4,21	4,26	3,48	3,42
Ho	24,67	24,73	26,95	26,70	4,19	4,33	3,47	3,54
Er	24,93	24,88	26,86	26,31	4,18	4,14	3,46	3,53
Tm	25,12	25,19	26,79	26,15	4,17	4,31	3,45	3,80
Yb	25,58	25,52	26,63	26,21	4,14	4,12	3,43	3,72
Y	15,00	14,98	30,40	30,15	4,73	4,73	3,91	4,06

Figura
Tabela 4.4 - Espectros de absorção na região do infravermelho do composto $Y(MS)_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$
 preparado na proporção sal-ligante: a) 1:3
 b) 1:5

esperados, tal que Vicentini e colaboradores /134/, trabalhando em condições semelhantes, e utilizando como ligante a 2-picolina-N-óxido (2-picNO), encontraram duas estequiometrias distintas: $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(2\text{-picNO})$ para $\text{Ln} = \text{Ce-Sm}$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 4(2\text{-picNO})$ para $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ e Y . Este resultado autoriza a conclusão de que, embora o grupo metil na posição 2 cause um impedimento estérico maior em relação ao grupo metil na posição 3, este efeito parece não influenciar a capacidade coordenante do ligante.

A introdução do grupo metil nas posições 2, 3 ou 4 na piridina-N-óxido resulta num aumento da força básica do ligante na ordem $\text{pyNO} < 3\text{-picNO} < 2\text{-picNO} < 4\text{-picNO}$ /81/ correspondente ao crescimento da capacidade coordenante do ligante.

4.3. INTERVALOS DE FUSÃO DOS COMPOSTOS $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$

Os compostos de adição preparados foram cuidadosamente aquecidos, até a fusão aparente, quando o aquecimento foi escalonado aumentando em torno de $0,5^\circ\text{C}$ por minuto.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de intervalos de fusão aparente dos compostos de adição, os quais diminuem ao longo da série lantanídica. Os dados experimentais foram relacionados com o raio iônico médio do íon Ln^{3+} (Figura 4.5). Observa-se que, o início da série, as diferenças entre as faixas de fusão, de um composto para outro, são menores daquelas encontradas entre os compostos do final da série. Por exemplo, a diferença entre os intervalos de fusão dos compostos de túlio e itérbio é de 28°C , enquanto no início da série essa diferença é cerca de 2°C . Essas observações, juntamente com a crescente higroscopicidade do lantânio ao itérbio e dificuldades de preparação dos compostos do final da série, reforça a idéia de que há diminuição da estabilidade dos compostos de adição em relação ao raio iônico, ou melhor, do enfraquecimento das interações envolvidas na formação do retículo cristalino. Isto talvez se relacione com o aumento das forças de repulsão, devido à diminuição aproximadamente 19% do La^{3+} ao Yb^{3+} , do raio iônico médio dos íons Ln^{3+} em função dos compostos manterem o mesmo número de coordenação.

Outro fato importante a ser apontando é o do composto de ítrio apresentar um intervalo de fusão aparente entre os dos compostos de hólmio e érbio, de modo que o raio iônico médio do Y^{3+} é intermediário entre os do Ho^{3+} e Er^{3+} e seu comportamento de coordenação normalmente semelhante aos desses íons

Isto explica as propriedades similares verificadas entre os os compostos de Yb^{3+} e Ln^{3+} /60, 83/.

Tabela 4.2 - Intervalos de fusão dos compostos $Ln(MS)_3 \cdot 2(3-picNO)$

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb
INTERVALOS DE FUSÃO ($\frac{\theta}{A}$) ($^{\circ}C$)	244	242	240	236	226	218	213	193	181	168	163	154	142	115
	248	246	244	240	230	222	217	197	185	172	167	158	146	119

Figura 4.5- Intervalos de fusão dos compostos

$Ln(MS)_3 \cdot 2(3-picNO)$ $Ln = La-Yb$ e Y

vs. raio iônico Ln^{3+}

4.4. TESTES DE SOLUBILIDADE DOS COMPOSTOS $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$

Os testes de solubilidade realizados para $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ em alguns solventes e no ligante 3-picNO foram apenas qualitativos. Notamos que estes compostos de adição:

a) dissolvem muito bem quando adicionamos o ligante 3-picNO a uma sua suspensão cetônica. Isto talvez explique por que , na preparação dos compostos não os isolamos na forma sólida trabalhando com um excesso de ligante;

b) são bastante solúveis em metanol e água;

c) são parcialmente solúveis em benzeno e etanol;

d) são praticamente insolúveis em acetonitrila, ni metano, clorofórmio e tetracloreto de carbono.

Solubilizam-se mais facilmente os compostos formados com lantanídeos do final da série.

4.5. CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA

As medidas de condutância eletrolítica em solventes orgânicos e inorgânicos permitem investigar o comportamento eletrolítico ou não e auxiliam determinação da estrutura dos complexos de coordenação. De fato, complementam as informações obtidas dos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de adição, pelas quais podemos sugerir a coordenação ou não do ânion ao íon metálico.

Em 1893, trabalhando em solução aquosa, Werner e Miolati utilizaram a técnica das medidas condutométricas como um dos primeiros estudos experimentais para desvendar a estrutura dos complexos de cobalto /136/.

Através dos anos, o uso dessa técnica na química de coordenação vem sendo intensificada chegando-se à conclusão de que a água, apesar de ser um excelente solvente para tais medidas, devido à sua alta constante dielétrica (81,0 a 18°C), baixa condutividade específica ($4,3 \times 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$), bem como outras propriedades tem como a desvantagem a hidrólise e as dificuldades de solubilização dos compostos, que tornam as medidas, não confiáveis.

Vivenciou-se então, que a escolha do solvente para as medidas de condutância eletrolítica era um fator muito importante e que alguns solventes orgânicos que passaram a ser utilizados, se prestavam muito melhor para esse fim por dependerem também do soluto em questão. No entanto, ainda não se encontrou, um que preencha todos os requisitos necessários.

Pois, o solvente escolhido, para as medidas conduto

métricas, deve possuir as seguintes características:

a) constante dielétrica alta: esta constante está relacionada com a capacidade do solvente em provocar a separação de espécies carregadas eletricamente sem causar alterações por efeito de solvólise;

b) viscosidade baixa: esta permite uma maior mobilidade dos íons, sem interferências no processo de difusão das espécies. Esta grandeza está relacionada com a temperatura do meio, tamanho e forma da molécula do solvente;

c) condutividade específica baixa;

d) fraco poder doador em relação aos íons metálicos: solventes com esta característica não alteram o tipo de eletrólito, ou seja, as moléculas do solvente não substituem ânions na esfera de coordenação do íon metálico;

e) facilidade de purificação: o solvente a ser empregado, para fins condutométricos, deve: 1) permitir fácil determinação da pureza; 2) ser de fácil purificação, caso seja impuro; 3) apresentar alta pureza (maior de 99%) - ausência de água e gases dissolvidos, principalmente oxigênio-;

f) solubilizar adequadamente os compostos em questão: a solubilização dos compostos em estudo deve ser tal que se consigam soluções com a concentração recomendada /77/ ;

g) baixa toxicidade: o solvente a ser utilizado não deve provocar efeitos prejudiciais ao organismo humano quando respirados ou absorvidos pela pele , ou então, empregado dentro dos limites tolerados.

Pelo fato de não existir um solvente que obedeça todos os requisitos necessários para este fim, são utilizados ou selecionados, geralmente, solventes que apresentam baixa viscosidade, alta constante dielétrica e capacidade de solubilização adequada do composto em questão. Geary /33/ selecionou e discutiu os principais solventes, os valores limites de toxicidade tolerados /33/ e os aspectos negativos que os tornam menos usuais para tais medidas, como mostra a Tabela abaixo,

SOLVENTE	DESVANTAGENS	TOXICIDADE (ppm)
Nitrobenzeno	alta viscosidade e bastante tóxico	1
Dimetilsufóxido	forte capacidade coordenante, dificuldade de purificação e alta viscosidade	100
Dimetilformamida	forte capacidade coordenante, dificuldades de purificação e tóxico	5
Piridina	forte capacidade doadora, baixa constante dielétrica, odor desagradável e tóxico	5
Etanol	os efeitos solvolíticos limita seu uso e apresenta valores baixos de condutividade molar	1000
Acetona	a interpretação dos valores de condutância molar dos complexos estudados é bem confuso e duvidoso	1000
Acetonitrila	forte capacidade coordenante	40
Metanol	deve ser empregado com cuidado, em vista de seus efeitos solvolíticos	20
Nitrometano		100

Dentre os solventes orgânicos, têm sido utilizados com maior frequência, para esse propósito, a acetonitrila, o nitrometano e o metanol. O nitrometano é o solvente mais adequado para os estudos condutométricos dos compostos de coordenação, pois é o que apresenta a mais baixa capacidade doadora (número de doação: $ND_{SbCl_5} = 2,7/37, 38/$. Para esses estudos faz-se necessário conservar inalterado o ambiente formado em torno do átomo central, já que um solvente de elevada capacidade doadora pode alterar o meio pelo deslocamento ou agrupamento às espécies, dando origem a compostos de composição diferentes, nas quais o solvente pode estar coordenado.

As medidas de condutância molar para os compostos $Ln(MS)_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ foram realizadas em solução metanólica, aproximadamente milimolar. A escolha do metanol deve-se ao fato dos compostos apresentarem baixa solubilidade nos demais solventes, (conforme indicado no item 4.4.). Essa baixa solubilidade em solventes como nitrometano e acetonitrila, que seriam mais adequados para esse trabalho, parece ser propriedade característica dos metanossulfonatos de lantanídeos, tanto dos sais hidratados quanto dos anidros /143, 142/ e dos compostos de adição até agora preparados /141, 134, 16/.

Habitualmente, para sugerir o comportamento eletrolítico das espécies presentes em solução, os valores obtidos nas medidas de condutância são comparados com os dados inferidos por Geary /33/, que elaborou intervalos de valores capazes de identificar o caráter eletrolítico da solução, baseando-se em trabalhos já publicados envolvendo tais medidas, para compostos de coordenação. Assim, para o metanol, de

acordo com a tabela seguinte, os intervalos aceitáveis são:

INTERVALO DE Λ_M ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	TIPO DE ELETRÓLITO
abaixo de 75 80	não eletrólito
175-95 80-115	eletrólitos 1:1
150-180 160-220	eletrólitos 1:2
220-260 280-350?	eletrólitos 1:3
290-330 450?	eletrólitos 1:4

Na Tabela 4.3 apresentamos os dados de condutância molar (Λ_M) dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$. Os valores relacionados foram calculados a partir da expressão:

$$\Lambda_M = \left(\frac{1}{R_{AB}} - \frac{1}{R_{AO}} \right) \cdot \frac{1000 \cdot K_C}{C_M} \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (4.1)$$

R_{AB} = resistência da solução

R_{AO} = resistência do solvente

K_C = constante da cela = $0,10708 \text{ cm}^{-1}$

C_M = concentração molar

Tabela 4.3 - Dados numéricos de condutância eletrolítica

Ln	F.G. DO COMPOSTO	MASSA EMPREGADA (g)	$C_M \times 10^{-4}$ (moles/L)	R_A^o (Ω)	R_{AB} (Ω)	Λ_M $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
La	642,44	0,0292	9,09	61060	1837	62,2
Ce	643,65	0,0380	11,81	61060	1476	59,9
Pr	644,44	0,0340	10,80	61060	1538	62,8
Nd	647,77	0,0310	9,57	61060	1736	62,6
Sm	653,88	0,0317	9,70	61060	1686	63,6
Eu	655,49	0,0339	10,34	61060	1602	62,9
Gd	660,78	0,0320	9,69	61060	1712	62,7
Tb	662,45	0,0319	9,63	61060	1671	64,7
Dy	666,03	0,0310	9,31	61060	1746	64,0
Ho	668,46	0,0411	12,30	61060	1359	62,6
Er	670,79	0,0328	9,78	61060	1608	66,3
Tm	672,46	0,0300	8,92	61060	1720	67,8
Yb	676,57	0,0325	9,61	61060	1597	67,9
Y	592,43	0,0318	10,71	61060	1566	62,0

Por exemplo: Cálculo de Λ_M para o composto de lantânio:

1) dissolvemos 0,0292 g do composto em 50 ml de metanol:

$$F.G., La(MS)_3 \cdot 2(3\text{-picNO}) = 642,44$$

$$C_M = \frac{m(g)}{F.G. \times V(L)} = \frac{0,0292}{642,44 \times 0,05}$$

$$C_M = 9,09 \times 10^{-4} \text{ moles/L}$$

2) medida da resistência do solvente

$$R_{A^0} = 61060 \, \Omega$$

3) medida da resistência da solução

$$R_{AB} = 1837 \, \Omega$$

Cálculo de Λ_M :

$$\Lambda_M = \left(\frac{1}{1837} - \frac{1}{61060} \right) \cdot \frac{1000 \times 0,10708}{9,0 \times 10^{-4}} = 62,2 \, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Comparando os resultados obtidos com os intervalos propostos por Geary, observa-se que os compostos se comportam como não eletrólitos em solução metanólica; isto indica, possivelmente, que os ânions MS^- estão todos coordenados ao íon lantânídeo. Esta interpretação é confirmada pelos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos e pelos espectros de absorção na região do visível do composto de neodímio.

O mesmo comportamento foi observado em metanol, em trabalhos publicados anteriormente /16, 134, 141-143/ sobre metanossulfonatos de lantânídeos. Os valores de condutância molar nestes casos não excederam $74,1 \, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Isso mostra que o ânion metanossulfonato apresenta propriedades fortemente coordenantes.

4.6.

DIAFRATOGRAMAS DE RAIOS-X - MÉTODO DO PÔ

Os raios-X são um tipo de radiação eletromagnética de comprimento de onda muito curto, que abrange a faixa de cerca de 0,1 a 25 Å. Como qualquer outra radiação eletromagnética, os raios-X sofrem difração numa série de espécies dispostas de maneira regular a uma distância aproximadamente igual à do seu comprimento de onda. Num cristal, as partículas estão dispostas em planos espaçados a uma distância apropriada, permitindo servir de grade de difração de raios-X (Von Laue-1912). Por isso, quando um feixe de raios-X incide sobre um cristal, as partículas alcançadas pela radiação incidente funcionam como centros de espalhamento em todas as direções ocorrendo, como resultado, o fenômeno da interferência com a difração dos feixes reforçados em certas direções.

A Figura 4.6 ilustra a difração de raios-X num cristal. Um pincel estreito da radiação, de comprimento de onda λ , alcança a superfície do cristal num ângulo θ . As partículas localizadas nos pontos A, B e C atuam como centros do espalhamento. Os raios I, II e III diferem num número inteiro de λ para haver interferência construtiva. Assim:

$$\boxed{DB + BF = n\lambda} \quad 4.2$$

onde n representa a ordem de difração e é um número inteiro, e a radiação espalhada, está em fase sobre a linha AFG. Então, o cristal "reflete" a radiação X. A geometria, porém mostra que:

$$\boxed{DB = BF = AB \sin \theta} \quad 4.3$$

mas $AB = d$, portanto:

$$DB + BF = 2d \sin\theta \quad 4.4$$

em que d é a distância entre os planos no cristal. Portanto, das equações 4.2 e 4.4 temos:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad 4.5$$

Figura 4.6 - Difração de raios-X num cristal

A equação 4.5 conhecida como Lei de Bragg, expressa a condição para que se observe a difração de um feixe de raios-X por um cristal. Então, medindo-se d , pode-se determinar como as partículas estão arranjadas em ligas, moléculas e especialmente em compostos cristalinos ou verificar se uma série de compostos apresentam o fenômeno do isomorfismo.

Na química de coordenação, a determinação da estrutura molecular de um composto é realizada, quase que exclusivamente, pelo método da difração de raios-X em monocristais. Esta técnica é um tanto complexa devido às dificuldades para obtenção de monocristais.

Mas, para a obtenção de informações qualitativas para uma série de compostos de propriedades características próximas, o método do pó, também conhecido como método Debyer-Scherer, vem sendo empregado extensivamente tanto na identificação de substâncias

cia, no estado sólido /39, 40/ , como a atribuição de isomorfismo. Para este fim, o método do pó torna-se vantajoso não só devido à sua simplicidade, mas sobretudo se utilizado em moléculas pequenas. No entanto, quando um cristal é reduzido a pó, as possibilidades de obtenção de informações são diminuídas com uma concomitante perda de acesso a alguns dos princípios importantes da determinação da estrutura /9/ .

O estudo comparativo dos difratogramas de raios-X , obtidos pelo método do pó, tem por objetivo verificar se os compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ apresentam isomorfismo, uma vez que esse fenômeno é muito comum entre os compostos de adição dos lantanídeos.

Nota-se, no entanto, que a maioria dos compostos de adição dos lantanídeos, de mesma fórmula geral, preparados e caracterizados no Instituto de Química da USP, apresentam mais de uma série isomorfa. São poucos aqueles que apresentam uma única série isomorfa, fenômeno que se verifica com maior frequência nos compostos cujos ânions são não coordenantes como ClO_4^- e PF_6^- .

Ao se considerar o metanossulfonato, um ânion de capacidade coordenante, verifica-se que tanto os sais anidros como os hidratados dos lantanídeos , preparados por Zinner/142,143/ apresentam três séries isomorfas. Para os compostos de adição temos:

- a) $\text{Ln}(\text{TMSO})_3(\text{MS})_3$ (Ln = La-Lu e Y) /141/ com seis séries isomorfas;
- b) $\text{Ln}(\text{TSO})_3(\text{MS})_3$ (Ln = La-Lu e Y) /16/ com ^{três} ~~seis~~ séries isomorfas;

- c) $\text{Ln}(\text{2-picNO})_4(\text{MS})_3$ (Ln = La-Lu e Y) /134/ com quatro séries isomorfas;
- d) $\text{Ln}(\text{2-picNO})_2(\text{MS})_3$ (Ln = Ce-Sm) /134/, onde todos são isomorfos.

O resultado parece indicar que os compostos objeto desse estudo são os primeiros complexos de metanossulfonatos a apresentar uma única série isomorfa, em que Ln = La-Yb e Y.

A Figura 4.7 mostra os difratogramas dos compostos de lantânio, európio e itérbio. Os picos finos observados levam nos a sugerir que os compostos são constituídos de cristais bem definidos, fato evidenciado também nos espectros infravermelho. Como complementação, apresentamos a Tabela 4.4 que encerra os dados numéricos relativos aos difratogramas de todos os compostos, elaborados considerando: I/I_0 para as intensidades relativas de difração (o valor 10 para o pico de maior intensidade); 2θ para os ângulos de reflexão medidos, os quais foram convertidos em distâncias interplanares (d) pelo emprego da tabela de conversão citada no item 3.3.5.. Esta tabela foi construída a partir da equação de Bragg 4.5 com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ para a radiação $\text{CuK}\alpha$, atribuindo-se a n o valor 1 (um).

Figura 4.7 - Difratoogramas de raios-X dos compostos:

- a) $\text{Yb}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$;
- b) $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$;
- c) $\text{La}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$

L a	C e	P r	N d	S m	E u	G d	D y	T b	H o	Y	E r	T m	Y b
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)	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)
10 11,5	10 11,5	10 11,4	9,1 11,3	7,6 11,3	10 11,4	6,2 11,3	10 11,4	8,4 11,4	10 11,4	10 11,5	10 11,4	10 11,5	9,6 11,5
8,9 9,93	9,4 9,95	6,2 9,97	10 9,88	10 9,88	7,2 9,88	10 9,88	9,0 9,90	10 9,91	6,1 9,88	8,5 9,91	8,2 9,88	7,2 9,93	10 9,93
0,7 6,98	0,9 7,00	1,0 6,99	0,6 6,93	0,7 6,93	0,7 6,96	0,9 6,93	0,5 6,94	0,7 6,95	1,1 6,92	0,7 6,92	0,8 6,94	1,0 6,91	0,9 6,91
1,1 5,95	0,9 5,98	1,0 5,98	0,8 5,94	0,7 5,93	0,8 5,93	0,7 5,95	1,0 5,94	1,1 5,94	0,7 5,93	0,4 0,94	1,0 5,93	1,1 5,94	1,3 5,94
0,7 4,53	0,6 4,53	0,6 4,53	0,3 4,51	0,6 4,50	0,6 4,50	0,5 4,50	0,7 4,50	0,5 4,50	0,6 4,50	0,7 4,50	0,5 4,50	0,8 4,50	0,8 4,48
0,6 4,08	1,7 4,08	1,8 4,07	1,2 4,05	1,0 4,03	0,8 4,03	0,9 4,03	1,1 4,03	0,8 4,03	1,2 4,00	1,1 4,00	1,3 4,00	1,0 4,00	0,8 4,00
0,3 3,95	1,0 3,94	0,9 3,93	0,7 3,91	0,7 3,90	0,7 3,89	0,6 3,89	1,1 3,89	0,5 3,89	1,0 3,86	1,6 3,86	0,9 3,86	0,9 3,86	0,9 3,85
3,7 3,82	3,5 3,81	2,8 3,81	2,1 3,80	2,9 3,79	2,5 3,80	1,6 3,78	2,8 3,78	3,2 3,79	2,3 3,78	2,8 3,78	3,4 3,78	2,6 3,79	3,1 3,77
0,7 3,77	0,8 3,76	1,0 3,75	0,8 3,74	1,3 3,73	1,0 3,75	1,2 3,74	1,2 3,74	0,9 3,74	1,4 3,74	1,4 3,72	1,5 3,72	1,2 3,72	1,2 3,72
0,3 3,54	0,4 3,54	0,4 3,54	0,8 3,56	1,0 3,55	0,4 3,53	0,7 3,53	1,3 3,54	0,5 3,52	0,7 3,51	0,7 3,51	1,6 3,52	0,6 3,52	0,6 3,51
0,4 3,35	1,5 3,35	1,4 3,34	1,0 3,32	1,1 3,31	1,0 3,31	0,9 3,31	1,6 3,31	0,8 3,31	1,6 3,29	1,1 3,29	1,8 3,29	1,2 3,30	1,3 3,28
0,7 3,18	1,0 3,16	0,9 3,17	0,6 3,16	0,9 3,16	0,8 3,15	0,5 3,15	0,9 3,15	0,8 3,15	0,8 3,14	0,9 3,14	1,1 3,14	0,8 3,14	0,8 3,13
0,8 2,98	0,8 2,96	0,7 2,94	0,8 2,93	0,9 2,95	0,4 2,92	0,5 2,93	0,7 2,92	0,4 2,92	0,6 2,92	0,5 2,91	0,6 2,91	0,7 2,91	0,8 2,91
1,3 2,77	1,1 2,77	1,1 2,77	0,8 2,76	1,4 2,76	0,8 2,76	0,7 2,76	1,2 2,76	1,4 2,77	0,9 2,75	1,1 2,75	0,8 2,75	0,9 2,75	1,3 2,75
0,6 2,55	0,8 2,55	0,9 2,55	0,8 2,54	0,7 2,53	0,7 2,53	0,6 2,53	0,8 2,53	0,6 2,53	0,7 2,52	0,4 2,52	0,4 2,51	0,7 2,52	0,7 2,51

Tabela 4.4 - Dados obtidos dos difratogramas de raios-X dos compostos Ln(MS)₃.2(3-picNO)

4.7. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

4.7.1. Introdução

A região do infravermelho do espectro eletromagnético estende-se desde o extremo vermelho do visível até a região de micro-ondas, ou seja, a zona que abrange os comprimentos de onda compreendidos entre 0,7 a 500 μm ou; em número de ondas, os seus limites serão 14000 cm^{-1} a 20 cm^{-1} . A faixa espectral mais utilizada corresponde ao infravermelho médio, que cobre ^{em número de ondas} as frequências de 200 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} (50 a 2,5 μm).

A espectroscopia no infravermelho está ligada aos movimentos de torção, rotação e vibração dos átomos numa molécula. Tais movimentos ocorrem se houver interação da molécula com a radiação infravermelha, quando então uma parte da radiação incidente é absorvida para determinados comprimentos de onda. A multiplicidade de vibrações, que ocorre simultaneamente, origina um espectro de absorção extremamente complexo, característico dos grupos funcionais existentes na molécula, bem como da configuração geral dos átomos desta.

Esta técnica é utilizada correntemente, na química de coordenação, constituindo-se num instrumento de grande importância para a elucidação e compreensão das estruturas dos compostos. As informações conseguidas são aproveitadas para se constatar a presença ou não de espécies coordenadas ao íon metálico central. Na coordenação das espécies, às vezes, é possível determinar quais átomos participam da interação bem como determinar a presença de água ou outro solvente na esfera de coordenação.

Neste trabalho, realizamos um tratamento qualitativo, fazendo uma comparação entre:

a) o espectro do ligante, no estado livre, com o espectro dos compostos de adição obtidos. Nesta operação, observa-se que as bandas de absorção do ligante no espectro do complexo pouco varia em relação àquelas do ligante livre. Algumas alterações como deslocamentos, alargamentos e/ou desdobramentos de bandas estão relacionadas com as mudanças na configuração decorrentes das interações ocorridas;

b) o espectro do sal hidratado com o espectro do composto de adição. O desaparecimento, no espectro do composto de adição, das bandas de absorção relativas às moléculas de água, que existem no espectro do sal hidratado/143/ foi interpretado como uma substituição destas moléculas por moléculas do ligante. Os desdobramentos de certas bandas de absorção no espectro do complexo estão relacionados com o abaixamento de simetria do ânion, conseqüente da mudança de coordenação desse ao íon metálico central;

c) os espectros de todos os compostos de adição da série lantanídica por nós obtidos. Deste estudo é possível sugerir o fenômeno do isomorfismo ou a semelhante configuração do composto, independente do íon de terra rara tripositivo;

d) os espectros de um mesmo composto, preparado diferentemente com a mudança do meio de interação ou com a variação da proporção sal-ligante (como indicado nos itens 4.1 e 4.2) para verificar se a configuração é mantida.

Para que tais estudos e comparações fossem possíveis, tornou-se necessário o conhecimento de algumas características dos espectros vibracionais dos compostos envolvidos diretamente

na síntese. Para tanto ouçamos tecer algumas considerações, ba seadas em dados colhidos na literatura, sobre os espectros do ânion metanossulfonato e do ligante 3-picolina-N-óxido.

4.7.2. Considerações sobre o íon Metanossulfonato (CH_3SO_3^-)

4.7.2.1 Considerações Gerais

O íon metanossulfonato é derivado do ácido metanosulfônico que tem fórmula molecular $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, que representaremos por HMS. É um ácido tipicamente forte e algumas de suas propriedades físico-químicas foram estudadas por Berthoud em 1929 / 7 /. Em 1938, Houlton e Tartar /47/ apresentaram os espectros Raman de vários alquil-sulfonatos de sódio (RSO_3Na , de R = etil, propil, butil ou amil) em solução aquosa e propuseram algumas atribuições possíveis, nas suas eventuais estruturas:

Na ocasião, não houve comentários em relação ao metanossulfonato.

Em 1951, Dawson e colaboradores /21-23/ realizaram estudos condutométricos de alguns metanossulfonatos. Em 1953, Sandeman /108/ publicou o espectro Raman do HMS.

Com relação ao espectro na região do infravermelho, os estudos foram, provavelmente, iniciados em 1954 por Haszeldine e colaboradores /36,42,43/ com ênfase nas frequências de estira-

mento $\nu_{as_{SO}}$ ($\sim 1200\text{ cm}^{-1}$) e $\nu_{s_{SO}}$ ($\sim 1060\text{ cm}^{-1}$) dos metanossulfonatos de sódio, potássio, prata e bário.

O primeiro trabalho que apresenta a atribuição completa de todos os modos vibracionais do espectro do ânion metanossulfonato, no ácido e nos sais de sódio e potássio, foi realizado por Gerding e Maarsen /34/ , em 1958, os quais admitiram que o ânion possui estrutura tetraédrica pertencente ao grupo de ponto C_{3v} . A Figura abaixo esquematizada por Brandon e Brown /10/ ilustra essa estrutura.

Experimentalmente, o íon MS^- pode originar no Ramam e no infravermelho 11 frequências vibracionais ativas, das quais 5 são simétricas pertencentes à espécie A_1 e 6 são assimétricas pertencentes às espécies degeneradas E.

Em 1983, Castro e Silva /16/ , num levantamento bibliográfico, resumiu na Tabela 4.6 as principais atribuições dos modos vibracionais do íon MS^- , feitas por vários pesquisadores, que estudaram o espectro do ácido ou de um seu sal. Pode-se observar que existem muitas atribuições concordantes, como no caso daquelas relativas aos estiramentos (ν) simétricos e assimétricos do S-O.

Alguns pesquisadores, como Fujimore/31, 30/ , consideraram o grupo CH_3 como sendo um ponto. Fujimore, preocupouse

apenas com as atribuições das bandas relativas ao grupo SO_3 , uma vez que este grupo é o que sofre influência por ser o ponto de interação com os íons metálicos. Calculou os modos de vibração normal do íon MS^- , através das matrizes G e F pelo método de Wilson e, usando constantes de força, pré-determinadas em compostos com propriedades características próximas desse íon, pôde prever os comprimentos de onda de cada modo vibracional com grande precisão, comparado ao espectro do KMS obtido experimentalmente.

Capwell e colaboradores /13/, estudando o espectro infravermelho do NaMS (Tabela 4.5) no estado sólido, verificou que tal espectro é extremamente complexo e que todas as vibrações degeneradas, com exceção da muito fraca ν_{10} , são desdobradas em dois componentes. Também, as vibrações totalmente simétricas ν_4 , ν_3 e ν_5 tem bandas satélites. É pouco clara a atribuição do espectro no estado sólido admitindo simetria C_{3v} . No entanto, vários fatores podem dar origem aos desdobramentos das bandas, como por exemplo: a) abaixamento de simetria do ânion e possíveis modos de vibração com a célula unitária; b) modos ópticos no cristal e perturbações dessa origem para os cristais menores e orientação ao acaso; c) absorções devidas às combinações com as vibrações do retículo.

Tabela 4.5 - Espectro infravermelho do NaMS no estado sólido

ATRIBUIÇÕES	ν_6	ν_1	ν_7	ν_2	ν_8	ν_4	ν_{10}	ν_3	ν_5	ν_{11}	ν_9
FREQUÊNCIAS (cm^{-1})	3016 w 3020 w sh	2938 w	1445 } 1433 } w	1336 w	1199 } 1246 } vs	1050 m sh 1060 s	962 w	778 m sh 788 m	565 m 577 w sh	535 m 544 m	342 w 352 w sh

~~ss = strong; m = medium;~~ w = weak; v = very; sh = shoulder

s = strong; m = medium; w = weak; v = very; sh = shoulder

Tabela 4.6 - Atribuições das bandas fundamentais das vibrações na região do infravermelho do íon metanossulfonato*

Atribuições das bandas/34/ **	Simon e Knieps/116/ KMS	Siebrer /115/ KMS	Gerding e Maarsen/34/ HMS KMS		Fujimore /30/ KMS		Gillespie /35/ HMS	Capwell /13/ HMS	Thompson /131/ NaMS
1 Est.C-H(E) - ν_6	2024	3020	3034	3021	-	-	3020	-	3024
2 Est.C-H(A ₁) - ν_1	2944	2945	2943	2943	-	-	2943	-	2946
3 def.C-H(E) - ν_7	1429	1417/33	1418	1421	-	-	1436	1417	1426
4 def.C-H(A ₁) - ν_2	-	1330	1369	1362	-	-	1368	1328	-
5	1225	1254	1266	1362	-	-	1268	-	-
6 Est.S-O(E) - ν_8	1184	1200	1174	1182	1184 ^a	1192	1177	1195	1206
7 Est.S-O(A ₁) - ν_4	1054	1060	1051	1049	1054 ^a	1060	1050	1048	1051
8 def.CH ₃ (E) - ν_{10}	970	964	976	962	-	-	960	-	969
9 Est.C-S(A ₁) - ν_3	789	780	769	785	789 ^a	789	778	779	787
10 def.SO ₃ (A ₁) - ν_5	560	-	534	552	560 ^a	-	560	545	561
11 def.SO ₃ (E) - ν_{11}	533	-	504	522	533 ^a	-	533	519	536
12 def.SO ₃ (E) - ν_9	548	-	335	346	348 ^a	-	344	330	349

*Comparações entre os dados de Maarsen e Gerding /34/ e as atribuições encontradas na literatura

**Atribuições em cm⁻¹

^a Raman

^b Calculado

4.7.2.2. Coordenação do Íon Metanossulfonato

Como o ânion é derivado de um ácido ^{forte} ~~fraco~~, era de se esperar que o MS^- se coordenasse fracamente aos íons metálicos em complexos; no entanto, pouco se conhece a cerca das propriedades coordenantes deste íon.

Analisando, nos termos dos parâmetros do campo cristalino, D_s e D_t , verifica-se que o ânion MS^- se coordena mais fortemente que o perclorato ou tetrafluoroborato e mais fracamente que os ânions cloreto e brometo /51/. Uma revisão sobre as tendências coordenantes de ânions de ácidos fortes foi apresentado por Rosenthal /107/.

O ânion metanossulfonato possui três pontos coordenativos podendo, portanto, atuar como mono, bi, ou tridentado dentro da esfera de coordenação do íon metálico e, ainda, servir de ponte. Infelizmente, a ausência na literatura de trabalhos sobre as determinações de estruturas para metanossulfonatos, inter-relacionados aos espectros infravermelho dos compostos, torna difícil elucidar os pontos coordenativos do ânion MS^- nos compostos em estudo com base apenas nas observações realizadas a partir dos espectros vibracionais dos compostos envolvidos na síntese do $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$.

No entanto, para auxiliar na coleta de informações, citaremos alguns casos onde foram feitas proposições sobre os modos de coordenação do ânion MS^- , baseados apenas nas observações espectrais:

1) Num estudo para sais de cobalto II e cobre II de ânions XSO_3^- ($\text{X} = \text{CF}_3$, CH_3 e $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$), Arduini e colabora-

dores / 5 / propuseram que:

1.1- os casos onde não se verificam desdobramentos de um ou outro modo de estiramento (ν_8) ou de deformação (ν_{11}) SO_3 assimétrica, a simetria do ânion é mantida. Isto indica que o ânion está atuando como ligante tridentado, ou seja, os oxigênios do grupo XSO_3^- estão envolvidos na coordenação de maneira equivalente ou então não coordenados (iônicos);

1.2- os desdobramentos de ν_8 ou ambos, ν_8 e ν_{11} são atribuídos ao abaixamento da simetria C_{3v} do ânion XSO_3^- , provavelmente resultando de uma forma de coordenação em que dois átomos de oxigênio de cada ânion estão mais fortemente ligados ao íon metálico do que o terceiro;

1.3- quando se verifica um número de bandas ν_8 e ν_{11} da ordem de 4 a 6, o fato indica a existência de vários tipos de coordenação do ânion no composto.

2) Johnson e colaboradores /51/ sugeriram que nos complexos:

2.1- $\text{Co}(\text{py})_4(\text{MS})_2$, $\text{Co}(4\text{-mepy})_4(\text{MS})_4$, $\text{Ni}(\text{py})_4(\text{MS})_2$ e $\text{Ni}(4\text{-mepy})_4(\text{MS})_2$ o ânion se coordena de forma monodentada e relataram as seguintes observações:

- a) o deslocamento da frequência de estiramento simétrico SO (ν_4) para energias maiores, na coordenação, é característico de um aumento do caráter de dupla na ligação SO ;
- b) o estiramento assimétrico SO ($\nu_8 \sim 1183 \text{ cm}^{-1}$) é desdobrado na complexação em duas novas bandas a 1250 cm^{-1} e a 1050 cm^{-1} , característico do aumento da degenerescência deste modo vibracional. O

modo de deformação SO_3 assimétrico (ν_{11}) na região de 520 cm^{-1} é desdobrado similarmente;

2.2- $\text{Cu}(\text{py})_4(\text{MS})_2$ e $\text{Cu}(4\text{-mepy})_4(\text{MS})_2$, o grupo MS^- está apenas fracamente coordenado ou semi-coordenado. A degenerescência da vibração ν_8 é aumentada para originar novas bandas por volta de 1240 e 1045 cm^{-1} como seria esperado na coordenação. No entanto, nenhum outro modo degenerado do ânion está desdobrado.

2.3- $\text{Co}(\text{py})_2(\text{MS})_2$ existe mais de um grupo MS^- no retículo, pelo fato do espectro não estar completamente resolvido e por consistir de bandas muito largas, devido à sobreposição de absorção. Propuseram, então, que:

- a) um ânion MS^- pode ser bidentado e o outro iônico;
- b) um grupo MS^- atua como ponte entre os átomos de cobalto centrais, enquanto o segundo está associado a apenas um átomo de cobalto.

3) Zinner, que iniciou o estudo dos metanossulfonatos dos íons lantanídeos tripositivos sugeriu que:

3.1- nos sais hidratados /143/, $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, o ânion MS^- mantém sua simetria C_{3v} e atua como ligante tridentado. Os espectros infravermelho apresentam bandas largas e são observados poucos desdobramentos (Figura 4.8.b).

3.2- para os sais anidros /142/, o sal de lantânio apresenta comportamento semelhante aos sais hidratados, enquanto que nos outros $\text{Ln}(\text{MS})_3$, os três oxigênios, do grupo MS^- , estariam ligados ao íon metálico de forma não equivalente, em consequência dos desdobramentos observados nas bandas relativas

às vibrações do grupo SO_3 ;

3.3- no composto de adição $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 3\text{TMSO}$ /141/, o ânion MS^- atua como ligante bidentado, uma vez que foi observado desdobramento e/ou deslocamentos das bandas relativas às vibrações do grupo SO_3 .

4) Vicentini e colaboradores /134/ observaram desdobramentos nas vibrações atribuídas ao ânion MS^- nos compostos de adição $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 4(2\text{-picNO})$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$ e Y) e propuseram que o ânion MS^- atua como ligante bidentado.

4.7.3. Coordenação e Espectro Infravermelho da 3-picNO

O oxigênio nos aminóxidos é básico; portanto, a piridina-N-óxido e seus derivados metil substituídos coordenam-se aos íons metálicos através do oxigênio do grupo N-O. Esta interação manifesta deslocamentos característicos de várias bandas do ligante no espectro dos complexos, na região do infravermelho.

Em complexos metálicos desses aminóxidos aromáticos, a banda do estiramento N-O (ν_{NO}) ocorre, geralmente, em frequências mais baixas do que no ligante livre /64,55/. A coordenação das piridinas-N-óxido com íons metálicos resulta num escoamento da densidade eletrônica do oxigênio ao íon metálico. Este escoamento torna o oxigênio mais eletronegativo, aumentando a energia de separação entre os orbitais p do oxigênio e do nitrogênio, decrescendo a contribuição dos orbitais do oxigênio no sistema π do anel aromático /46/. A ligação N-O é então

enfraquecida em alguma extensão; este efeito provoca um deslocamento para menor frequência da banda ν_{NO} , que ocorre, aproximadamente, na região de 1200-1330 cm^{-1} .

A frequência de deformação N-O no plano (δ_{NO}), em complexos metálicos, pode sofrer deslocamentos positivos/64/, negativos/125/ou permanecer inalterada em relação ao ligante livre /2/. Os deslocamentos positivos são devidos à formação da ligação do oxigênio, do grupo N-O, ao íon metálico. Este efeito é semelhante àquele da ligação do hidrogênio na frequência de deformação vibracional do grupo OH /6/ e os deslocamentos negativos são devidos ao decréscimo do caráter de ligação dupla do grupo N-O, originário da coordenação. Se ambos fatores forem aproximadamente iguais ou pequenos nenhum deslocamento da frequência se observa.

As bandas de deformação C-H fora do plano ($\gamma_{\text{C-H}}$) são, geralmente, deslocadas para frequências mais altas na complexação. Estes deslocamentos positivos são devidos ao decréscimo da densidade eletrônica no anel, resultante da coordenação do ligante ao íon metálico /55/.

A Figura 4.8.a mostra o espectro da 3-picNO em dispersão de Nujol.

Na Tabela 4.7 apresentamos algumas frequências observadas em espectros da 3-picNO, na região do infravermelho, atribuídas por alguns pesquisadores, sobre as quais faremos algumas observações:

a) as bandas que aparecem na região de 1650 a 1400 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-C e C-N no anel /114/. São es

Tabela 4.7 - Algumas frequências (cm^{-1}) importantes observadas em espectros da 3-picNO na região do infravermelho e suas atribuições

ATRIBUIÇÕES	ESTE (a) TRABALHO	DE GIOVANI (a) /24/	KATRITZKY (b) /62/	RAMAKRISHNAN (c) /100/	SIVAPULLAIAN (a) /125/
ESTIRAMENTO C-C E C-N NO ANEL	1610 1568 — —	1604 1565 1485 1423	1608 1568 1482 1428	— — — —	— — — —
ESTIRAMENTO N-O (ν_{NO})	1286 1276	1278 1268	1278 1268	1290	1290
VIBRAÇÃO C-H NO PLANO ($\beta_{\text{C-H}}$)	1165 1092	1165	1156	1175	1175 1100
RESPIRAÇÃO DO ANEL	1024	1017	1017	1021	1021
VIBRAÇÃO C-H FORA DO PLANO ($\gamma_{\text{C-H}}$)	950 856 751	946 748 675	946 891 —	952 883 752	952 883 752
DEFORMAÇÃO N-O (δ_{NO})	796	—	—	782	800
DEFORMAÇÃO DO ANEL	680 561	— —	— —	675 555	675 —

Espectros registrados em: (a) dispersão em Nujol
(b) CHCl_3
(c) CS_2

peradas quatro bandas /62/ , mas aquelas abaixo de 1568 cm^{-1} estão encobertas pela banda larga do Nujol que aparece nesta região;

b) a banda de estiramento ν_{NO} aparece desdobrada a 1286 e 1276 cm^{-1} . Esta absorção sempre se evidencia acompanhada por uma outra mais fraca numa região de frequência 50 a 100 cm^{-1} inferior, mas na 3-picNO e 3,5-LNO é especialmente forte e distinta. Este fenômeno pode ser devido ao acoplamento dessa frequência com outro modo vibracional desta região, sendo que o grau do acoplamento é menor nos 3-alkil derivados /114/ ;

c) o valor da frequência δ_{NO} , atribuída por vários pesquisadores, apresenta algumas discordâncias, como por exemplo: 856 cm^{-1} /11/, 845 cm^{-1} /91/ , 841 cm^{-1} /24/ e 800 cm^{-1} /125/ em dispesão em Nujol; 847 cm^{-1} /114/ e 782 cm^{-1} /100/ em CCl_4 . Atribuimos como sendo a δ_{NO} a banda visualizada a 796 cm^{-1} , por ser, provavelmente, a que melhor corresponde a esta vibração;

d) para as bandas que aparecem a 1311 , 529 , 520 , 501 e 445 cm^{-1} , não foi encontrada na literatura qualquer atribuição.

4.7.4. Considerações sobre os Espectros dos Compostos de Adição

. As Tabelas 4,8.a e 4.8.b apresentam os valores numéricos (cm^{-1}) obtidos dos espectros infravermelho dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$. As observações e atribuições das frequências foram realizadas de acordo com as considerações dos itens 4.7.2 e 4.7.3.

Na Figura 4.8 , que mostra os espectros da 3-picNO , do $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e do $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$, podemos observar e concluir que:

- as bandas relativas ao estiramento ν_{NO} não se distinguem totalmente daquelas correspondentes à frequência ν_{asSO} , pois aparecem, aproximadamente, nas mesmas regiões. No entanto, se observam deslocamentos das bandas:

- a) ν_{NO} deslocada no espectro do composto de adição , para frequências menores em relação ao ligante livre, indica que a coordenação da 3-picNO ao íon Ln^{3+} é feita através do átomo de oxigênio do grupo N-O;
- b) ν_{asSO} desdobrada, no espectro do composto de adição , em relação ao sal hidratado $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, indica que houve um abaixamento da simetria C_{3v} do ânion MS^- , provavelmente devido a uma alteração no seu modo de coordenação ao íon lantanídico na formação do complexo.

- a coordenação da 3-picNO ao íon Ln^{3+} através do oxigênio pode ser confirmada pelos deslocamentos para frequências mais altas da banda δ_{NO} . No ligante livre aparece a 796 cm^{-1} , enquanto nos compostos de adição apresenta-se mais estreita e aci

ma de 810 cm^{-1} . Nota-se, ao longo da série, a partir do composto de Sm, alteração desta banda, com o aparecimento de um ombro ~~desdobramento~~ e um deslocamento para os compostos de Er, Tm e Yb. A alteração gradual do modo δ_{NO} pode estar relacionada às influências causadas na interação do grupo N-O ao íon metálico, devido à contração lantanídica. A diminuição dos raios Ln^{3+} , ao longo da série, causa um aumento da densidade de carga, de onde se pode esperar um aumento progressivo na força da ligação metal-ligante. No entanto, a diminuição do raio contribui para um aumento dos efeitos de impedimentos estéricos dos ligantes, o que eleva as forças repulsivas mais rapidamente do que as atrativas. Este último efeito possivelmente orienta para um decréscimo da força de ligação metal-ligante e explica as dificuldades de preparação dos compostos do final da série. É possível que um dos efeitos comentados acima tenha causado alteração do modo δ_{NO} porque este grupo está diretamente envolvido na coordenação;

- os pequenos deslocamentos para frequências mais altas das bandas $\nu_{\text{C-H}}$ constituem outra evidência da coordenação da 3-picNO através do átomo de oxigênio. Isto ocorre devido à diminuição na densidade eletrônica do anel;

- não é possível fazer atribuições de frequências para os modos de δ_{asSO_3} e δ_{sSO_3} no espectro do composto de adição, porque o ligante também apresenta bandas na mesma região. No entanto, observa-se o desdobramento destas em relação ao sal hidratado, o que confirma o abaixamento da simetria C_{3v} do ânion MS^- .

- Outra evidência do abaixamento da simetria do ânion MS^- são os desdobramentos do modo $\nu_{\text{C-S}}$.

A Figura 4.9 apresenta os espectros dos compostos de adição de La, Eu e Yb. As semelhanças existentes entre todos os espectros obtidos permitem agrupar os compostos numa única série espectral e complementa a interpretação dos difratogramas de raios-X que indicam o fenômeno do isomorfismo.

A Figura 4.10 mostra o espectro da 3-picNO e do composto $\text{Ho}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ na região de 4000 a 2500 cm^{-1} . A banda característica da molécula de água que aparece na região de 3500 a 3300 cm^{-1} (ν_{OH}) em alguns compostos (com fraca intensidade) pode ser atribuída à higroscopicidade. Contudo, não se observa nos compostos de adição a outra banda de absorção da molécula de água da região de 1630 cm^{-1} (δ_{OH}), que é nítida no sal hidratado, como mostrada no espectro do $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.8.c).

Tabela 4.8.a - Dados (cm^{-1}) dos espectros infravermelho da 3-picNO e dos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$

Ln	ν_{NO}	+	ν_{asSO}	ν_{sSO}	$\nu_{\text{C-S}}$
3-picNO	1286vs 1276vs				
La	1274s 1263sh 1249vs 1238vs 1195vs 1178sh 1171sh 1165vs			1065sh 1060vs	788sh 782m 772s
Ce	1280s 1271sh 1257vs 1243vs 1207vs 1185sh 1180sh 1175vs			1075sh 1070vs	792sh 789s 781s
Pr	1280s 1270s 1257vs 1243vs 1207vs 1185sh 1180sh 1175vs			1072sh 1068vs	790sh 785m 778m
Nd	1278s 1268s 1251vs 1239vs 1201vs 1182sh 1177sh 1169vs			1071sh 1067s	792sh 787m 779m
Sm	1275s 1267s 1250vs 1237vs 1206vs 1180sh 1177sh 1169vs			1071sh 1068s	789sh 785m 777m
Eu	1280s 1270s 1255vs 1238vs 1210vs 1182sh 1179vs 1170vs			1075sh 1071vs	794sh 789s 781m
Gd	1279s 1267s 1250vs 1235vs 1212vs 1181sh 1179vs 1169vs			1075sh 1070vs	791sh 788s 779s
Tb	1280sh 1270s 1260s 1248vs 1226vs 1203vs 1169vs 1160vs			1068sh 1060vs	785m 778s 770s
Dy	1282s 1272s 1256vs 1240vs 1220vs 1204sh 1182s 1183s			1080sh 1075s	792sh 788m 780m
Ho	1282s 1270s 1257vs 1238vs 1220vs 1205sh 1182vs 1173vs			1070sh 1075s	792sh 790s 782s
Er	1280s 1268s 1253vs 1237vs 1219vs 1203sh 1179vs 1171vs			1078sh 1075s	793sh 789s 781m
Tm	1279sh 1275sh 1250vs 1232vs 1215vs 1200sh 1179vs 1169vs			1071s 1065sh	790sh 783s 778m
Yb	1279s 1265sh 1250vs 1239vs 1212vs 1197sh 1175vs 1165vs			1070s 1063sh	786sh 781m 775m
Y	1278s 1267s 1250vs 1232vs 1215vs 1199sh 1176vs 1168vs			1075sh 1070s	790sh 785s 778s

Tabela 4.8.b - Dados (cm^{-1}) dos espectros infravermelho da 3-picNO e dos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$

CH IN PLANE	RING BREATHING	CH OUT OF PLANE (ν_{CH})	δ_{NO}	RING BENDING
1165vs 1092w	1024s	950s 856w 751s	796s	680s
1149vs 1100w	1040s	948m 881w 754s	811s	678s
1159vs 1107w	1049s	951s 885w 760s	817s	685s
1155vs 1104w	1044s	950m 885w 758s	814s	683s
1151vs 1105w	1045s	950m 886w 758s	815s	682s
1151vs 1104w	1043s	948m 883w 757m	811m 818sh	681s
1155vs 1106w	1049s	952m 889w 760s	818s 821sh	685s
1158vs 1105w	1050vs	950m 888w 759s	815s 820sh	685s
1145vs 1100w	1040vs	945m 882w 752s	807s 812sh	680s
1159vs 1107w	1052s	951m 887w 759s	816m 821sh	685m
1159vs 1109w	1053s	954m 890w 760m	818s 823sh	688s
1158vs 1110w	1050s	951m 889w 759m	815s 822m	688s
1153vs 1105w	1049s	950m 888w 756s	812s 819m	684s
1151vs 1104w	1048s	947m 884w 753m	810s 815m	682m
1151vs 1105w	1048s	948m 886w 755m	812s 819sh	682s

Figura 4.8 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: a) 3-picNO;
 b) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$;
 c) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Figura 4.9 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos: a) $\text{La}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$;
b) $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$;
c) $\text{Er}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$

Figura 4.10 - Espectros de absorção na região do infravermelho de:

a) $\text{Ho}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$

b) 3-picNO

4.8. ESPECTROS ELETRÔNICOS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL

4.8.1. Características Espectroscópicas dos Lantanídeos

Dos íons lantanídeos, Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} não apresentam bandas de absorção na região de 2000 a 10000 Å, em virtude de seus orbitais encontrarem-se totalmente preenchidos, além da ausência de elétrons desemparelhados. Os íons fracamente coloridos Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} apresentam bandas de absorção características em quase toda a região do ultravioleta. O íon Yb^{3+} absorve na região do infravermelho, enquanto Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} e Tm^{3+} apresentam bandas de absorção na região do visível /83/ .

Como o íon Nd^{3+} absorve intensamente na região do visível, faremos um estudo dos espectros de absorção do composto $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ no estado sólido e em solução metanólica. As informações obtidas poderão ser extrapoladas aos outros compostos de adição dos elementos da série. Isto é permissível por que estes elementos apresentam propriedades muito semelhantes, além de ter sido confirmado pelos difratogramas de raios-X e espectros infravermelho que os compostos em questão são isoestruturais.

Antes de iniciar o estudo espectroscópico, discutiremos algumas informações úteis a respeito da teoria empregada na interpretação dos espectros.

Os elétrons $4f^n$ são fortemente blindados de influências externas pelo arranjo $5s^2 5p^6$, tornando os íons Ln^{3+} pouco afetados pelas vizinhanças que os envolvem. No entanto, a

configuração $4f^n$ pode apresentar inúmeros níveis energéticos, o que dificulta a análise dos espectros de absorção e emissão dos compostos lantanídicos na região do visível. Estes níveis energéticos são obtidos considerando as interações eletrostáticas e o acoplamento spin-órbita. A repulsão intereletrônica origina cada nível energético, os quais são representados por termos espectroscópicos denominados Russel-Saunders, simbolizados por:

$$2S+1L$$

L = momento angular orbital total

Cada componente L é representado pelo símbolo M_L , conceitualmente análogo ao símbolo m_l (número quântico magnético).

VALOR L	0	1	2	3	4	5	6	...
SÍMBOLO M_L	S	P	D	F	G	H	I	...

S = momento angular de spin eletrônico total

Cada componente S é representado pelo símbolo M_S , conceitualmente análogo ao símbolo m_s (número quântico de spin). Enquanto s pode assumir apenas valores $\pm 1/2$, S pode tomar qualquer valor inteiro ou fracionário começando por zero /88/ .

$2S+1 \Rightarrow$ representa a multiplicidade de spin e será:

a) par, quando n for ímpar;

b) ímpar, quando n for par.

Um termo é um nível de energia de uma dada configuração e é designado então pelos valores de L e S . Nomenclatura adotada, conforme a Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Nomenclatura para termos espectroscópicos

VALORES DE S	MULTIPLICIDADE (2S+1)	NOME DO TERMO
1	1	singlete
1/2	2	duplete
1	3	triplete
3/2	4	quarteto
2	5	quinteto
5/2	6	sexteto
3	7	sextuplete

O acoplamento spin-órbita acrescenta aos termos espectroscópicos o valor J (momento angular total que é a soma de L + S), portanto, os níveis energéticos dos íons passam a ser expressos por:

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

e cada nível J tem uma degenerescência de $2J+1$, que pode ser destruída por um campo magnético.

(J adquire os valores $L+S, L+S-1, \dots, L-S$, quando:

- a) n for par, J é um número inteiro;
- b) n for ímpar, J é um número fracionário múltiplo de $1/2$)

Considerando o íon lantanídico num ambiente químico, o campo eletrostático dos íons ou moléculas polares circundantes produz pequenas perturbações nos níveis $^{2S+1}L_J$ característicos do íon livre. Estes níveis podem ser desdobrados por efeitos do campo cristalino (efeito STARK), dependendo da simetria pontual do íon. Existirão no máximo $2J+1$ subníveis quando o íon apresentar número de elétrons f par. No caso de ser ímpar, há uma degenerescência binária que não pode ser removida por nenhuma simetria (teorema de Kramer) e, então, o número máximo de subníveis será $J + 1/2$ /25/ .

Para algumas configurações, a designação dos termos Russel-Saunders por seus valores L e S não é suficiente para a representação dos diversos estados energéticos surgidos. Por exemplo, no Nd^{3+} , este termo não especifica todos os níveis energéticos possíveis. Racah /99/ mostrou como classificar os estados de uma configuração f^n de maneira sistemática, usando a teoria dos grupos; no entanto, maiores discussões são dispensadas neste trabalho.

A Tabela 4.10 apresenta os termos fundamentais dos íons Ln^{3+} com os respectivos valores L e S , além dos desdobramentos máximos Stark de cada termo fundamental. Observa-se que os termos da configuração $4f^n$ coincidem com aqueles da configuração $4f^{14-n}$ (princípio da equivalência elétrons buracos).

$$\begin{array}{ll} 4f^n & \longrightarrow \text{configuração básica} \\ 4f^{14-n} & \longrightarrow \text{configuração complementar} \end{array} \quad n \rightarrow \text{variando de 1 a 13}$$

Para ser encontrado o termo espectroscópico que representa o estado energético fundamental, segue-se as regras de Hund:

- 1) o termo fundamental sempre apresenta máxima multiplicidade de spin;
- 2) quando dois estados apresentam a mesma multiplicidade de spin, será o mais estável aquele de maior valor de L ;
- 3) levando em conta o valor de J , o termo fundamental $2S+1L_J$ será:
 - a) para as configurações básica, aquele com $J=L-S$;
 - b) quando o número de elétrons for igual a 7, aquele com $J=S$;
 - c) para as configurações complementares, aquele com $J=L+S$.

Tabela 4.10 - Termos fundamentais dos íons Ln^{3+} juntamente com os respectivos valores de $S_{\text{MAX.}}$ e $L_{\text{MAX.}}$, além dos desdobramentos máximos Stark de cada termo fundamental

Ln^{3+}	CONFIGURAÇÃO	$S_{\text{MAX.}}$	$L_{\text{MAX.}}$	TERMO FUNDAMENTAL $2S+1L_J$	DEGENERES- CÊNCIA J^*	
Ce^{3+}	$ \text{Xe} 4f^1$	1/2	3	$^2F_{5/2}$	3	c o n f i g u r a ç ã o b á s i c a
Pr^{3+}	$ \text{Xe} 4f^2$	1	5	3H_4	9	
Nd^{3+}	$ \text{Xe} 4f^3$	3/2	6	$^4I_{9/2}$	5	
Pm^{3+}	$ \text{Xe} 4f^4$	2	6	5I_4	9	
Sm^{3+}	$ \text{Xe} 4f^5$	5/2	5	$^6H_{5/2}$	3	
Eu^{3+}	$ \text{Xe} 4f^6$	3	3	7F_0	1	
Gd^{3+}	$ \text{Xe} 4f^7$	7/2	0	$^8S_{7/2}$	4	
Tb^{3+}	$ \text{Xe} 4f^8$	3	3	7F_6	13	c o m p l e m e n t a r
Dy^{3+}	$ \text{Xe} 4f^9$	5/2	5	$^6H_{15/2}$	8	
Ho^{3+}	$ \text{Xe} 4f^{10}$	2	6	5I_8	17	
Er^{3+}	$ \text{Xe} 4f^{11}$	3/2	6	$^4I_{15/2}$	8	
Tm^{3+}	$ \text{Xe} 4f^{12}$	1	5	3H_6	13	
Yb^{3+}	$ \text{Xe} 4f^{13}$	1/2	3	$^2F_{7/2}$	4	

*número máximo de subníveis Stark no nível fundamental

Nos complexos dos íons lantanídeos, constata-se que as repulsões intereletrônicas são maiores do que o acoplamento spin-órbita que, por sua vez, é maior do que o efeito do campo cristalino. Isto conduz a uma diferença significativa entre os espectros de absorção de um íon Ln^{3+} e um íon de metal de transição d. Os espectros dos complexos lantanídicos, de um modo geral, apresentam bandas finas e fracas, pois são originárias das transições que ocorrem dentro dos níveis 4f, devido à blindagem. Já nos espectros dos complexos de metais de transição, as bandas são largas e difusas porque os orbitais d estão envolvidos diretamente na complexação e são muito mais perturbados.

Cada nível J pode ser desdobrado, pela ação do campo cristalino, em subníveis, de modo que estes desdobramentos têm sido úteis no estudo da microsimetria dos complexos, a partir da interpretação dos espectros. As transições eletrônicas que podem ocorrer entre esses níveis Stark podem ser conhecidas observando os critérios estabelecidos em algumas das seguintes regras de seleção /54, 90/

1) Transição de Dipolo Elétrico (D.E.):

$$|\Delta S| = 0 ; |\Delta L| \leq 6 ; |\Delta J| = 2, 4, 6$$

2) Transição de Dipolo Magnético (D.M.)

$$|\Delta S| = 0 ; |\Delta L| = 0 ; |\Delta J| = 0, \pm 1 \text{ (exceto } 0 \leftrightarrow 0)$$

3) Transição de Quadrupolo Elétrico (Q.E.):

$$|\Delta J| \leq 2 ; |\Delta S| = 0 ; |\Delta L| \leq 2$$

As transições eletrônicas observadas nos espectros de absorção dos lantanídeos ocorrem principalmente pelos mecanismos de dipolo elétrico e dipolo magnético; as transições de quadrupolo elétrico têm sido admitidas /94/ mas são muito fracas. Segundo as regras de seleção estabelecidas por Laporte, são proibidas as transições de dipolo elétrico, entre estados de mesma paridade no interior da configuração f^n . No entanto, estas transições ocorrem frequentemente nos compostos de terras raras e podem ser explicadas por

algum mecanismo que envolva a remoção do centro de simetria do mesmo. Estas transições são denominadas de "dipolo elétrico induzido" e dois mecanismos são possíveis /53, 78/:

1) Mecanismo Estático: o grupo pontual do íon ou molécula não possui centro de simetria;

2) Mecanismo Vibrônico: o íon ocuparia o centro de simetria da molécula ou íon, porém, mediante as vibrações moleculares, pode ser que num dado instante este arranjo seja desfeito.

Na comparação entre os espectros dos complexos lantanídicos com aqueles dos íons livres, podem ser observados três efeitos distintos:

a) Desdobramentos das bandas de absorção

Estes desdobramentos são resultantes da influência do campo cristalino. No entanto, este efeito pode ser amenizado registrando-se os espectros a temperaturas baixas, como na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), ou na temperatura do hélio líquido (4 K). Em temperaturas baixas desaparecem as transições dos componentes Stark superiores do nível $2S+1L_J$ de base, logo, só o componente do nível Stark inferior de base é populado e, pelos espectros, pode-se determinar os componentes dos níveis excitados/90/.

b) Variação na intensidade das bandas

No estudo dos espectros eletrônicos dos íons lantanídicos foi observado que algumas transições f-f são mais intensas no espectro de alguns íons complexados do que naquele do respectivo íon aquoso.

Em alguns casos, dependendo da natureza do ligante, o aumento da intensidade da banda chega a ser da ordem de 10 a 100 vezes /18, 60, 119/. Estas transições são denominadas hiper-

sensitivas e são características apenas em alguns íons Ln^{3+} (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+})/44, 120/. A forma e a intensidade das bandas dessas transições dependem do número de coordenação, da natureza do ligante, da simetria e da concentração dos íons lantanídeos /58, 59/. Um estudo mais detalhado sobre as teorias que explicam a existência destas transições foge ao objetivo do presente trabalho.

Dos íons lantanídicos que apresentam hipersensitividade, os mais estudados são os dos elementos neodímio e európio, para os quais o estudo espectral permite obter informações quanto à natureza das ligações, simetria e geometria das espécies.

As bandas hipersensitivas podem, convenientemente, ser quantificadas pela força do oscilador (P), considerando os espectros em solução. Experimentalmente, esta determinação de intensidade é realizada medindo-se a área sob a curva de absorção e calculando P pela expressão /14/:

$$P = 4,31 \times 10^{-9} \times \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (4.6)$$

n = índice de refração do meio

ϵ = coeficiente de extinção molar

$\tilde{\nu} \rightarrow$ energia da transição = frequência em cm^{-1}

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

$$\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{A}{b \cdot c}$$

$b \rightarrow$ caminho ótico (cm)
 $c \rightarrow$ concentração molar da amostra (mol/L)

A = área total da banda (cm^{-1}), determinada pela integração numérica da curva, empregando-se a Regra de Simpson /79/

A mudança do ambiente químico ao redor do íon altera muito mais a força do oscilador de uma transição hipersensitiva do que a de uma não hipersensitiva. A intensidade da banda depende da basicidade do ânion e dos ligantes /45/. Seminars e colaboradores /110/ verificaram, também, que a intensidade de banda pode ser relacionada com a diminuição do número de ligantes no complexo, além do aumento do caráter doador do ligante e do aumento da basicidade do ânion.

c) Pequenos deslocamentos das linhas espectrais para comprimentos de ondas maiores

Este fenômeno é denominado "efeito nefelauxético" e está relacionado com a eletronegatividade dos ligantes, isto é, com o grau de covalência nas ligações metal-ligante /52/. No caso dos metais de transição, este deslocamento das bandas para regiões de menor frequência é relacionado com o parâmetro intereletrônico de Racah (B), que é função do ligante, do íon central e da estereoquímica /74/. Quando a ligação metal-ligante torna-se parcialmente covalente, espera-se uma diminuição de (B).

O efeito nefelauxético pode ser avaliado através do parâmetro nefelauxético (β) que é dado por:

$$\beta = \frac{B}{B_0} \quad (4.7)$$

onde B e B_0 são, respectivamente, os parâmetros de repulsão intereletrônica de Racah do íon no complexo e do íon livre.

Como nos íons lantanídeos a separação dos níveis $2S+1L_J$ depende do parâmetro de repulsão intereletrônica e tam-

bem do acoplamento spin-órbita, e por não se conhecer os dados espectrais para o íon livre, exceto os do Pr^{3+} /129, 130/, esta expressão não pode ser usada. Por isso, o parâmetro nefelauxético β é calculado experimentalmente e é dado pela equação:

$$\beta = \frac{\bar{\nu}_{\text{complexo}}}{\bar{\nu}_{\text{íon aquoso}}} \quad (4.8)$$

onde $\bar{\nu}$ é o número de onda em cm^{-1} .

Devido ao fato da grande maioria dos complexos lantânídicos serem instáveis em solução aquosa, Caro e Derouet /15/ discutiram detalhadamente a determinação experimental de β para os compostos no estado sólido, com ênfase maior para os compostos de Nd^{3+} . Propuseram que tal determinação deve ser realizada usando-se como referência uma matriz de LaF_3 dopada com Nd^{3+} , empregando-se a seguinte equação:

$$\beta = \frac{G \left| {}^{2S+1}L_J(\text{complexo}) \right|}{G \left| {}^{2S+1}L_J(\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3) \right|} \quad (4.9)$$

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

Caro e Derouet /15/ sugerem a expressão abaixo para o cálculo da energia do baricentro. Tais cálculos não serão discutidos neste trabalho, mas Nascimento/87/ forneceu alguns exemplos usando esta expressão.

$$E_{(\text{baricentro})} = E \left[{}^{2S+1}L_{J(1)} \right] + \sum_{n=1}^{n=J+1/2} \frac{E \left[{}^{2S+1}L_{J(n)} \right] - E \left[{}^{2S+1}L_{J(1)} \right]}{J + 1/2} \quad (4.10)$$

para íons com n ímpar.

Para a determinação do baricentro das bandas (G), faz-se, frequentemente, a integração numérica da curva, utilizando-se a regra de Simpson /79/ .

O parâmetro nefelauxético médio ($\bar{\beta}$) pode ser determinado quando se considera os β_i calculados para as várias transições:

$$\bar{\beta} = \frac{\sum \beta_i}{n} \quad (4.11)$$

onde n = número de níveis

i = índice de um nível particular

$\bar{\beta}$ pode ser relacionado ao fator de covalência ($b^{1/2}$) /15, 44, 95/, de acordo com a expressão:

$$b^{1/2} = \left| \frac{1}{2} (1 - \bar{\beta}) \right|^{1/2} \quad (4.12)$$

onde $b^{1/2} \longrightarrow$ expressa a quantidade de mistura dos orbitais 4f do íon Ln^{3+} com os orbitais do ligante.

Sinha /118/ expressa o grau de covalência de uma ligação através do parâmetro δ , que está diretamente relacionado com $\bar{\beta}$. É determinado pela fórmula:

$$\delta = \frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}} \times 100 \quad (4.13)$$

Segundo Sinha, quando: $\delta < 1,5$ o caráter covalente é fraco

$\delta > 1,5$ o caráter covalente é forte

4.8.2. Espectro de Absorção na Região do Visível do Composto
Nd(MS)₃.2(3-picNO)

4.8.2.1. Aspectos Gerais

O íon Nd³⁺ apresenta configuração eletrônica |Xe|4f³ que possui L_{max.} = 6 e S_{max.} = 3/2, portanto, o termo do nível fundamental é o quarteto ⁴I_{9/2}.

As transições estudadas para este íon são:

a) as transições hipersensitivas:

Estas transições, em geral, não podem ser distinguidas; aparecem compostas, porque ocorrem em regiões muito próximas. Entretanto, na transição ⁴I_{9/2} → ²G_{7/2}, um dos componentes Stark do nível ²G_{7/2} é sempre mais intenso em relação aos outros três /15/ e também como no espectro registrado à baixa temperatura as transições estão melhor resolvidas, aparentemente, pode-se fazer uma distinção entre elas;

b) a transição ⁴I_{9/2} → ²P_{1/2} (~430 nm) não é hipersensitiva, mas torna-se muito útil porque não se desdobra em componentes Stark pelo campo cristalino. Por este fato, têm-se no máximo cinco transições devido ao desdobramento do nível ⁴I_{9/2} em cinco subníveis (Figura 4.12). Destas transições, a mais importante é aquela que parte do nível Stark de base (de maior energia) que permite medir o efeito nefelauxético, con-

forme considerações de Caro e Derouet /15/.

Como o íon Nd^{3+} possui número de elétrons f ímpar (J fracionário), dependendo do tipo de simetria que o envolve, há duas possibilidades de desdobramentos dos níveis de energia $2S+1L_J$ (quanto ao número de componentes) /138/:

a) se a simetria do composto é cúbica, os desdobramentos dos níveis é calculado com base na teoria de grupo;

b) se a simetria do composto é não cúbica, o número máximo de níveis Stark é dado por $J + 1/2$ /139/.

A Tabela abaixo apresenta os desdobramentos dos níveis J nos dois tipos de simetria e, como os termos $^4I_{9/2}$, $^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ e $^2P_{1/2}$ do Nd^{3+} são os que interessam neste estudo, apresentamos, também, na Figura 4.11, as transições possíveis de ocorrerem, para compostos de simetria cúbica e não cúbica, levando-se em conta que à temperatura baixa apenas o componente Stark inferior do nível de base está populado.

VALORES DE J	SIMETRIA	
	CÚBICA	NÃO CÚBICA
1/2	1	1
5/2	2	3
7/2	3	4
9/2	3	5

Figura 4.11 - Transição $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ e $4I_{9/2} \rightarrow 2G_{7/2}$, $4G_{5/2}$ do Nd^{3+} , onde somente o nível Stark de base está populado (temperatura do hélio líquido)

Figura 4.12 - Possibilidade máxima de transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ considerando o íon Nd^{3+} em simetria não cúbica

4.8.2.2. Análise e Dados dos Espectros

A Figura 4.13 contém o espectro de absorção do composto $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ no estado sólido, à temperatura ambiente (298 K) e do nitrogênio líquido (77 K). A Tabela 4.11 relaciona as absorções correspondentes às transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$ observadas em ambos os espectros. Nota-se que o espectro registrado à baixa temperatura aparece melhor resolvido e com um maior número de bandas em relação ao espectro obtido à temperatura ambiente. No entanto, não fizemos qualquer atribuição, por não termos conseguido dados suficientes das transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$.

Figura 4.13 - Espectro de absorção do composto $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ no estado sólido
 a) temperatura do nitrogênio líquido
 b) temperatura ambiente

Tabela 4.11- Absorções registradas no espectro eletrônico do composto $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ na região das transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$

Nº	TEMPERATURA DO N_2 LÍQUIDO (77 K)		TEMPERATURA AMBIENTE (298 K)	
	<i>comprimento</i> Nº DE ONDAS (nm)	FREQUÊNCIA (cm^{-1})	<i>comprimento</i> Nº DE ONDAS (nm)	FREQUÊNCIA (cm^{-1})
1	591,50	16,906	590,80	16.926
2	587,53	17.020	587,20	17.030
3	586,23	17.058	—	—
4	584,58	17.106	—	—
5	583,47	17.138	583,05	17.151
6	581,17	17.206	580,70	17.220
7	578,30	17.292	—	—
8	576,10	17.358	575,60	17.373
9	572,95	17.453	572,41	17.470

Tabela 4.12 - Absorções registradas no espectro eletrônico do composto $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ na região das transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$

Nº	TEMPERATURA DO N_2 LÍQUIDO (77 K)		TEMPERATURA AMBIENTE (298 K)	
	Nº DE ONDAS (nm)	FREQUÊNCIA (cm^{-1})	Nº DE ONDAS (nm)	FREQUÊNCIA (cm^{-1})
1	433,30	23.078	433,70	23.057
2	429,62	23.276	430,00	23.255

* devido ao aparecimento de um número de bandas maior que 5 para as transições $^2G_{7/2}$ e $^4G_{5/2}$; 100

pois não foram observadas as cinco bandas possíveis (Figura 4.12), uma vez que o íon Ln^{3+} nos compostos de adição está envolvido numa simetria não cúbica*, o que é confirmado pelo espectro de emissão do composto de európio. O não registro destas bandas (à temperatura ambiente) impossibilita a determinação do baricentro do nível $^4I_{9/2}$ através do nível $^2P_{1/2}$.

A determinação do parâmetro nefelauxético (β) para a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ foi realizada de acordo com a orientação de Caro e Derouet /15/, os quais admitiram a banda de absorção de maior energia como sendo a posição do baricentro do nível Stark de base. O valor desta absorção (no composto em estudo) é 23.276 cm^{-1} (Tabela 4.12), o qual é relacionado ao valor de absorção, 23468 cm^{-1} , do mesmo nível, do padrão de referência $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$. Portanto, empregando a equação (4.9) temos:

$$\beta_{^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}} = \beta_a = \frac{23.276 \text{ cm}^{-1}}{23.468 \text{ cm}^{-1}} = 0,992$$

O mesmo parâmetro é também calculado para a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}$ na qual o valor do baricentro no padrão de referência $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ é 17.163 cm^{-1} . No composto $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$, o valor do baricentro é igual a 17.163 cm^{-1} , o qual foi encontrado pela regra de Simpson /79/, portanto:

$$\beta_{^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}} = \beta_b = \frac{17.163 \text{ cm}^{-1}}{17.329 \text{ cm}^{-1}} = 0,990$$

O valor real do coeficiente nefelauxético é dado pela média dos vários β_i , como indicado pela equação (4.11). Portanto:

$$\bar{\beta} = \frac{\beta_a + \beta_b}{2} = \frac{0,992 + 0,991}{2} = 0,991$$

Como este valor se aproxima da unidade, pode-se afirmar que a interação entre o íon Nd^{3+} e a 3-picNO é essencialmente eletrostática, isto indica pequena participação dos orbitais 4f na ligação.

O $\bar{\beta}$ permite calcular o fator de covalência ($b^{1/2}$) e o parâmetro de Sinha (δ), respectivamente, pelas expressões (4.12) e (4.13), cujos valores são:

$$b^{1/2} = 0,067 \quad \text{e} \quad \delta = 0,91$$

Estes valores confirmam que a interação metal-ligante é essencialmente eletrostática.

A Figura 4.14 apresenta o espectro do composto $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$, em solução metanólica, na região correspondente às transições hipersensitivas. A comparação entre estes espectros e aqueles obtidos no estado sólido, mostra uma diferença significativa, sendo possível sugerir que as moléculas de 3-picNO estão dissociadas em solução devido ao efeito do solvente. Esta sugestão está baseada no fato do espectro da Figura 4.15 ser muito semelhante, quanto à forma, com aqueles dos sais hidratados /143/ e anidro /142/ obtidos nas mesmas condições (Figura 4.15). Isto evidencia que o ambiente químico que envolve o íon Nd^{3+} é o mesmo, em solução metanólica, nos três casos. Fato semelhante é observado quando o aminóxido aromático é a 2-picNO.

Figura 4.14 - Espectro de absorção do composto $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ em solução metanólica

Figura 4.15 - Espectro de absorção dos compostos:

- a) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /143/
 - b) $\text{Nd}(\text{MS})_3$ /142/
- em solução metanólica

A força do oscilador (P) foi calculada de acordo com a expressão 4.6 , considerando os seguintes dados:

$$n = 1,332$$

$$C_M = 0,0205 \text{ moles/L}$$

$$b = 2,0 \text{ cm}$$

$$A = 183,44 \text{ cm}^2$$

Portanto, $P = 16,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

Este valor de P é maior em relação àqueles encontrados por Zinner para os metanossulfonatos de lantanídeos anidros /142/ e hidratados /143/ .

A Tabela 4.13 apresenta os dados espectroscópicos dos compostos: $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$, $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(2\text{-picNO})$ /134/ e $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 4(2\text{-picNO})$ /134/. Nota-se muita semelhança entre os valores obtidos, sugerindo que os compostos apresentam aproximadamente os mesmos tipos de interações.

Tabela 4.13 - Dados espectroscópicos

TRANSIÇÃO	PARÂMETROS	C O M P O S T O S			D E		A D I Ç Ã O	
		Nd (MS) $3 \cdot 2 (3\text{-picNO})$			Nd (MS) $3 \cdot 2 (2\text{-picNO})/134/$		Nd (MS) $3 \cdot 4 (2\text{-picNO})/134/$	
$4I_{9/2} \rightarrow 2P_{1/2}$	λ (nm)	429,62			429,0		430,0	
	ν (cm^{-1})	23276			23310		23234	
	β	0,992			0,993		0,990	
$4I_{9/2} \rightarrow 4G_{7/2}, 4G_{5/2}$ estado sólido	λ (nm)	582,6			584,0		584,3	
	ν (cm^{-1})	17163			17123		17113	
	β	0,990			0,991		0,999	
$4I_{9/2} \rightarrow 4G_{7/2}, 4G_{5/2}$ solução metanólica	C_M (moles/L)	0,0205			0,0183		0,0210	
	n	1,332			1,334		1,336	
	$P \times 10^6 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$	16,2			14,0		15,9	
	$\bar{\beta}$	0,991			0,991		0,989	
$b^{1/2}$		0,067			0,068		0,075	
δ		0,91			0,94		1,14	

4.9. ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA NA REGIÃO DO VISÍVEL

4.9.1. A Fluorescência dos Complexos Lantanídicos

A fluorescência é um processo no qual um átomo ou molécula emite uma radiação no curso de uma transição de um estado eletrônico mais elevado a um outro inferior. O fenômeno da fluorescência ocorre em intervalos de tempo de excitação e emissão pequenos da ordem de 10^{-8} a 10^{-3} segundos. Isto distingue a fluorescência da fosforescência, onde o intervalo de tempo entre a absorção e a emissão se estende desde 10^{-3} segundos até várias horas.

Na química de coordenação dos elementos lantanídeos, a espectroscopia de emissão de fluorescência tem despertado um interesse muito grande por ser um instrumento na caracterização dos complexos sintetizados.

Weissman /135/ foi o primeiro a observar que a excitação direta da parte orgânica em certos complexos lantanídicos resulta em emissões fluorescentes características das transições internas dos níveis 4f do íon metálico. Os espectros obtidos fornecem informações relativas ao número de coordenação, natureza da ligação e distribuição dos ligantes ao redor do átomo central.

O fenômeno da fluorescência de um determinado complexo lantanídico pode ser consequência de um dos seguintes efeitos /117/ :

a) emissão resultante da perturbação provocada pelo ligante ao íon metálico;

b) emissão proveniente da perturbação causada ao ligante pelo íon metálico;

c) emissão devida à transferência para o íon metálico de energia intramolecular do ligante excitado, resultando em transição radiante dentro dos níveis do íon metálico.

Este último efeito é de particular importância, porque a fluorescência dos complexos lantanídicos ocorre, provavelmente, graças àquele processo. Para explicá-lo, vários mecanismos foram propostos, mas o elaborado por Whan e Crosby/19,20/ tem sido o mais aceito e mais comumente utilizado. Para descrever o caminho possível da transferência de energia intramolecular num complexo de lantanídeo é conveniente a utilização do diagrama da Figura 4.16. Quando o ligante é excitado, ocorre absorção de energia radiante no estado singlete fundamental $-S_0-$ originando o estado singlete excitado $-S_1-$ ($S_0 \longrightarrow S_1$). No estado S_1 , a energia do ligante sofre uma rápida conversão interna para níveis vibracionais mais baixos e pode retornar instantaneamente ao estado S_0 ($S_0 \longleftarrow S_1$), resultando em fluorescência molecular, ou então, passar de maneira não radiante, intersistema, de S_1 ao estado triplete excitado $-T-$ ($S_1 \rightsquigarrow T$). Novamente, por conversão interna, a energia pode passar a níveis vibracionais mais baixos no estado triplete. Neste estado, a energia pode retornar radiantemente ao estado S_0 ($S_0 \longleftarrow T_1$), originando uma fosforescência tipicamente molecular ou sofrer uma transição não radiante do sistema triplete do ligante a um estado inferior, mais próximo, do íon metálico ($T_1 \rightsquigarrow d$) /20/. Após esta excitação indireta do íon lantanídico, por transferência de energia intramolecular, pode ocorrer transição radiante do estado excitado do íon metálico ao estado fundamental re

Figura 4.16 - Diagrama esquemático dos níveis de energia e possíveis caminhos de perda de energia em complexos de terras raras /20/

sultando em linhas de emissão características (fluorescência) ou então há a perda de energia por processos não radiantes sucessivos até se atingir o estado fundamental.

A linha de emissão característica do íon lantanídico deriva apenas de alguns estados específicos denominados níveis de ressonância. Se o íon está excitado a um nível não emitente, a energia é perdida através de um processo não radiante para níveis mais baixos até que um nível de ressonância é atingido. As transições se tornam então competitivas e a emissão característica do íon é observada. Esses processos estão indicados na Figura 4.16 com d representando um nível de ressonância do íon metálico.

Para obter a emissão característica do íon lantanídeo, é necessário excitar seu nível de ressonância, e que o nível de energia mais baixo do estado tripleto do ligante seja aproximadamente igual ou esteja situado acima do nível de ressonância do íon, senão a energia disponível não será suficiente para excitar o íon indiretamente a seu nível emitente, e nenhuma linha de emissão será observada. Isto indica que a fluorescência num dado complexo lantanídico depende da posição do nível de energia mais baixo do estado tripleto do ligante em relação ao nível de ressonância do íon /20/.

Confiantes neste mecanismo, Whan e Crosby /137/ classificaram os complexos dos íons lantanídeos tripositivos em três categorias baseados, em suas propriedades fluorescentes:

a) Os complexos de $\text{La}^{3+}(4f^0)$, $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$ e $\text{Lu}^{3+}(4f^{14})$ não exibem fluorescência do íon metálico. As transições intra-4f não são possíveis para os íons La^{3+} (nível vazio) e Lu^{3+}

(nível cheio). O estado excitado mais baixo do Gd^{3+} (32000 cm^{-1}) encontra-se acima dos níveis de energia dos ligantes investigados, o que impossibilita a transferência de energia do ligante ao íon metálico e subsequente fluorescência;

b) os complexos de Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} exibem fraca fluorescência do íon metálico. Cada um desses íons possuem vários níveis de energia com espaçamentos próximos; isto aumenta a probabilidade de ocorrência de transições não radiantes;

c) os complexos de Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} exibem forte fluorescência do íon metálico. Estes íons possuem um estado excitado próximo, em energia, ao nível tripleto dos ligantes estudados.

Dentre os íons citados no item c, o Tb^{3+} é o que apresenta fluorescência mais intensa, mas seus elevados valores de J (6, 5, 4,...), responsáveis pelas transições eletrônicas, provocam o aparecimento de um enorme número de linhas pouco espaçadas, o que dificulta a sua contagem para o uso da teoria de grupo /112/. Entretanto, com o íon Eu^{3+} isto não ocorre e seus complexos constituem-se nos mais estudados, sendo a emissão originária de níveis de energia bem definidos, facilitando a interpretação dos espectros. Para este íon, uma ênfase maior foi dada aos sistemas puramente inorgânicos como "cristais" /8/ e vidros /105/, devido à importância desses compostos como "phosphors" vermelho em telas de televisor em cores.

O íon Eu^{3+} possui configuração eletrônica $[Xe]4f^6$, seu termo de menor energia ($^2S + ^1L_J$) é um septuplete e pode

ser encontrado partindo-se da configuração

tem-se:

- $S_{\text{Max.}} = 3$, portanto, $2 \times S_{\text{Max.}} + 1 = 7$;
- $L = 3$ (momento angular de menor energia), que é representado pela letra "F" ;
- o termo fundamental 7F_J , onde J assume os valores compreendidos entre $L - S$ a $L + S$, ou seja, $0 \leq J \leq 6$, sendo cada um desses níveis possuidores de uma degenerescência de $2J + 1$ (porque o número de elétrons f é par), que está relacionado à microssimetria do composto;
- 7F_0 como o termo fundamental, porque é o que apresenta o menor J .

A Figura 4.17 mostra os primeiros níveis, em ordem crescente de energia, O primeiro nível imediatamente superior (excitado) a 7F_J é o 5D_J , através do qual são possíveis as transições ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ $J' = 0, 1, 2, 3$ e $J = 0, 1, \dots, 6$, que dá origem ao espectro de emissão. Apesar das transições eletrônicas $f \leftrightarrow f$, de caráter de dipolo elétrico, serem proibidas pelas regras de seleção estabelecidas por Laporte, elas podem ocorrer devido a alguns fatores como assimetria, acoplamento vibrônico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico. Tais regras foram discutidas no item 4.8.1.

O íon Eu^{3+} possui 2 níveis de ressonância, 5D_0 e 5D_1 , dos quais as transições de fluorescência para os vários J de 7F ocorrem /117/. No entanto, apenas aquelas transições provenientes do estado 5D_0 (Figura 4.17), que não se desdobra no campo ligante em componentes Stark /29/, são normalmente observadas nos espectros de emissão dos complexos.

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ são as mais estudadas na interpretação da simetria dos compostos. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é estritamente proibida para simetria octaédrica regular, mas é observada em alguns complexos devido à falta de centro de simetria. Em todas as simetrias em que ela ocorrer, deverá ser um singlete; a ocorrência de mais que uma linha nesta região espectral indicará a presença de mais que um sítio do Eu^{3+} , sugerindo a presença de isômeros ou uma mistura de complexos de európio /80/. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ demonstra o efeito da hipersensitividade, isto é, o aumento considerável de intensidade em relação ao íon aquoso devido à complexação. Além de, sua maior intensidade em relação à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ indicar a ausência de centro de inversão na simetria do composto em estudo /98/.

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ são de fraca intensidade e em geral não fornecem informações.

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não pertencem à região do visível.

Na Tabela 4.14 apresentamos os comprimentos de onda correspondentes às transições normalmente observados nos espectros de emissão. Além dessa correlação, Forsberg /29/ também apresenta para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) do íon Eu^{3+} o número de transições permitidas por dipolo elétrico e magnético para uma série de simetrias.

Figura 4.17 - Diagrama dos primeiros níveis de energia do íon Eu^{3+} e transições $5D_0 \rightarrow 7F_J$

TRANSIÇÃO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)
$5D_0 \rightarrow 7F_0$	~580
$5D_0 \rightarrow 7F_1$	~590-596
$5D_0 \rightarrow 7F_2$	~610-620
$5D_0 \rightarrow 7F_3$	~650
$5D_0 \rightarrow 7F_4$	~687-703

Tabela 4.14 - Transições e comprimentos de onda correspondentes para o íon Eu^{3+}

4.9.2. Espectro de Emissão do Composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$
no Estado Sólido

A Figura 4.18 mostra o espectro de fluorescência do composto de adição no estado sólido, na faixa de 565-715 nm, na temperatura do nitrogênio líquido. A Figura 4.19 apresenta o espectro do composto na temperatura ambiente. Comparando os dois espectros observa-se uma melhor resolução para aquela registrado à baixa temperatura, além da diminuição na intensidade dos picos. Isto é devido ao aumento da população eletrônica nos níveis de menor energia, diminuindo deste modo a probabilidade de acoplamentos vibrônicos.

De acordo com as correlações de Forsberg /29/, analisamos o espectro do composto de adição à 77 K e elaboramos as seguintes atribuições:

TRANSIÇÃO	Nº DE BANDAS	REGIÃO PREVISTA (nm)	REGIÃO OBSERVADA (nm)	INTENSIDADES RELATIVAS
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	1	~580	~577,2	fraca
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	3	~590-596	587,4 589,7 593,8	média média fraca
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	4	~610-620	609,8 611,5 614,3 619,8	forte forte forte fraca

Nosso interesse foi limitado principalmente para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ $J = 0, 1, 2$. Como já foi dito e se observa no espectro de emissão do composto, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ são de baixa intensidade e de difícil interpretação,

Figura 4.18 - Espectro de fluorescência do composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$, à temperatura do nitrogênio líquido

Figura 4..19 - Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ à temperatura ambiente

como previsto por Forsberg /29/ e confirmado nos espectros de vários compostos apresentados por Serra /112/ ; por isso, não as consideramos.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ aparece nitidamente no espectro; isto indica que o composto em estudo deve apresentar um tipo de simetria: C_n , $C_{n'v}$ ou C_s , onde $n = 2, 3, 4$ ou 6 e $n' = 1, 2, 3, 4$ ou 6 /98/ .

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, de menor intensidade em relação à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ indica a ausência de centro de simetria no composto /98/. Os três picos bem definidos, dos quais dois deles se acham próximos entre si (λ 587,4 e 589,7 nm) podem ser atribuídos ao desdobramento de uma espécie E ou 2 espécies não degeneradas de mesma intensidade. O terceiro pico (λ 593,8 nm), de menor intensidade, atribuímo-lo à espécie A_2 . Estas atribuições permitem sugerir uma simetria C_{2v} ou C_{3v} ^{ou C_{4v}} para o íon Eu^{3+} .

A simetria C_{4v} é eliminada porque

para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ são observados quatro picos:

- dois picos (a 609,8 e 611,5 nm) atribuídos ao desdobramento de uma espécie E duplamente permitida;
- um pico (a 614,3 nm) atribuído a uma espécie E não desdobrada e duplamente permitida;
- o quarto pico (a 619,8 nm) atribuído a uma espécie A_1 permitida apenas por dipolo elétrico.

Estas atribuições para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ caracteriza a simetria C_{2v} como provável, pois:

- esta simetria não apresenta espécies E,
- apenas as espécies B_1 e B_2 são duplamente permitidas, o que resultaria em somente dois picos de alta intensidade.

Tais atribuições podem ser confrontadas com a Tabela 4.15, que apresenta os desdobramentos dos níveis 7F_J ($J = 0, 1, 2$) e a atividade das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+} para as simetrias C_n , $C_{n'v}$ e C_s .

A simetria C_{3v} foi sugerida como a mais provável.

Zinner /143/ analisando o espectro de emissão a 77 K, do sal hidratado $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, verificou:

a) o não aparecimento da banda relativa à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$;

b) o aparecimento, na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, de três picos (dois deles foram atribuídos a uma espécie E);

c) o aparecimento de quatro picos relativos à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (atribuídos a 2 espécies E).

A partir destes dados, sugeriu a simetria D_3 ao redor do íon central e número de coordenação 9. O mesmo foi observado para o sal anidro $\text{Eu}(\text{MS})_3$ /142/. A geometria proposta foi a de um prisma trigonal triencapuzado, com dois átomos de oxigênio, ocupando lugares de coordenação nos vértices correspondentes à mesma aresta do prisma e o terceiro oxigênio atuando como um capuz sobre a face quadrangular,

Baseado nestas proposições, fizemos algumas especulações quanto às interações e geometria no composto de adição $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$:

- considerando que no sal anidro ou hidratado os grupos MS^- estão ligados de forma tridentada, sugerimos que na aproximação do ligante 3-picNO o ambiente em volta do íon metálico é alterado e que apenas a interação do oxigênio, suposta atra-

Tabela 4.15 - Desdobramentos dos níveis 7F_J ($J = 0, 1, 2$) e atividade (a) das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do Eu^{3+} para as simetrias C_n , C_{nv} e C_s /29/.

SIMETRIAS	J = 0			J = 1			J = 2		
	Γ^b	ED	DM	Γ	ED	DM	Γ	ED	DM
C_{4v}	A_1	+	-	A_2	-	+	A_1	+	-
				E	+	+	B_1	-	-
							B_2	-	-
							E	+	+
C_{3v}	A_1	+	-	A_2	-	+	A_1	+	-
				E	+	+	2E	+	+
C_{2v}	A_1	+	-	A_2	-	+	2 A_1	+	-
				B_1	+	+	A_2	-	+
				B_2	+	+	B_1	+	+
							B_2	+	+
C_4	A	+	+	A	+	+	A	+	+
				E	+	+	2B	-	-
							E	+	+
C_3	A	+	+	A	+	+	A	+	+
				E	+	+	2E	+	+
C_2	A	+	+	A	+	+	3A	+	+
				2B	+	+	2B	+	+
C_5	A'	+	+	A'	+	+	3A'	+	+
				2A''	+	+	2A''	+	+

a) as transições fortes de dipolo magnético esperadas apenas para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = \text{ímpar}$) é usualmente fraca por dipolo elétrico.

b) Abreviações e símbolos: Γ = representação redutível
 ED = transição por dipolo elétrico
 DM = transição por dipolo magnético

vês da face quadrangular, e desfeita e os grupos MS^- passariam a atuar como bidentados. Nesta condição, o mais provável é que as moléculas da 3-picNO não interajam com o íon lantanídico através da face quadrangular, porque sofreriam repulsão ou impedimento estérico pelos átomos de oxigênio destas faces;

- o mais provável é que a interação das moléculas da 3-picNO com o íon Eu^{3+} ocorra através das bases triangulares do prisma;

- levando-se em conta os dados do infravermelho, que indicam a mudança na coordenação do grupo MS^- , nos compostos de adição em relação ao sal hidratado, sugerimos que esta alteração tenha ocorrido devido ao ânion passar a atuar como ligante bidentado após a complexação. Isto nos levaria a um número de coordenação 8 para o composto $Eu(MS)_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ e a todos os outros da série por serem isomorfos;

- adotando esta situação, ou seja, número de coordenação 8 e as moléculas 3-picNO interagindo com o íon metálico através da face triangular, a simetria esperada deveria ser D_3 ou D_{3h} . No entanto, a nítida banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ invalida esta proposição;

- a sugestão da simetria C_{3v} pode ser interpretada como originária de uma distorção das simetrias D_3 ou D_{3h} , onde na complexação o suposto plano horizontal da geometria do composto não é verificado.

4.9.3. Espectro de Emissão do Composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ em Metanol

A Figura 4.20 mostra o espectro de emissão do composto de adição em solução metanólica. As bandas observadas aparecem nas mesmas regiões em relação às que aparecem no espectro do composto sólido.

Devido aos efeitos do solvente, o espectro é de difícil interpretação, as bandas são mais largas e não resolvidas. Quanto à simetria do composto em solução, tudo indica ter sofrido alteração em relação à simetria do composto sólido. É provável que a banda correspondente à transição $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_0$ seja o ombro que aparece na banda larga correspondente à transição $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_1$. Mas se observa uma nítida diminuição de intensidade da primeira banda em relação à segunda quando se comparam os espectros do composto sólido e do composto em solução. Isto parece indicar que a interação das moléculas 3-picNO com o íon Eu^{3+} foi desfeita por influência do solvente e a configuração das espécies em volta do íon metálico se aproxima daquela do sal hidratado ou anidro em solução do mesmo solvente. Esta proposição é reforçada quando se compara o espectro de absorção do composto de neodímio em metanol com aquele do sal hidratado ou anidro do mesmo solvente (Figuras 4.14 e 4.15).

Figura 4.20 - Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ em solução metanólica

4.10. Fluxograma (B) Geral de caracterização dos compostos de adição

5. RESUMO E SUMMARY

5.1. RESUMO

A presente dissertação descreve a preparação e caracterização dos compostos de adição entre metanossulfonatos de lantanídeos e ítrio e a 3-picolina-N-óxido (3-picNO).

Foram preparados, a partir do metanossulfonato de lantanídeo hidratado e a 3-picNO, utilizando-se como "meio de interação" acetona, ortoformiato de trietila ou 2,2-dimetoxipropano.

Os compostos de adição obtidos foram caracterizados por análise elementar, medidas de intervalos de fusão, condutância eletrolítica em solução metanólica, difratogramas de raios-X, espectros de absorção na região do infravermelho, espectros eletrônicos do composto de neodímio e espectros de fluorescência do composto de európio.

As análises evidenciaram que os compostos mantêm a coloração do respectivo íon lantanídeo hidratado, possuem aspecto cristalino e, na série, uma higroscopicidade crescente. Esta, aliada à dificuldade de preparação e aos intervalos de fusão aparentes, que diminuem com o aumento do número atômico do lantanídeo, sugeriram um relacionamento com o raio iônico médio do íon Ln^{3+} e uma diminuição na estabilidade dos complexos com a contração lantanídica devida ao enfraquecimento da interação metal-ligante. Finalmente, os resultados analíticos (percentagem de Ln) obtidos por titulação complexométrica com EDTA e a percentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio, determinados por microanálise, permitiram estabelecer a fórmula geral: $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ (Ln = La-Yb e Y).

As medidas de condutância em metanol indicaram um comportamento de não eletrólito, sugerindo a coordenação do íon MS^- ao íon Ln^{3+} .

Os difratogramas de raios-X determinaram que os compostos de adição pertencem a uma única série isomorfa.

Quanto aos espectros de absorção na região do infravermelho não se conseguem distinguir inequivocamente as bandas relativas ao estiramento NO (ν_{NO}) das bandas do estiramento assimétrico ($\nu_{as_{SO}}$), mas ficam claro que houve um deslocamento da ^{frequên} ~~vi~~ ^{braço} ν_{NO} . Observaram-se pequenos deslocamentos positivos dos modos δ_{NO} e γ_{C-H} em relação ao ligante livre e também verificaram-se os desdobramentos para $\nu_{as_{SO}}$ e ν_{C-S} . Não se observou as bandas características da molécula de água. Isto permitiu chegar às seguintes conclusões: a) a coordenação da 3-picNO ao íon metálico é feita através do oxigênio do grupo NO; b) a coordenação do ânion MS^- evidenciada pelos dados de condutância é confirmada; c) as moléculas de água de hidratação do sal são completamente substituídas pelas moléculas de 3-picNO nos compostos de adição; d) a coordenação do MS^- que no sal hidratado se admitia tridentada, possivelmente foi modificada para bidentada nos compostos em questão; e) os compostos de adição podem ser agrupados numa mesma série espectral.

Os espectros eletrônicos do composto de neodímio no estado sólido, à temperatura ambiente, e do nitrogênio líquido permitiram determinar os parâmetros nefelauxéticos, o fator de covalência e o parâmetro de Sinha, os quais mostraram que a interação metal-ligante é essencialmente eletrostática, com os orbitais 4f participando muito pouco da ligação. O espectro registrado à

baixa temperatura evidenciou, pelo número de bandas, que os íons Nd^{3+} estão envolvidos em simetria não cúbica, fato que é confirmado pelo espectro de emissão do composto de európio. A semelhança entre os espectros de absorção do composto de adição com aqueles dos sais anidros e hidratados em solução metanólica evidenciam a existência das mesmas espécies nesta solução. Os parâmetros $\bar{\beta}$, δ , $b^{1/2}$ e P indicam que os compostos são semelhantes àqueles obtidos com o ligante 2-picNO.

Os espectros de fluorescência do composto de európio no estado sólido à temperatura ambiente e do N_2 líquido apresentam uma banda relativa à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, três bandas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e quatro bandas características das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Estes dados permitem sugerir que o íon de Eu^{3+} está envolvido numa simetria C_{3v} proveniente, provavelmente, de uma distorção da simetria D_{3h} . Foi sugerido que os compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ apresentam número de coordenação oito e estrutura de prisma trigonal bicapuzado, onde as moléculas de 3-picNO atuam como capuz através das bases triangulares do prisma.

Verificamos, ainda, que, embora se realize a síntese dos compostos de adição com a relação sal-ligante 1:5, a fórmula geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ se mantém, enquanto a 2-picNO forma compostos de adição com duas estequiometrias distintas $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(2\text{picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 4(2\text{-picNO})$. Isto demonstra que a 2-picNO atua como um ligante mais forte que a 3-picNO, ou seja, apesar dos efeitos estéricos mais pronunciados, o grupo metil, quando se encontra na posição 2 não influencia na coordenação. Já o oposto se observa quando o ânion apresenta propriedades não coordenantes.

5.2. SUMMARY

This dissertation describes the preparation and characterization of the addition compounds between yttrium and lanthanide methanesulfonate and 3-picoline-N-oxide (3-picNO).

The compounds were prepared from the hydrated lanthanide methanesulfonate and 3-picNO in acetone, triethylorthoformate or 2,2-dimethoxypropane as "interaction medium".

The adducts were characterized by elemental analysis, melting ranges, electrolytic conductance in methanol, X-ray powder patterns, IR spectra, electronic spectra of neodymium and europium compounds.

The analytical results (% Ln, C, H and) indicate the general formula: $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ (Ln = La-Yb e Y. The complex presents the same lanthanide (III) colours, are crystalline, the hygroscopicity increases in the series. The apparent melting ranges decreases with ionic Ln^{3+} radii. The stability of the complexes decreases, due to the lanthanidic contraction that make more unstable the Ln:L interaction.

Conductance measurements, in methanol, indicate non-electrolyte behavior. According to X-ray powder pattern, only one isomorphous series was detected.

The bands attributed to ν_{NO} are not unequivocally distinguished from ν_{asSO} in the IR spectra, but certainly there is a shift of the ν_{NO} to lower frequencies, in relation to the free 3-picNO. Positive shifts of δ_{NO} and γ_{CH} and splittings of ν_{asSO} and $\nu_{\text{C-S}}$ were also observed, which permit the following conclusion: a) the 3-picNO is bonded through

the oxygen; b) the MS ion is coordinated to the central ion (confirming the conductance data); c) water molecules from the salt were completely substituted by the 3-picNO; d) MS ions probably act as bidentate; e) the compounds present only one spectral series.

From the electronic absorption spectra of the neodymium compounds the nephelauxetic parameter, covalent factor and Sinha's parameter were calculated and suggest an essentially electrostatic metal-ligand bond. The number of bands, at 77 K indicate that the Ln ion is not involved in a cubic site. The spectroscopic data show that they are similar to that of the 2-picNO compound.

Fluorescence spectra of the Eu complex present peaks due to $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (one), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (three) and $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (four) transitions and were interpreted in terms of C_{3v} symmetry, due to a distortion of the D_{3h} . The geometry of a bicapped trigonal prism with two 3-picNO acting as caps of the triangular bases is proposed.

The same stoichiometry is obtained when 1:5 or 1:3 relation between Ln:L was used. In contrast with the 2-picNO where the compositions $Ln(MS)_3 \cdot 2(2\text{-picNO})$ and $Ln(MS)_3 \cdot 4(2\text{-picNO})$ were obtained, this means that 2-picNO is stronger than 3-picNO ligand, despite the fact the 2-picNO show pronounced steric hindrance.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHRLAND, S.; CHATT, J. & DAVIES, N.R. - "The relative afinities of ligand atoms for receptor molecules and ions", Quart. Rev. Chem. Soc., 12: 265 (1958).
2. AHUJA, I.S. & SINGH, R. - "Uranyl sulphate complexes with some pyridine-N-oxides", Inorg. Nucl. Chem. Lett., 9: 545(1973).
3. AL-KARAGHOULI, A.R. & WOOD, J.S. - "Crystal and molecular structures of the octakis (pyridine-N-oxide) lanthanide complexes", Inorg. Chem., 18: 1177 (1979).
4. AL-KARAGHOULI, A.R. & WOOD, J. S. - "Stereochemistry of the octakis (pyridine-N-oxide) lanthanum (III) ion", J. Chem.Soc. Commun., 9: 516 (1972).
5. ARDUINI, A.L.; GARNETT, M.; THOMPSON, R.C. & WONG, T. C.T. - "Magnetic and spectral studies on Co (II), Cu (II) salts of methylsulfuric, trifluoromethylsulfuric and paratolylsulfuric acid", Can. J. Chem., 53: 3812 (1975).
6. BELLAMY, L.J. - The infra-red spectra of complex molecules, London: Methuen & Co. Ltd., 2nd. ed., 256 & 383 (1958).
7. BERTHOUD, A. - "Quelques propriétés physico-chimiques des acides éthane-et méthane-sulfonique", Helv. Chim. Acta, 12: 859 (1929).
8. BLASSE, G. & BRIL, A. - "Characteristic luminescence", Philips Technical Review, 31: 303 (1970).
9. BOER, F.P. & JORDAN, T.H. - "X-ray cristallography experiment", J. Chem. Ed., 42: 76 (1965).

10. BRANDON, J. K. & BROWN, I. D. - "Crystal structure of cesium methylsulfonate CsCH_3SO_3 ", Can. J. Chem. 45: 1385 (1967).
11. BROWN, D.H.; STEWART, D.T. & JONES, D.E.H. - "The spectra and structure of aluminium halide complexes with pyridine derivatives", Spectrochim. Acta, 29A: 213 (1973).
12. BUTTER, E. & SEIFERT, W. - "Relations between luminescence spectrum and structure of rare earth complexes. I. Quadratic antiprismatically coordinated pyridine-N-oxide complexes of europium (III)", Z. Anorg. Allg. Chem., 368: 133 (1969).
13. CAPWELL, R.J.; RHEE, K.H. & SESHADRI, K.S. - "Vibrational spectra of Na and Li methanesulfonates", Spectrochim. Acta Part. A, 24: 955 (1968).
14. CARNALL, W.T.; FIELDS, P.R. & WYBOURNE, B.G. - "Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} and Yb^{3+} . J. Chem. Phys., 42: 3797, (1965).
15. CARO, P. & DEROUET, J. - "La configuration $4f^3$ du neodyme en phase solide: influence de la structure et de la liaison chimique", Bull. Soc. Chim. Fr., 1: 46 (1972).
16. CASTRO E SILVA, E. - Síntese e caracterização de complexos entre óxido de tioxano e metanossulfonatos de lantanídeos, Tese de doutoramento, IQ-USP, São Paulo (1983).
17. CHARLES, R.G. & OHLMAUN - "Europium dibenzoylmethide adducts", J. Inorg. Nucl. Chem., 27: 119 (1965).
18. CHOPPIN, G.R.; HENRIE, D.E. & BUIJS, K. - "Environmental effects of f-f transitions I. Nd (III)", Inorg. Chem., 5: 1743 (1966).

19. CROSBY, G. A.; WHAN, R. E. & ALIRE, R. M. - "Intramolecular energy transfer in rare-earth chelates, Role of the triplet state, J. Chem. Phys., 34: 743 (1961).
20. CROSBY, G.A.; WHAN, R. E. & FREEMAN, J.J. - "Spectroscopic studies of rare earth chelates", J. Phys. Chem. 66: 2493(1962).
21. DAWSON, L.R.; GOLBEN, M.; LEADER, G.R. & ZIMMERMAN JR., H. K.- "The limiting equivalent conductances of aqueous solutions of some barium alkanesulfonates", J. Phys. Colloid. Chem., 55: 1499 (1951), apud Chem. Abstr., 46: 2885b (1952).
22. DAWSON, L. R.; KEELY, W.N.M.; DAVIDSON, H. L. ; LEADER, G.R. & ZIMMERMAN JR.; H. K. - "Some conductances and freezing points of aqueous methanol solutions of the sulfonates and methanesulfonates of zinc and magnesium", J. Phys. Colloid. Chem., 55: 1547 (1951), apud Chem. Abstr., 46: 1489e (1952).
23. DAWSON, L. R.; LEADER, G. R. & ZIMMERMAN JR. H. K. - "Conductivity of concentrated electrolyte system as a function of temperature and concentration", J. Phys. Colloid. Chem., 55: 447 (1951), apud Chem. Abstr., 45: 5495e (1951).
24. DE GIOVANI, W. F. - Compostos de adição entre hexafluorofosfatos de ítrio e lantanídeos (III) e a 3-picolina-N-óxido (3-picNO), Tese de doutoramento, IQ-USP, São Paulo (1977).
25. EL'YASHEVICH, M. A. - Spectra of the rare-earths , U.S. Atomic Energy Commision Translation - AEC, Tr. 4403, Office of Commerce, Washington, D.C. (1975).
26. EVANS, D.F. & MISSEN, P. H. - "Lanthanum-139 - Nuclear magnetic resonance spectra of lanthanum complexes", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 10: 1929 (1982).

27. FELICÍSSIMO, A.M.P. & ZINNER, L.B. - "Complexes between some lanthanide chlorides and 2-picoline-N-oxide (2-picNO)", An. Acad. brasil. Ciênc., 49: 537 (1977).
28. FELICÍSSIMO, A.M.P.; ZINNER, L. B.; VICENTINI, G. & ZINNER, K. - "Coordination compounds of 2-picoline-N-oxides (2-picNO) and lanthanide isothiocyanates", J. Inorg. Nucl. Chem., 40: 2067 (1978).
29. FORSBERG, J. H. - "Complexes of lanthanide (III) ions with nitrogen donor ligands", Coord. Chem. Rev., 10: 195 (1973).
30. FUJIMORE, K. - "The normal vibrations of methanesulfonate ion", Bull. Chem. Soc. Jpn., 32: 621 (1959).
31. FUJIMORE, K. - "The infrared spectra of alkane-1-sulfates", Bull. Chem. Soc. Jpn., 32: 850 (1959).
32. GARVEY, R.G.; NELSON, J.H. & RAGSDALE, R. O. - "The coordination chemistry of aromatic amine-N-oxides", Coord. Chem. Rev., 3: 375 (1968).
33. GEARY, W.J. - "The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds", Coord. Chem. Rev., 7: 81 (1971).
34. GERDING, H. & MAARSEN, J. W. - "The raman and infrared spectra of methanesulfonic acid and the methanesulfonate ion", Rec. Trav. Chim. Pays. Bas., 77: 374 (1958).
35. GILLESPIE, R.J. & ROBINSON, E.A. - "The raman spectra of sulphuric, deuteriosulphuric, fluorosulphuric, chlorosulfuric and methanesulphuric acids and their anions", Can. J. Chem., 40: 644 (1962).

36. GRAMSTAD, T. & HASZELDINE, R. N. - "Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part. IV. Perfluoroalkane sulphuric acids", J. Chem. Soc., 173 (1956).
37. GUTMANN, V. - Coord. Chemistry in non-aqueous solutions , Wien, Springer-verlag (1968).
38. GUTMANN, V. - "Empirical parameter for donor and acceptor properties of solvents, Electrochim. Acta, 21: 661 (1976).
39. HANAWALT, J.D. & RINN, H. W. - "Identification of crystalline materials", Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 8: 244 (1936).
40. HANAWALT, J. D.; RINN, H. W. & FREVEL, L. K. - "Chemical analysis by X-ray diffraction", Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10: 457 (1938).
41. HARRISON, C. H. & WATSON, W. H. - "Lanthanide complexes of 4-methylpyridine-l-oxide", J. Inorg. Nucl. Chem., 32: 2255 (1970).
42. HASZELDINE, R. N. & KIDD, J. M. - "Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part I. Trifluoromethane-sulphonic acid", J. Chem. Soc., 4228 (1954).
43. HASZELDINE, R.N. & KIDD, J. M. - "Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part II. Trifluoromethane-sulphonic-sulphinic and sulphenic acid and the infrared spectra of compounds containing - SO₂ and >S:O groups", J. Chem. Soc., 2901 (1955).
44. HENRIE, D.E. & CHOPPIN, G.R. - "Environmental effects on f-f transitions II. Hypersensitivity in some complexes of trivalent neodymium", J. Chem. Phys., 49: 477 (1968).

45. HENRIE, D. E.; FELLOWS, R. L. & CHOPPIN, G.R. - "Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes", Coord. Chem. Rev., 18: 199 (1976).
46. HERLOCKER, D. W.; DRAGO, R. S. & MEEK, V.I. - "A study of the donor properties of 4-substituted pyridine-N-oxides", Inorg. Chem., 5: 2009 (1966).
47. HOULTON, H. G. & TARTAR, H. V. - "Raman spectra of sodium alkyl sulfonates and sulfinates", J. Am. Chem. Soc., 60: 544 (1938).
48. ISOBE, T.; MATSUOKA, J.; KIDA, S. & MISUMI, S. - "Pyridine-N-oxide complexes of lanthanoids (III)", Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. C, 9: 115 (1974), apud Chem. Abstr., 81:85375w (1979).
49. JAFFÉ, H. H. - "The electrical effect of the N-oxide group in pyridine-l-oxide", J. Am. Chem. Soc., 76: 3527 (1954).
50. JAFFÉ, H. H. & JONES, H. L. - "Applications of the Hammett equation to heterocyclic compounds", Advanc. Heterocycl. Chem., 3: 209 (1964).
51. JOHNSON, N. C.; TURK, J. T.; BULL, W. E. & MAYFIELD JR., H.G. - "Methanesulfonate complexes of Co, Ni and Cu", Inorg. Chim. Acta, 25: 235 (1977).
52. JØRGENSEN, C. K. - "The nephelauxetic series", Prog. Inorg. Chem., 4: 73 (1962).
53. JØRGENSEN, C. K. & JUDD, B.R. - "Hypersensitive pseudo-quadrupole transitions in lanthanides", Mol. Phys., 8: 281 (1964).

54. JUDD, B. R. - "Optical absorption intensities of rare-earth ions", Phys. Rev., 127: 750 (1962).
55. KAKIUTI, Y.; KIDA, S. & QUAGLIANO, J. V. - "Metal-ligand stretching, N-O stretching and C-H out-of-plane bending vibrations of pyridine-N-oxide and hexakis (pyridine-N-oxide) metal perchlorates", Spectrochim. Acta, 19: 201 (1963).
56. KARAYANNIS, N. M. - "Coordination complexes of the N-oxides of aromatic dimines and diazines", Coord. Chem. Rev., 20:37 (1976).
57. KARAYANNIS, N. M.; PYTLEWSKI, L. L. & MIKULSKI, M.C.- "Metal complexes of aromatic amine-N-oxides", Coord. Chem. Rev., 11: 93 (1973).
58. KARRAKER, D.G. - "Hypersensitive transition of six-, and eight-coordinate neodymium, holmium, and erbium chelates", Inorg. Chem., 6: 1863 (1967).
59. KARRAKER, D. G. - "The hypersensitive transitions of hidrated Nd^{3+} , Ho^{3+} and Er^{3+} ions", Inorg. Chem., 7: 437 (1968).
60. KARRAKER, D. G. - "Coordination of trivalent lanthanide ions", J. Chem. Educ., 47: 424 (1970).
61. KATRITZKY, M. A. - "The chemistry of the aromatic heterocyclic N-oxides", Quart. Rev. Chem. Soc., 10: 395 (1956).
62. KATRITZKY, A.R.; BEARD, J. A. T. & COATS, N. A. - "N-oxides and related compounds. Part XVI. Infrared spectra of 3-substituted pyridine-1-oxides", J. Chem. Soc., 3680 (1959).
63. KATRITZKY, A.R.; RANDALL, E. W. & SUTTON, L. E. - "The electric dipole moments of a series of 4-substituted pyridines and pyridine-1-oxides", J. Chem. Soc., 1769 (1957).

64. KIDA, S.; QUAGLIANO, J. V.; WALMSLEY, J. A. & TYRRE, S. Y.-
"Infrared studies of pyridine-N-oxides and its Co (II), Ni(III)
Cu (II), Zn (II), Al (III), Cr (III), Fe (II), Fe (III) and
Sn (IV) complexes in the 3-15 μ region, Spectrochim. Acta,
19: 189 (1963).
65. KINNUNEN, J. & WENNESTRAND, B. - "Some further applications
of xilenol orange as an indicator in the EDTA. Titration.",
Chem. Anallyst., 46: 92 (1957).
66. KOPPIKAR, D. K. & SOUNDARARAJAN, S. - "2-methylpyridine-1-
oxide complexes of lanthanides perchlorates", Inorg. Nucl.
Chem. Lett., 12: 459 (1976).
67. KORBL, J. & PRIBIL, R. - "Xilenol orange: new indicator for
the EDTA titration", Chemist. Analyst., 45: 102 (1956).
68. KOPPIKAR, D. K. & SOUNDARARAJAN, S. - "Preparation, IR and
nuclear magnetic ressonance studies on the rare-earth per-
chlroate complexes of 3-methylpyridine-1-oxide", J. Inorg.
Nucl. Chem., 38: 1875 (1976).
69. KREHER, K.; BUTTER, E. & SEIFERT, W. - "Addukte des Eu-tris-
dibenzoylmethans, symmetrie und struktur", Z. Naturforsch,
22B: 242 (1967).
70. KRISHNAMURTHY, V. N. & SOUNDARARAJAN, S. - "Pyridine-N-oxide
complexes of rare-earth perchlorates", Can. J. Chem., 45:189
(1967).
71. KRISHNAMURTHY, V. N. & SOUNDARARAJAN, S. - "Dimethyl sulphoxide
complexes of rare-earth perchlorates", J. Inorg. Nucl. Chem.,
29: 517 (1967).

72. KUBOTA, T. - "Molecular complexes and their spectra, XVIII. Iodine complexes with tertiary amine-N-oxides", J. Am. Chem. Soc., 87: 458 (1965).
73. LEEUWEN, P. W. N, M. V. & GROENEVELD, W. L. - "Synthesis of coordination compounds by dehydration", Inorg. Nucl. Chem. Letters, 3: 145 (1967).
74. LEVER, A. B. P. - Inorganic electronic spectroscopy, Amsterdam, Helsevier (1968).
75. LINTO, E. P. - "The dipole moments of amine-oxides", J. Am. Chem. Soc., 62: 1945 (1940).
76. LYLE, S. J. & RAHMAN, M. Md., "Complexometric titration of yttrium and lanthanons I", Talanta, 10: 1177 (1963).
77. MACHADO, L. C. - Compostos de adição entre trifluorometanos-sulfonato de lantanídeos (III) e ítrio (III) e 2-N,N,N',N'-tetrametiladipamida (TTMA), Tese de doutoramento, IQ-USP, São Paulo (1982).
78. MASON, S. F.; PEACOCK, R. D. & STEWART, B. - "Dynamic coupling contributions to the intensity of hypersensitive lanthanide transitions", Chem. Phys. Lett., 29: 149 (1975).
79. McCRAKEN, D. D. & DORN, W. S. - Numerical methods and fortran programming, N.Y., Wiley Inst. Ed. (1966).
80. MELBY, L. R.; ROSE, N. J.; ABRANSON, E. & CARIS, J. C. - "Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes", J. Am. Chem. Soc., 86; 5117 (1964).
81. MELNIK, M. & ZIVOROVA, "Magnetic properties of binuclear copper (II) propionate complexes with heterocyclic N-oxides adducts", J. Mol. Struct., 78; 91 (1982).

82. MELO, D. M. A. - Compostos de adição entre trifluorometanosulfonatos de lantanídeos (III) e ítrio (III) e a 2-picolina-N-Óxido", Dissertação de mestrado, IQ-USP, São Paulo (1982).
83. MOELLER, T. - The chemistry of the lanthanides, New York, Pergamon Press (1973).
84. MUSUMECI, A. & SEMINARA, A. - "Lanthanide complexes with N-oxides-synthesis and fluorescence spectra of lanthanide nitrate and thiocyanate complexes with pyridine-N-oxide", Inorg. Chim. Acta, 54: 81 (1981).
85. MUSUMECI, A.; BONOMO, R. P.; CUCINOTTA, V. & SEMINARA, A.- "Lanthanide complexes with N-oxides. Complexes with pyridine 1-oxide, 2,2'-bipyridine 1,1'-dioxide and 2,2',2"-terpyridine 1,1',1"-trioxide, Inorg. Chim. Acta, 59: 133 (1982).
86. NAG, K. & CHAUDHURY, M. - "Monothio- β -diketonates of lanthanides. 2. 3-mercapto-1,3-diphenylprop-2-ene-1-one chelates of lanthanides", Inorg. Chem., 15: 2291 (1976).
87. NASCIMENTO, A. B. - Compostos de adição entre percloratos dos lantanídeos e isoniazida (INH), Tese de doutoramento, IQ-USP, São Paulo (1977).
88. NASCIMENTO, A. B. - Elementos de teoria de grupo (Mimeografado), UFPb, João Pessoa, PB (1981).
89. NATHAN, L. C. & RAGSDALE, R. O. - "Trends in the nitrogen-oxygen stretching frequency of 4-substituted pyridine-N-oxide coordination compounds", Inorg. Chim. Acta, 10: 177 (1974).
90. OFELT, G. S. - "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions", J. Chem. Phys., 37: 511 (1962).

91. PAUL, R. C.; MADAN, H. & CHADHA, S. L. - "Addition compounds of alkoxy antimony (V) tetrachlorides with some phosphoryl and amine-oxides ligands", J. Inorg. Nucl. Lett., 36: 737 (1974).
92. PAVLENKO, E. S.; KUMOK, V. N.; GRANKINA, Z.A. & SEREBRENNIKOV, V. V., "Infrared spectra and thermolysis of complex compounds of lanthanides, yttrium, and scandium with pyridine-N-oxide", Tr. Tomsk. Univ., 204: 327 (1971)., apud Chem. Abstr., 78: 131517g (1973).
93. PAVLENKO, E. S.; KUMOK, V. N. & SEREBRENNIKOV, V. V. - "Complexes of rare-earth elements and yttrium with dimethylformamide and amine-N-oxides", Tr. Tomsk. Gos. Univ., 237: 104 (1973), apud Chem. Abstr., 80: 55440a (1974).
94. PEACOCK, R. D. - "The intensities of lanthanide f-f transitions", Struct. Bonding, 22: 83 (1975).
95. PEACOCK, R. D. - "The intensities of Laporte forbidden transitions of the d and f block transition metal ion", J. Mol. Struct. 46: 203 (1978).
96. PEARSON, R. G. - "Hard and soft acids and bases", J. Am. Chem. Soc., 85: 3533 (1963).
97. PNEUMATICAKIS, G. A. - "Complexes of yttrium and rare earths with pyridine-N-oxide", Chem. Ind. (London), 24: 770 (1968), apud Chem. Abstr., 69: 39206w (1968).
98. PORCHER, R. & CARO, P. - "Étude en phase solide du chelate de dipiralyrilmethane d'euporium", Seminaires de chimie de l'état solide, 5: 141 (1972).

99. RACAH, G. - "Theory of complex spectra. IV", Phys. Rev., 54: 3169 (1976).
100. RAMAKRISHNAN, L. & SOUNDARARAJAN, S. - "Complexes of lanthanides iodides with 3-methylpyridine-1-oxide", Can. J. Chem., 54: 3169 (1976).
101. RAMAKRISHNAN, L. & SOUNDARARAJAN, S. - "Pyridine-1-oxide complexes of lanthanide iodides", Monatsh. Chem., 106: 625 (1975).
102. RAMAKRISHNAN, L. & SOUNDARARAJAN, S. - "Complexes of lanthanide nitrate with 2-methylpyridine-1-oxide", Monatsh. Chem., 107: 1095 (1976).
103. RAMAKRISHNAN, L. & SOUNDARARAJAN, S. - "Complexes of lanthanide iodides with 4-methylpyridine-1-oxide and 2-methylpyridine-1-oxide", Proc. Indian Acad. Sci., 86A: 59 (1977), apud Chem. Abstr., 87: 145072f (1977).
104. RAMALINGAM, S. K. & SOUNDARARAJAN, S. - "Diphenyl sulphoxide complexes of lanthanide and yttrium perchlorates", Bull. Chem. Soc. Jpn., 41: 106 (1968).
105. REISFELD, R. - "Radiative and non-radiative transitions of rare-earth ions in glasses", Struct. Bonding, 22: 123 (1975).
106. ROSE, N. J. & ABRANSON, E. - "Evidence for a trivalent europium complex with D_{4d} ", J. Chem. Phys., 42: 1849 (1965).
107. ROSENTHAL, M. R. - "The myth of the non-coordinating anion", J. Chem. Educ., 50: 33 (1973).
108. SANDEMAN, I. - "The methanesulphonic acid-sulphur trioxide complex: detection by raman spectroscopy", J. Chem. Soc., 1135 (1953).

109. SCHMAUSS, G. & SPECKER, H. - "Über komplexe alkylsubstituierter pyridin-N-oxide von metallen der 1. Übergangsperiode", Z. Anorg. Allg. Chem., 364: 1 (1969).
110. SEMINARA, A., MUSUMECI, A. & CHISANI, A. - "Uranyl and lanthanide complexes with ureas", J. Inorg. Nucl. Chem., 40: 269 (1978).
111. SEMINARA, A. & RIZZARELLI, E. - "Trifluoromethanesulfonate as non-coordinating anion in lanthanide complexes", Inorg. Chim. Acta, 40: 249 (1980).
112. SERRA, O. A. - Algumas informações estruturais de compostos de Eu^{3+} através do estudo do espectro de fluorescência, Tese de livre-docência, IQ-USP, São Paulo (1976).
113. SHARPE, A. N. & WALKER, S. - "Electric dipole moments of substituted pyridines, pyridine-1-oxides and nitrobenzenes", J. Chem. Soc., 4522 (1961).
114. SHINDO, H. - "Studies on the infrared spectra of heterocyclic compounds III. Infrared spectra of alkylpyridine-1-oxides", Pharm. Bull., 4: 460 (1956).
115. SIEBERT, H. - "Vibration spectra of some sulfuric acid derivatives", Z. Anorg. Allg. Chem., 289: 15 (1957).
116. SIMON, A. & KRIEGSMAN, H. - "Schwingungsspektren von alkyl-derivaten der schwefligen säure. I. Mitteil: Raman und IR spektren der alkali-methanesulfonate", Chem. Ber., 89: 1718 (1956).
117. SINHA, S. P. - Europium, Springer-Verlag, New York (1967).

118. SINHA, S. P. - "Some spectroscopic aspects of the lanthanides", An. Acad. Ciênc. São Paulo, 36: 1 (1982).
119. SINHA, S. P. - "Spectroscopic investigation of some neodymium complexes", Spectrochim. Acta, 22: 57 (1966).
120. SINHA, S. P. - "Structure and bonding in highly coordinated lanthanide complexes", Struct. Bonding, 25: 69 (1976).
121. SIVAPULLAIAH, P. V. & SOUNDARARAJAN, S. - "Pyridine-N-oxide complexes of rare-earth bromides and chlorides", Bull. Soc. Chim. Belg., 90: 147 (1981), apud Chem. Abstr., 95: 17306p (1981).
122. SIVAPULLAIAH, P. V. & SOUNDARARAJAN, S. - "2-picNO complexes of rare-earth chlorides", Curr. Sci., 45: 711 (1976), apud Chem. Abstr., 86: 25371k (1977).
123. SIVAPULLAIAH, P. V. & SOUNDARARAJAN, S. - "4-picoline-N-oxide complexes of rare-earth bromides", Inorg. Nucl. Chem. Lett., 13: 291 (1977).
124. SIVAPULLAIAH, P. V. & SOUNDARARAJAN, S. - "2-picoline-N-oxide complexes of rare-earth bromides", J. Inorg. Nucl. Chem., 38: 1402 (1976).
125. SIVAPULLAIAH, P. V. & SOUNDARARAJAN, S. - "3-picoline-N-oxide complexes of rare-earth bromides", Monatsh. Chem., 107: 871 (1976).
126. SIVAPULLAIAH, P. V. & SOUNDARARAJAN, S. - "Pyridine-N-oxide complexes of rare-earth bromides", Rev. Roum. Chim., 22: 1493 (1977), apud Chem. Abstr., 88: 163034v (1978).

127. SOUNDARARAJAN, S. - "Coordination Chemistry of rare-earth", Proc. Chem. Sym., 1: 203 (1970), apud Chem. Abstr., 75: 37901y (1971).
128. STARKE, K. - "The preparation of anhydrous metal compounds by dehydration with 2,2-dimethoxypropane", J. Inorg. Nucl. Chem., 11: 77 (1959).
129. SUGAR, J. - "Analysis of the spectrum of triply ionized praseodymium (Pr IV)", J. Opt. Soc. Am., 55: 1058 (1965).
130. SUGAR, J. - "Energy levels of Pr^{3+} in the vapor state", Phys. Rev. Lett., 14: 731 (1965).
131. THOMPSON, W. K. - "Vibrational spectra of caesium and sodium methanesulfonate", Spectrochim. Acta, 28A: 1479 (1972).
132. VICENTINI, G. - Compostos de adição entre nitratos e percloratos dos elementos lantanídicos e N,N,N',N'-tetrametil-malonamida, Tese de livre-docência, IQ-USP, São Paulo (1971).
133. VICENTINI, G. & DE GIOVANI, W. F. - "Lanthanide hexafluorophosphate adducts of 3-picoline-N-oxide (3-picNO)", J. Inorg. Nucl. Chem., 40: 1448 (1978).
134. VICENTINI, G.; FELICÍSSIMO, A. M. P. & ZINNER, L. B. - "2-picoline-N-oxide (2-picNO) adducts of lanthanide methane-sulfonates", An. Acad. brasil. Ciênc., 53: 323 (1981).
135. WEISSMAN, S. I. - "Intramolecular Energy Transfer. The Fluorescence of complexes of europium", J. Chem. Phys., 10: 214 (1942).
136. WERNER, A. & MIOLATI, A. - "Beiträge zur konstitution anorganischer verbindungen. 1. Abhandlung", Z. Physik. Chem., 12: 35 (1983), apud Chemisches Central-Blatt, 64(Pt.II):912(1983).

137. WHAN, R. E. & CROSBY, G. A. - "Luminescence studies of rare-earth complexes: benzoylacetonate and dibenzoylmethide chelates", J. Mol. Spectrosc., 8: 315 (1962).
138. WYBOURNE, B.G. - Spectroscopic properties of rare-earths, New York, Interscience (1965).
139. WYBOURNE, B. G. - "Analysis of the solid-state spectra of trivalent neodymium and erbium", J. Chem. Phys., 32: 639 (1960).
140. YATSIMIRSKII, K. B. & DAVIDENKO, N. K. - "Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solution", Coord. Chem. Rev., 27: 223 (1979).
141. ZINNER, L. B. - Metanossulfonatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) e seus compostos de adição com tetrametilenossulfóxido, Tese de livre-docência, IQ-USP, São Paulo (1979).
142. ZINNER, L. B. - "Anhydrous lanthanide (III) methanesulfonates", An. Acad. brasil. Ciênc., 52: 715 (1980).
143. ZINNER, L. B. - "Hydrated lanthanide (III) methanesulfonate", An. Assoc. brasil. Química, 30: 27 (1979).
144. ZINNER, L. B. & FELICÍSSIMO, A. M. P. - "Coordination compounds of 2-picoline-N-oxide (2-picNO) with lanthanide perchlorates", An. Acad. brasil. Ciênc., 49: 139 (1977).
145. ZINNER, L. B. & FELICÍSSIMO, A. M. P. - "Coordination compounds between 2-picoline-N-oxide (2-picNO) and lanthanide nitrates", An. Acad. brasil. Ciênc., 49: 221 (1977).

146. ZINNER, L. B. & MATOS, J. R. - "Addition compounds between lanthanide (III) and yttrium (III) and methanesulfonates (MS^-) and 3-picoline-N-oxide ", Anais do VIII Simpósio Anual da ACIESP, 1, Quím.das terras-raras, 104 (1983_.
147. ZINNER, L. B. & VICENTINI, G. - "2-picoline-N-oxide (2-picNO) lanthanide salt adducts. Considerations about Nd^{3+} and Eu^{3+} spectra", An. Acad. brasil. Ciênc., 51: 443 (1979).
148. ZINNER, L. B. ; VICENTINI, G. & FELICÍSSIMO, A. M. P. - "Lanthanide hexafluorophosphate adducts of 2-picoline-N-oxide (2-picNO)", Rev. Latinoamer. Quím., 10: 109 (1979).
149. ZINNER, L. B.; VICENTINI, G. & FELICÍSSIMO, A. M. P. - "2-picoline-N-oxide (2-picNO) adducts of some lanthanide perrhenates", Rev. Latinoamer. Quím., 11: 65 (1980).