UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO COMPARATIVO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO
ENTRE METANOSSULFONATOS DE LANTANÍDEOS (III) E
AMINÓXIDOS AROMÁTICOS COMO LIGANTES

JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
Tese de Doutorado

Orientadora:
Profª. Dra. LÉA BARBIERI ZINNER

SÃO PAULO
1989

Por mais que existam obstáculos,
DEUS me dá a certeza de que nada
será impossível; sua presença foi
decisiva para esta realização.

A LUZIA, pelo carinho, estímulo, compreensão e amor.
Aos meus filhos ANDRÉ, PAULA e ..., dedico, especialmente, este Trabalho.

A Profa. Dra. LÉA BARBIERI ZINNER,
o meu sincero reconhecimento pelo
incentivo, confiança e interesse
desprendido em todas as etapas des-
te Trabalho.

Aos meus pais FRANCISCO DO ROSARIO
PASSOS e OTAVIANA FRANCISCA DE MATOS
ROSARIO, pela minha formação, aos meus
irmãos e familiares, pelo incentivo e
apoio.

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

AGRADECIMENTOS

A CAPES e CNPq , pelas bolsas concedidas;

à Escola de Engenharia Mauá, que contribuiu para a iniciação deste trabalho, e a todos os colegas desta Instituição;

ao I.B.B.M.A. da UNESP Campus Botucatu, especialmente, ao Departamento de Química pelo apoio num momento importante deste Trabalho;

ao Prof. Dr. GERALDO VICENTINI, pelo exemplo de humildade e profissionalismo, nobreza de caráter e sábias sugestões;

ao Prof. Dr. ANTONIO MACHADO FONSECA NETO que teve influência marcante em minhas atividades docentes;

aos colegas CARLOS e ELIANA pela solidariedade e ativa participação no término deste Trabalho;

aos amigos ARIVALDO, HERMI e CLAUDIA pelas contribuições na parte de espectroscopia;

à MAGALI DE CAMPOS do IPEN/CNEN-SP, pela obtenção dos difratogramas de raios-X;

aos companheiros DANILO, ÉLCIO, ELISABETH, ...

aos professores, estagiários e funcionários do Instituto de Química-USP, especialmente, do Bloco 08 térreo, pela amizade, atenção e valiosas sugestões;

aos amigos da Química Analítica do IQ-USP;

à CIBELE ROSANI CARLOS, pela eficiência, dedicação e paciência na datilografia deste Trabalho;

aos amigos das Faculdades "Oswaldo Cruz" e

a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram nesta realização

os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

Pág.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
2. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE OS LANTANÍDEOS	04
3. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE OS AMINOXÍDOS AROMÁTICOS	14
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE METANOSSULFONATOS	20
5. PARTE EXPERIMENTAL	46
5.1. MATÉRIAS PRIMAS	46
5.2. PREPARAÇÃO	47
5.2.1. Carbonatos Básicos Hidratados de Lantanídeos ..	47
5.2.2. Metanossulfonatos Hidratados de Lantanídeos ..	47
5.2.3. Compostos de adição: $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot x(4\text{-picNO})$	49
5.2.4. Piridina-N-óxido (pyO)	52
5.2.5. Compostos de adição: $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot x\text{pyO}$	53
5.3. ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO	55
5.3.1. Análise Elementar	55
5.3.1.1. Determinação quantitativa os íons $\text{Ln}(\text{III})$	55
5.3.1.2. Determinação quantitativa de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	56
5.3.2. Medidas dos Intervalos de Fusão	56
5.3.3. Testes de Solubilidade	57
5.3.4. Medidas de Condutância Eletrolítica	57
5.3.5. Difrátogramas de Raios-X, pelo Método do pó ..	57
5.3.6. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	58
5.3.7. Espectros Eletrônicos de Absorção na Região do Visível dos Compostos de Neodímio	58

5.3.8. Medidas de Índice de Refração	59
5.3.9. Espectros de Fluorescência dos Compostos de Európio	59
6. RESULTADOS, DISCUSSÃO, COMPARAÇÃO E ALGUMAS CONCLUSÕES	62
6.1. ASPECTOS GERAIS ACERCA DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO	62
6.2. DADOS ANALÍTICOS E ESTEQUIOMETRIA	64
6.3. INTERVALOS DE FUSÃO APARENTE DOS COMPOSTOS DE ADI - ÇÃO	68
6.4. TESTES DE SOLUBILIDADE DOS COMPOSTOS Ln(MS) ₃ .2(4-picNO) e Ln(MS) ₃ .2pyO	72
6.5. CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA	73
6.5.1. Medidas de Condutância Molar dos Compostos de Adição	78
6.6. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X	84
6.7. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO ...	91
6.7.1. Introdução	91
6.7.2. Considerações Gerais e Dados Espectrais do Anion MS ⁻	92
6.7.3. Coordenação do íon Metanossulfonato	98
6.7.4. Dados Espectrais e Coordenação dos Ligantes	101
6.7.5. Discussão sobre os Espectros Infravermelho dos Compostos de Adição	103
6.8. ESPECTROS ELETRÔNICOS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍ- VEL	113
6.8.1. Introdução	113
6.8.2. Considerações Espectroscópicas sobre os íons Ln ³⁺	113
6.8.3. Espectros de Absorção na Região do Visível dos Compostos Nd(MS) ₃ .2(4-picNO) e Nd(MS) ₃ .2pyO	124

6.8.3.1. Aspectos Gerais	124
6.8.3.2. Análise e Dados dos Espectros de Absorção dos Compostos de Adição	128
6.9. ESPECTROS DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL	143
6.9.1. Considerações Teóricas	143
6.9.2. Interpretação dos Espectros de Emissão dos Compostos Adição	155
6.9.3. Parâmetros do Campo Cristalino para os Compostos $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$, $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ e $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$	162
6.9.3.1. Métodos dos Operadores Tensoriais ..	162
6.9.3.2. Cálculo dos Parâmetros B_q^k para os Compostos de Adição	172
6.9.3.3. Parâmetros B_q^k do Composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{picNO})$	174
6.9.3.4. Parâmetro Escalar de Força do Campo Cristalino	179
7. COMPARAÇÕES E CONCLUSÕES FINAIS	194
8. PROPOSTAS PARA AMPLIAÇÃO DOS ESTUDOS	202
9. RESUMO E ABSTRACT	203

ABREVIACÖES

AnAc	= Antranilato
B	= Benzoilacetato
β -pic	= β -picolina
Bipy	= Bípiridina
BuOH	= Butanol
COD	= 1,5-ciclo-octadieno
D	= Dibenzoilacetato
DDPA	= N,N-dimetil-difenilfosfinamida
DMA	= Dimetilacetamida
DMF	= Dimetilformamida
DMSO	= Dimetil-sulfóximo
2Me8HQ	= 2-metil-8-hidroxi-quinolato
2-picNO	= 2-picolina-N-óximo
DTA	= Análise Térmica Diferencial
DSC	= Calorimetria Exploratória Diferencial
en	= Etilenodiamina
HMS	= Ácido metanossulfônico
HMPA	= Hexametilfosforamida
IV	= Infravermelho
MS ⁻	= Anion metanossulfonato
N-MeIm	= N-metilimidazol
OEP	= Octaetilporfirina
8HQ	= 8-hidroxi-quinolato
Ph	= Fenil
phen	= Fenantrolina
py	= Piridina
pyO	= Piridina-N-óximo
pyz	= Pirazina

4-NO ₂ pyO	= 4-nitropiridina-N-óxido
4-picNO	= 4-picolina-N-óxido
Quin	= Quinoleína
RMN	= Ressonância Magnética Nuclear
T	= Tribenzoilmetida
TFS	= Trifluorometanossulfonato
TG	= Termogravimetria
TMSO	= Tetrametileno-sulfóxido
TMU	= Tetrametiluréia
TPP	= Tetrafenilporfirina
tren	= Trietilenodiamina
3-picNO	= 3-picolina-N-óxido
TSD	= Óxido de tioxano
UV	= Ultravioleta

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Dos complexos metálicos derivados de ligantes que contêm o grupo NO, apenas os aminóxidos receberam uma atenção mais destacada. Em 1978, Koppikar e colaboradores /1/ apresentaram os vários complexos de lantanídeos(*) de ânions coordenantes (Cl^- , Br^- e NO_3^-) e não coordenantes (I^- , ClO_4^- e PF_6^-) com aminóxidos aromáticos.

Os aminóxidos normalmente se comportam como ligantes fortemente básicos em relação aos íons Ln^{3+} e dão origem a compostos com estequiometrias bem definidas. Como esses íons exibem, em seus complexos, altos números de coordenação, que

(*) As terminações "ios" e "oides" são recomendadas, respectivamente, por Krauledat /2/ e pela IUPAC, para lantanídeos. Entretanto utiliza-se neste trabalho, também a terminação "eos", forma tradicionalmente utilizada por Vicentini e colaboradores.

dependem do seu tamanho e da natureza do ligante, eles se constituem em sistemas convenientes para o estudo:

- a) das interações metal-ligante visto que dentro da série lantanídica pode ocorrer variação no número de coordenação ou na força de ligação devido a problemas relacionados a basicidade e/ou impedimento estérico;
- b) comparativo entre ligantes de uma mesma função que tenham capacidade de formar compostos de adição com um dado sal lantanídico;
- c) de um dado ânion num sal lantanídico que pode ser influenciado por ligantes neutros com diferentes capacidades coordenantes.

Nesse trabalho descreve-se a síntese e caracterização dos compostos de adição obtidos a partir dos metanosulfonatos de lantanídeos hidratados contendo como ligantes pyD e 4-picNO, em meio não aquoso, com o objetivo de compará-los àqueles preparados anteriormente, onde se utilizou como ligantes 2-picNO /3/ e 3-picNO /4/. Tal comparação visa estudar se a introdução ou posição do grupo $-CH_3$ no anel aromático influencia:

- a) no método de síntese;
- b) na capacidade coordenante do aminóxido;
- c) no número de coordenação, em torno do Ln^{3+} ;
- d) no arranjo dos ligantes ao redor do centro metálico;
- e) no tipo de interação metal-ligante;
- f) na força de ligação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KOPPIKAR, D.K.; SIVAPULLAIAH, P.B.; RAMAKRISHNAN, L.; SOUDARARAJAN, S.; Struct. & bonding 1978, 34, 135-213.
2. KRAULEDAT, W.G.; Notação e nomenclatura de química inorgânica. São Paulo, Ed. Edgard Blucher Ltda- EDUSP, 1970.
3. VICENTINI, G.; FELICISSIMO, A.M.P.; ZINNER, L.B.; An. Acad. Bras. Ciênc., 1981, 53, 323-7.
4. MATOS, J.R.; "Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e a 3-picolina-N-óxido (3-picNO)", Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo, (1984).

2. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE OS LANTANÍDEOS

Os elementos lantanóides, La-Lu e Y, também denominados terras raras e representados por Ln, são melhor caracterizados e distinguidos dos outros elementos da tabela periódica em termos de suas configurações eletrônicas atômicas e iônicas no estado fundamental (Tabela 2.1.) /1/ e por propriedades que podem ser relacionadas, direta ou indiretamente, à essas configurações. Dentre estas propriedades incluem-se estados de oxidação, raio cristalino, estados de energia, comportamento magnético e espectroscópico, ligação química, número de coordenação, geometria molecular, e estabilidade termodinâmica e cinética.

Tabela 2.1. Configurações eletrônicas dos átomos e íons lantanídeos em seus estados fundamentais.

Z	Ln	Ln^0	Ln^+	Ln^{2+}	Ln^{3+}
39	Y	$4d^1 5s^2$			$4d^0$
57	La	$5d 6s^2$	$5d^2$	$5d$	$5p^6$
58	Ce	$4f 5d 6s^2$	$4f 5d^2$	$4f^2$	$4f$
59	Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^3 6s$	$4f^3$	$4f^2$
60	Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^4 6s$	$4f^4$	$4f^3$
61	Pm	$4f^5 6s^2$	$4f^5 6s$	$4f^5$	$4f^4$
62	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^6 6s$	$4f^6$	$4f^5$
63	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^7 6s$	$4f^7$	$4f^6$
64	Gd	$4f^7 5d 6s^2$	$4f^7 5d 6s$	$4f^7 5d$	$4f^7$
65	Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^9 6s$	$4f^9$	$4f^8$
66	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{10} 6s$	$4f^{10}$	$4f^9$
67	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{11} 6s$	$4f^{11}$	$4f^{10}$
68	Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{12} 6s$	$4f^{12}$	$4f^{11}$
69	Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{13} 6s$	$4f^{13}$	$4f^{12}$
70	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 6s$	$4f^{14}$	$4f^{13}$
71	Lu	$4f^{14} 5d 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 6s$	$4f^{14}$

As configurações eletrônicas no estado fundamental dos átomos de Y e La são, respectivamente, $[Ar]4d^1 5s^2$ e $[Xe]5d^1 6s^2$. Nos casos dos outros elementos da série, a configuração é determinada com dificuldades por causa da complexidade de seus espectros atômicos, mas, geralmente, concordam com a estrutura /2/:

As exceções são:

- a) Ce - para o qual a contração brusca e redução na energia dos orbitais 4f, imediatamente após ao La, favorece a ocupação do orbital 5d;
- b) Gd e Lu - os quais adquirem maior estabilidade termodinâmica no semi-preenchimento ou preenchimento do subnível 4f, respectivamente, favorecendo a ocupação do orbital 5d.

Efeitos similares caracterizam os íons Ln^+ e Ln^{2+} , entretanto desaparecem para os íons tripositivos, que invariavelmente apresentam configuração $[\text{Xe}]4f^n$.

Dos estados de oxidação, o tripositivo é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos formados pelos lantanídeos. A preferência por este estado não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, de ligação e reticular e, no caso de soluções, da energia de solvatação. O estado +2, embora notado para todos os elementos em haletos binários sólidos, é limitado em solução e em complexos devido a fácil oxidação para o estado +3; as espécies Eu^{2+} , Sm^{2+} e Yb^{2+} com potenciais de oxidação 0,360 V, 1,000 V e 1,205 V, respectivamente, se constituem em excelentes agentes redutores [2,3]. O estado +4 é limitado, por causa da fácil redução ao estado +3. Neste estado de oxidação apenas o íon Ce^{4+} pode ser destacado

devido sua aplicação como agente oxidante nas volumetrias de óxido-redução.

Os cálculos sobre as configurações $[\text{Xe}]4f^n$ indicam que a energia e a extensão radial dos orbitais 4f diminuem muito bruscamente com o aumento da carga nuclear, ficando abaixo daquela dos orbitais 5d (Figura 2.1). Deste modo, os elétrons 4f estão relativamente blindados e isolados de influências externas pelo arranjo $5s^2 5p^6$ do "core" do Xe. Neste conceito, os lantanídeos são similares aos íons dos metais alcalinos e alcalinos terrosos e sua química tem se estabelecido como de natureza bastante iônica /3/. Os fatores eletrostáticos e considerações estéricas parecem ser mais importantes na determinação da estabilidade, estrutura e química dos compostos de coordenação do que as interações entre os orbitais do cátion metálico e do ligante.

Figura 2.1. Representação esquemática da energia dos orbitais 4f em função do Z /4/.

Uma outra consequência da diminuição da extensão radial dos orbitais 4f é que uma dada classe de complexos lantanídeos, frequentemente apresentam uma química semelhante, independente do metal ou configuração $4f^n$ envolvida /3/.

Devido à blindagem imperfeita da atração nuclear de um elétron 4f por outro elétron 4f, o tamanho atômico diminui com o aumento da carga nuclear. Este efeito é denominado "contração lantanídica". No caso dos íons, do La^{3+} ao Lu^{3+} a diminuição no raio iônico é de aproximadamente 22% /5/. Por este fato, o Y^{3+} embora não pertença à série lantanídica (La-Lu), tem propriedades químicas muito semelhantes aos mesmos, sendo portanto incluído entre estes elementos; seu raio iônico é intermediário aos Ho^{3+} e Er^{3+} . Como consequência do decréscimo no raio dos íons Ln^{3+} verifica-se aumento na estabilidade termodinâmica, aumento no caráter covalente da ligação metal-ligante e diminuição no número de coordenação dos complexos formados ao longo da série.

A blindagem efetiva dos elétrons 4f, pela camada $5s^2 5p^6$, faz com que os estados das configurações $4f^n$ sejam poucos afetados pela vizinhança química ao redor dos íons lantanídeos tripositivos. Para um dado íon Ln^{3+} , esses efeitos são essencialmente os mesmos para, aproximadamente, todos os compostos deste íon, tanto em solução como no estado cristalino /6/. Os estados de energia das configurações $4f^n$ não são satisfatoriamente designados pelo esquema de Russel-Saunders porque há valores de energias diferentes para um mesmo nível J, e as constantes de acoplamento spin-órbita são relativamente altas.

Cada íon Ln^{3+} é caracterizado por um estado fundamental de um único valor de J, uma vez que o primeiro estado excitado não está essencialmente populado, exceto à temperaturas muito altas. Contudo, os íons Sm^{3+} e Eu^{3+} são diferentes nos primeiros estados excitados, e para o íon Eu^{3+} mesmo o 2º e 3º estados excitados, estão próximos do estado fundamental e as vezes populados à temperatura ambiente /7/. As propriedades que são especificamente afetadas são o magnetismo e a absorção e emissão de energia radiante. Os íons Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} e Lu^{3+} são diamagnéticos, correspondendo à ausência de elétrons desemparelhados. Todos os outros íons são paramagnéticos. Contudo, os cálculos de momentos magnéticos aplicáveis para os cátions 3d não são para os íons Ln^{3+} .

Os íons Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} não têm bandas de absorção nas regiões do ultravioleta, visível ou infravermelho e são incolores tanto em solução como no cristal. Os íons Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Yb^{3+} também são incolores, mas os três primeiros absorvem no ultravioleta e o último no infravermelho próximo. Todos os outros absorvem no visível e são coloridos, apesar do íon Tb^{3+} apresentar uma coloração rósea muito fraca. As principais bandas de absorção e os outros dados pertinentes, estão compilados na Tabela 2.2. Exceto para as variações nas intensidades e pequenas alterações no comprimento de onda, as bandas de absorção para um particular íon Ln^{3+} são essencialmente as mesmas nos sais cristalinos, complexos e soluções podendo variar com o ambiente químico. Essas observações são consistentes com as transições internas $f \leftrightarrow f$ normalmente proibidas por Laporte, mas permitidas devido aos efeitos do campo cristalino, por dipolo elétrico e dipolo magnético externo. As bandas notadas para os íons Ce^{3+} e Yb^{3+} ,

Tabela 2.2. Termo fundamental, bandas de absorção e coloração do íons $\text{Ln}^{3+}/7/$.

ÍON	ELÉTRONS DESEMPARELHADOS	NÍVEL FUNDAMENTAL	PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO (Å)	COLORAÇÃO	PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO (Å)	ELÉTRONS DESEMPARELHADOS	ÍON
La^{3+}	$0(4f^0)$	$1S_0$	nenhuma	incolor	nenhuma	$0(4f^{14})$	Lu^{3+}
Ce^{3+}	$1(4f^1)$	$2F_{5/2}$	2105, 2220, 2380, 2520	incolor	9750	$1(4f^{13})$	Yb^{3+}
Pr^{3+}	$2(4f^2)$	$3H_4$	4445, 4690, 4822, 5885	verde	3600, 6825, 7800	$2(4f^{12})$	Tm^{3+}
Nd^{3+}	$3(4f^3)$	$4I_{9/2}$	3540, 5218, 5745, 7395 7420, 7975, 8030, 8680	lilás; rôseo	3642, 3792, 4870, 5228 6525	$3(4f^{11})$	Er^{3+}
Pm^{3+}	$4(4f^4)$	$5I_4$	5485, 5680, 7025, 7355	rôseo; amarelo	2870, 3611, 4161, 4508 5370, 6410	$4(4f^{10})$	Ho^{3+}
Sm^{3+}	$5(4f^5)$	$6H_{5/2}$	3625, 3745, 4020	amarelo	3504, 3650, 9100	$5(4f^9)$	Dy^{3+}
Eu^{3+}	$6(4f^6)$	$7F_0$	3755, 3941	incolor (*)	2844, 3503, 3677, 4872	$6(4f^8)$	Tb^{3+}
Gd^{3+}	$7(4f^7)$	$8S_{7/2}$	2729, 2733, 2754, 2756	incolor	2729, 2733, 2754, 2756	$7(4f^7)$	Gd^{3+}

(*) Tb^{3+} pode ser rosa pálido

são originadas das variações configuracionais envolvendo orbitais 5d e são conseqüentemente, mais intensas e afetadas pela complexação.

A emissão fluorescente é particularmente importante em certos complexos de Eu^{3+} e pode ser útil no estabelecimento de sua estrutura molecular.

Os íons Ln^{3+} podem ser classificados como aceptores do tipo "a" no esquema de classificação de Ahrlund-Chatt-Davies /8/ e como ácidos "duros" de acordo com Pearson /9/. Portanto, é esperado que entre os átomos doadores a preferência de ligação seja $\text{O} > \text{N} > \text{S}$. Além disso, a coordenação Ln^{3+} -ligante ocorre predominantemente através de interações iônicas, conduzindo a uma forte preferência para grupos doadores carregados negativamente, e que sejam também bases "duras". As moléculas de água e íons hidróxido são ligantes particularmente fortes em relação aos íons Ln^{3+} , de modo que em solução aquosa somente ligantes contendo grupos doadores com oxigênio carregado negativamente (como por exemplo, em grupamentos carboxilatos) podem ligar-se fortemente. Em solução aquosa, grupos doadores que possuem átomos de oxigênio e nitrogênio neutros, geralmente, ocupam sítio de coordenação ao redor de Ln^{3+} somente quando presentes em ligantes multidentados que contenha pelo menos um ou dois outros grupos doadores apresentando oxigênios carregados negativamente. Exceções para esta última condição ocorre, por exemplo em sistemas biomoleculares com a ligação de carboidratos e nucleosídeos aos íons Ln^{3+} , mas nestes casos a ligação observada é muito fraca /10/. Os complexos lantanídicos isolados

sob condições anidras, geralmente, provocam hidrólise parcial, na presença de pequenas quantidades de água.

O caráter predominantemente iônico das interações Ln^{3+} -ligante e os potenciais iônicos relativamente baixos dos íons Ln^{3+} podem contribuir, em grande parte, para vários aspectos adicionais da química de coordenação dos lantanídeos. De início, há pequena ou nenhuma direcionalidade nas interações metal-ligante, de modo que os números de coordenação e geometrias dos complexos são determinadas quase que exclusivamente pelas características do ligante (propriedades conformacionais e o número, tamanhos, e natureza dos grupos doadores). A única propriedade de importância do Ln^{3+} a se levar em conta é o raio iônico.

Os complexos lantanídicos exibem números de coordenação, geralmente, variando de 6 a 12 (no estado sólido e em solução), com 8 e 9 sendo os mais comuns /11/. Em solução aquosa supõem-se um número de hidratação variando entre 9 (início da série) e 8 (final da série).

As geometrias encontradas para os complexos são bastantes variadas, determinadas principalmente pela conformação do ligante, interações grupo doador—grupo doador ligante, competição entre os grupos doadores ligantes e as moléculas do solvente disponíveis para o sítio de coordenação, forças de empacotamento no cristal (no estado sólido) e o tamanho do íon Ln^{3+} /11/. Os poliedros de coordenação mais comuns são prisma trigonal, octaedro, antiprisma quadrado e dodecaedro.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. MOELLER, T.; J. Chem. Educ., 1970, 47, 417-23.
2. GREENWOOD, N.M.; EARNSHAW, A.; Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Great Britain (1984).
3. EVANS, W.J.; Adv. Orgamet. Chem. 1985, 24, 131-77.
4. NASCIMENTO, A.B.; Apostila Fundamentos de Química Inorgânica, Depto Química da UFPb, (1981).
5. KARRARER, D.G.; J. Chem.Educ., 1970, 47, 425-30.
6. WYBOURNE, B.G.; Spectroscopic Properties of the Rare Earths, Interscience, New York (1965).
7. MOELLER, T.; The Chemistry of the lanthanides, N.Y., Pergamon Press (1975)
8. AHRLAND, S.; CHATT, J.; DAVIES, N.R.; Quart. Rev. Chem. Soc., 1958, 12, 265-76.
9. PEARSON, R.G.; J.Am. Chem. Soc. 1963, 85, 3533-9; J. Chem. Educ. 1968, 45, 581-7, 643-8.
10. RICHARDSON, F.S.; Chem. Rev., 1982, 82, 541-52
11. SINHA, S.P.; Struct. Bonding, 1976, 25, 69-147.

3. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE OS AMINÓXIDOS AROMÁTICOS

A química dos aminóxidos é muito vasta /1-4/. Numerosos exemplos ilustram que esses tipos de compostos podem servir como oxidantes em química orgânica e organometálica, e como ligante em química de coordenação. Vários artigos de revisão sobre complexos formados por metais de transição com aminóxidos aromáticos têm sido publicados na literatura /5-9/.

Devido à baixa basicidade das aminas da mesma família, os aminóxidos aromáticos não podem ser formados diretamente pela oxidação apenas com peróxido de hidrogênio. Esses compostos podem ser obtidos por oxidação da amina correspondente com um perácido orgânico (ácido perbenzóico, monoperftálico, ou monopermálico). As desvantagens desse método consistem em que a reação deve ser realizada à baixas temperaturas e em grandes volumes do solvente volátil (por exemplo, éter etílico,

clorofôrmio, ou cloreto de metileno). Um procedimento mais adequado para obtenção em grande escala consiste na adição de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio à uma solução da amina em ácido acético glacial à 80-95°C /10/.

A formação do aminóxido aromático ocorre como consequência da ligação coordenada que envolve o par de elétrons do átomo de nitrogênio ao de oxigênio. 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 /7/. No sistema N-O aromático a carga negativa não está confinada ao átomo de oxigênio e pode ser deslocada pela ligação π , o que pode ser observada pelas estruturas canônicas I, II e III.

Nos aminóxidos aromáticos, como os elétrons do oxigênio estão conjugados com o anel, a sua basicidade pode ser variada pelas posições e propriedades doadoras ou receptoras dos substituintes no anel, o que não ocorre nos aminóxidos alifáticos /6/. Grupos receptores de elétrons nas posições 2 e 4 aumentam a importância da estrutura II e reduzem a capacidade doadora

efetiva do ligante. Isto é manifestado na frequência de estiramento do grupo N-O (ν_{NO}). Na pyO a ν_{NO} tem sido atribuída em 1250 cm^{-1} ; na 4-NO₂pyO em 1279 cm^{-1} , devido ao aumento no caráter de dupla ligação do grupo N-O. Entretanto quando um doador de elétrons, como o grupo metóxi, ocupa a posição 4 a ν_{NO} aparece em 1212 cm^{-1} /7/.

No caso dos metil derivados, observou-se que na 2-picNO e 4-picNO ν_{NO} aparece em regiões de menor frequência comparada com a 3-picNO. Analisando por esse ponto de vista, conclui-se que a 2-picNO e a 4-picNO são ligantes mais coordenantes em relação aos íons Ln^{3+} do que a 3-picNO. No entanto, outros fatores devem ser levados em conta como por exemplo a capacidade coordenante do ânion e o impedimento estérico causado em função da posição em que se encontra o substituinte no anel.

Nesse trabalho não foi feito um levantamento bibliográfico sobre os compostos de adição formados com os sais lantanídicos e ligantes aminóxidos aromáticos, porque recentemente Cunha /11/ e Chaparro /12/ apresentaram, em suas dissertações de mestrado, tal revisão.

De tais levantamentos pode-se constatar que para as metil piridina-N-óxido monosubstituídas, os substituintes quando localizados nas posições 3 ou 4 não introduzem substancial interferência no sítio de coordenação, 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, no caso

de ânions não coordenantes. Mas em se tratando de ânions com características tipicamente coordenantes, é de suma importância considerar a basicidade do ligante orgânico, fato constatado no caso dos compostos de adição formados com metanossulfonatos de lantanídeos e os ligantes 2-picNO /13/ e 3-picNO /14/.

A Tabela 3.1 contém alguns dados dos compostos 4-picNO e pyO.

Tabela 3.1. Dados para os compostos 4-picNO e pyO

Dados	4-picNO	pyO
Fórmula bruta	C_6H_7NO	C_5H_5NO
Estrutura Molecular
Massa Molecular	109,1288	95,1017
Estado Físico	sólido	sólido
Ponto de Fusão(°C)	185-186	67
Ponto de Ebulição(°C)	151-153 (11 mmHg)	138-140 (15 mmHg)
Momento Dipolar (D)	4,74	4,24

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. OCHIAI, C.; Aromatic Amine Oxides, Elsevier, Amsterdam (1967).
2. KATRITZKY, A.R.; LAGOWSKI, J.M.; Chemistry of Heterocyclic N-oxides, Academic Press, London (1971).
3. ABRAMOVITCH, R.A.; SAHA, J.G.; Adv. Heterocycl. Chem., 1966, 6, 229-345.
4. SHAW, E.N.; The Chemistry Heterocyclic Compounds, part two (cap. IV), 1961, 97-153.
5. ORCHIN, M.; SCHMIDT, P.J.; Coord. Chem. Rev., 1968, 3, 345-73.
6. GARVEY, R.G.; NELSON, J.; RAGSDALE, R.O.; Coord. Chem. Rev., 1968, 3, 375-407.
7. KARAYANNIS, N.M.; PYTLEWSKI, L.L.; MIKULSKI, C.N.; Coord. Chem. Rev., 1973, 11, 93-159.
8. KARAYANNIS, N.M.; SPECA, A.; CHASAN, D.H.; PYTLEWSKI, L.L.; Coord. Chem. Rev. 1976, 20, 37-80.
9. GIESBRECHT, E.; Pure Appl. Chem., 1979, 51, 925-47.
10. OCHIAI, E.; J. Org. Chem., 1953, 18, 534-51.

11. CUNHA, M.C.F.; "Compostos de Adição entre isotiocianatos de lantanídeos (III) e a 3-picolina-N-óxido (3-picNO)", Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo (1988).
12. CHAPARRO, R.P.; "Compostos de coordenação entre trifluoroacetatos de lantanídeos (III) e a 4-picolina-N-óxido (4-picNO)", Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo, (1989).
13. VICENTINI, G.; FELICISSIMO, A.M.P.; ZINNER, L.B.; An. Acad. Bras. Ciênc., 1981, 53, 323-7.
14. MATOS, J.R.; "Compostos de adição entre metanossulfonatos de lantanídeos (III) e a 3-picolina-N-óxido (3-picNO)", Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo, (1984).

4. REVISAO BIBLIOGRAFICA SOBRE METANOSSULFONATOS

Os estudos relacionados à preparação e caracterização dos compostos envolvendo metanossulfonatos de lantanídeos (III) tiveram início, em nossos laboratórios, com Zinner /1/, que traçou como objetivo desenvolver um amplo plano de trabalho envolvendo ânions oxigenados derivados de ácidos orgânicos do enxofre, especialmente aqueles de alto grau de ionização.

Os sais hidratados /1/, $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, e os anidros /2/, $\text{Ln}(\text{MS})_3$, são obtidos pela reação entre $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e HMS, os quais são higroscópicos, insolúveis em solventes usuais, ligeiramente solúveis em metanol e facilmente solúveis em água.

Na literatura as únicas citações referentes a compostos de metanossulfonatos com elementos do bloco f, anteriores aquela de Zinner /1/, datam de 1970 com Specca e Pytlewski /3/ com o relato da obtenção e caracterização do composto de adição $\text{Eu}(\text{MS})_2 \cdot 8\text{NH}_3$, e de 1978 com Wilson /4/ que apresentou a estrutura cristalina do sal hidratado $\text{UO}_2(\text{MS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Os primeiros compostos de adição de metanossulfonatos com os íons lantanídeos tripositivos foram sintetizados, caracterizados e apresentados por Zinner /5/, na sua Tese de Livre Docência, em 1979, e também na forma de artigo /6/, em 1980. Na ocasião, a autora fez uma revisão bibliográfica apresentando na forma de resumos os artigos encontrados. Observou que os autores se preocuparam essencialmente com a preparação e caracterização de sais e/ou compostos de adição dos metais de transição do bloco d e de elementos representativos, em vista de ter encontrado apenas as citações de Specca e Pytlewski /3/, e de Wilson /4/, referentes aos elementos do bloco f.

Com o objetivo de dar continuidade e ampliar a revisão bibliográfica apresentada por Zinner /5/, mencionaremos em ordem cronológica a partir de 1979, nas Tabelas 4.1 à 4.10, as citações encontradas na literatura relacionadas aos sais e compostos de adição dos metanossulfonatos, tanto no que diz respeito à preparação e caracterização de novos compostos como nas aplicações ou novos estudos desenvolvidos com aqueles já descritos anteriormente.

É importante observar que muitos dos metanossulfonatos metálicos sozinhos, combinados com outros sais, ou em misturas com o HMS tem despertado o interesse de vários pesquisadores nos diversos ramos da química como por exemplo: em banhos eletrolíticos, em baterias de chumbo, como agentes catalíticos de reações orgânicas, como padrão de massa em Espectrometria de Massa de Dessorção de Campo, e ainda pode-se destacar a recente pesquisa de Kreh e colaboradores /7/, os quais verificaram que $Ce(MS)_4$ em solução aquosa de HMS é um excelente reagente para oxidação de alquil e policíclicos aromáticos aos aldeídos aromáticos, cetonas e quinonas. Como vantagens destacam a inertibilidade do ânion MS^- no processo oxidativo, alta seletividade para uma larga faixa de substratos e o fato do reagente ser facilmente reciclado por oxidação eletroquímica.

Convém também mencionar que recentemente, no estudo da decomposição térmica dos complexos $Ln(MS)_3 \cdot 2(3-picND)$ /8/ observou-se que as sequências de reações térmicas podem oferecer novas possibilidades para síntese de oxissulfetos de terras raras, que são conhecidos por suas importantes aplicações como "fosforos".

Tabela 4.1. Citações bibliográficas sobre compostos de metanossulfonatos (MS⁻) em 1979.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
Na(MS) ou K(MS)	Utilizados como aditivos na oxidação eletroquímica de CeCl_3 .	09
Mg(MS) ₂	Empregado com agente catalítico na preparação de resinas "Novolac".	10
Ln(MS) ₃ · xH ₂ O x = 2; Ln = La-Pr x = 3; Ln = Nd-Lu, Y	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Medidas de Condutância; Espectros IV; Espectro de absorção no visível (Nd); Espectro de emissão (Eu); TG.	01
HMS e Ag(MS)	Agentes catalíticos na glucosidação de Tetra-O-benzil- α -D-Glucose.	11
In(TPP)(MS)	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Espectro IV; Determinação de estrutura por difração de raios-X.	12
trans-Pt(MS) ₂ (PR ₃) ₂ R = p-toluil	Produto da reação entre: [(Ph ₃ P) ₂ Pt(μ -O ₂)(μ -OH)Pt(Ph ₃ P) ₃][BPh ₄] ou [(R ₃ P) ₂ Pt(μ -OH) ₂ Pt(PR ₃) ₂][BPh ₄] ₂ com SO ₂ em CH ₃ OH.	13

Tabela 4.2. Citações bibliográficas sobre compostos de metanossulfonatos (MS⁻) em 1980.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
Ba(MS) ₂	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; TG; Dados sobre a estrutura cristalina.	14
[SbCl ₄ (MS)] ₂	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Ponto de Fusão; Espectro Vibracional.	15
Sn(MS) ₂ e HMS	Empregos em banhos eletrolíticos na coloração de alumínio ou ligas de alumínio.	16
Pb(MS) ₂ e HMS	Usados como eletrólitos, em solução aquosa, para baterias de chumbo.	17
Sn(MS) ₂ , HMS e Pd(MS) ₂	Solução catalítica usada no pré-tratamento de substratos não condutores antes do revestimento não eletrolítico de metais.	18
Na(MS)	Utilizado como agente retardador na coordenação de H ₂ O na formação do complexo cis-[CoCl(H ₂ O)(phen) ₂] ²⁺ e acelerador numa reação similar do [CoCl(NH ₃) ₅] ²⁺	19
In(OEP)(MS) e In(TPP)(MS)	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Dados Espectroscópicos de RMN (¹ H), IV e UV-Visível; Espectros de Massa; Determinação da Estrutura Molecular por difração de raios-X.	20

continuação da Tabela 4.2.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
$\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 3(\text{TMISO})$ $\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Y}$	Síntese. Caracterização: Análise Elementar. Medidas de Condutância; Difrátogramas de raios-X (método do pó); Espectros IV; Espectro de Absorção Visível (Nd); Espectro de Emissão (Eu); TG.	06
$\text{Ln}(\text{MS})_3$ $\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Y}$	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Espectro IV; Medidas de Condutância; Espectro de Absorção Visível (Nd); Espectros de Emissão (Eu); Difrátogramas de raios-X (método do pó); TG; DTA.	02
$\text{Cd}(\text{MS})_2$ e $\text{Cd}(\text{MS})_2 \cdot \text{L}$ $\text{L} = \text{DMF}, \text{TMU}, \text{DMSO}, \text{Bipy}$ e 8-OH-Quin; $\text{Cd}(\text{MS})_2 \cdot 2\text{L}$ $\text{L} = \text{Py}, \text{Quin}, \beta\text{-Pic}$ e 8-OH-Quin; $\text{Cd}(\text{MS})_2 \cdot 3\text{Py}$	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Espectros IV, Determinação (DMSO); Cálculos dos valores de ΔH a partir das endotérmicas DTA; TG.	21
$t\text{-[Co(tren)(NH}_3\text{)(MS)]}[\text{ClO}_4]_2$	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Espectro Visível. Estudo Cinético.	22

Tabela 4.3. Citações bibliográficas sobre compostos de metanossulfonatos (MS⁻) em 1981.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}(\text{MS})$	Síntese. Dados Espectroscópicos: IV, Raman e RMN (^1H e ^{13}C). Espectrometria de massa.	23
$\text{Cs}(\text{MS})$	Medidas dos tempos de relaxação spin-retículo (Relaxação Spin-Reticulo Ressonância Nuclear Magnética).	24
$\text{Hg}(\text{MS})_2$	Empregado para oximercuração e desmercuração de olefinas.	25
$[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{MS})](\text{ClO}_4)_2$	Síntese. Caracterização: Análise Elemental; Espectros Visível, Massa e RMN (^1H). Estudos cinéticos e de mecanismo de hidrólise ácida e básica.	26
$\text{Pd}(\text{MS})_2$	Agente catalítico na obtenção de metil-cetonas por oxidação de olefinas com peróxidos orgânicos.	27
$\text{Cu}(\text{MS})_2$	Componente principal identificado em banhos de revestimento de cobre de "alta velocidade".	28
$\text{Li}(\text{MS}), \text{K}(\text{MS})$ e $\text{Na}(\text{MS})$	Apresentação dos Coeficientes de Atividades e Coeficientes Osmóticos.	29
$\text{Na}(\text{MS})$	Determinação da Estrutura Cristalina por difração de raios-X em monocristais.	30
$\text{Ag}(\text{L})(\text{MS})$ e $\text{Hg}(\text{L})_2(\text{MS})$ $\text{L} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$; $n = 1; 2$	Síntese. Caracterização: Análise Elemental; Medidas de Condutância; RMN (^1H).	31

continuação da Tabela 4.3.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
Ag(L) ₂ (MS) L = Py e Bipy	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Ponto de Fusão; RMN (¹ H).	32
Fe(MS) ₂ , Fe(MS) ₃ Ca(MS) ₂ , Co(MS) ₂ , Cu(MS) ₂ e Zn(MS) ₂	Síntese e Estudos Estruturais. Caracterização: Análise Elementar; Espectroscopia Mossbauer (⁵⁷ Fe), Vibracional e Eletrônica. Estudos de Susceptibilidade Magnética a Temperaturas Variáveis.	33
Pb(MS) ₂ e HMS	Usados como eletrólitos, em solução aquosa, para acumuladores elétricos.	34
Ln(MS) ₃ .2(2-picNO) Ln = Ce-Sm Ln(MS) ₃ .4(2-picNO) Ln = La-Lu, Y	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Condutância Eletrolítica; Espectros IV; Difractogramas de raios-X (método do pó); Espectros Visível (Nd); Espectros de Emissão (Eu).	35

Tabela 4.4. Citações bibliográficas sobre compostos de metanossulfonatos (MS⁻) em 1982.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
Ag(L) _n (MS) L = P(C ₆ H ₅) ₃ ; n = 1, 2 e 3	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Ponto de Fusão, Medidas de Condutância; RMN(¹ H).	36
Ln(MS) ₃ .2(HMPA) Ln=La-Eu, Y Ln(MS) ₃ .3(HMPA) Ln= Sm-Lu	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Medidas de Condutância; Espectros IV; Espectros de Hsorgão Visível(Nd); Espectro de Emissão (Eu); Difratoogramas de raios-X (método do pó).	37
Fe(DEP)(MS)	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Espectroscopia de RMN (¹ H), Massa, UV-Visível e IV;Dados Eletroquímicos de Potencias de Redução.	38

Tabela 4.5. Citações bibliográficas sobre compostos de metanossulfonatos (MS^-) em 1983.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
Ag(MS)	Reagente na síntese de anidridos carboxílicos metanossulfônicos.	39
$\text{NH}_4(\text{MS})$	Empregado na preparação de octametileno diamina e dioctametileno triamina por despolimerização de polioctametileno poliamina	40
$\text{Pb}(\text{MS})_2$	Utilizado como eletrólito, em solução aquosa, em baterias recarregáveis de eletrodos não metálicos.	41
$\text{Mn}(\text{MS})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{MS})_2 \cdot 4\text{Py}$ e $\text{Mn}(\text{MS})_2$	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Medida das TG e DTA.	42
$[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{MS})](\text{ClO}_4)_2$	Utilizado na síntese dos isômeros: $[(\text{NH}_3)_5\text{CoONO}]^{2+}$ e $[(\text{NH}_3)_5\text{CoNO}_2]^{2+}$, para a determinação precisa da relação de ligação do grupo NO_2^- pelo Q_{m} ou N_{m} em meio OH^- .	43
$\text{CuL}(\text{MS})$; $\text{L} = \text{CO}$, C_2H_4 e C_2H_{10} $\text{Cu}_2(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_3(\text{MS})_2$, $\text{Cu}_2(\text{COD})_3(\text{MS})_2$ $\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\equiv\text{CCCH}_3)(\text{MS})_2$ e $\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_9)(\text{MS})_2$	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Espectro IV.	44
$\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 3(\text{TSD})$ $\text{Ln} = \text{La-Lu}$, Y	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Medidas de Condutância; Difractogramas de raios-X (método do pó); Espectros IV; Espectro de Absorção Visível (Nd); Espectro de Emissão (Eu);	45 46

continuação da Tabela 4.5.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
Na(MS)	Medidas de: Volume Molar Aparente; Coeficientes de Viscosidade B; Calores de Soluções; Tensão Superficial.	47
	Utilizando como eluente para a cromatografia de ânions inorgânicos, permitindo a detecção via absorção UV e condutividade.	48
Me(MS) ₃ , Me(MS) ₃ .2Bipy Me(MS) ₃ .3Py e Me(MS) ₃ .Bipy Me = V(III);Cr(III) Me(MS) ₂ , Me(MS) ₂ .4Py e Me(MS) ₂ .2Bipy Me = Mn(II) e Fe(II)	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Espectros IV; Espectros Eletrônicos; Momentos Magnéticos.	49

Tabela 4.6. Citações bibliográficas sobre compostos de metanossulfonatos (MS^-) em 1984.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
$(\text{R}_2\text{S})_2\text{Ag}(\text{MS})$ $\text{R} = \text{CH}_3, n\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9$ $(\text{RSC}_2\text{H}_4\text{SR})\text{Ag}(\text{MS})$ e $(\text{RSC}_2\text{H}_4\text{SR})\text{Ag}(\text{MS})$ $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Ponto de Fusão; $\text{RMN}(^1\text{H})$.	50
$\text{Ag}(\text{MS})$	Numa mistura com $\text{Ag}(\text{TFS})$ foi empregado como padrão de massa na Espectrometria de Massa de Dessorção de Campo.	51
$\text{Hg}(\text{MS})_2$	Empregado na alcoximercuração e desmercuração de alcenos.	52
$\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ $\text{Ln} = \text{La-Yb}, \text{Y}$	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Medidas de Condutância; Difrátogramas de raios-X (método do pó); Espectros IV; Espectros de Emissão (Eu); Espectro de Absorção Visível (Nd).	53 54
$[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{MS})](\text{ClO}_4)_2$	Usado na síntese dos isômeros: $[(\text{NH}_3)_5\text{CoSCN}]^{2+}$ e $[(\text{NH}_3)_5\text{CoNCS}]^{2+}$, para a determinação precisa da relação de ligação do grupo SCN^- pelo <u>S</u> ou <u>N</u> em meio OH^- .	55

Tabela 4.7. Citações bibliográficas sobre compostos de metanossulfonatos (MS^-) no ano de 1985.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
Na(MS)	RMN(^{33}S) e correlação entre os deslocamentos químicos de ^{33}S e ^{13}C .	56
	Empregado como eletrólito no estudo de efeitos cinéticos na reação: $[Co(LL_n)]^{2+} + Hg^{2+}$, onde L_n = ligantes neutros	57
Zn(MS) ₂	Agente Catalítico na reação entre BuOH e óxido de etileno para produção éter monobutil etileno glicol.	58
Sb ₂ Cl ₆ O(L)(MS) L = OH, O-CH ₃ , O-CH ₂ CH ₃	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Ponto de Fusão; Espectros IV e RMN(1H).	59
Ln(MS) ₂ .2DMA Ln(MS) ₃ .1DMA L = La-Dy e Y L = Ho-Lu	Síntese. Caracterização: Análise Elementar. Medidas de Condutância; Difrátogramas de raios-X (Mé todo do pó); Espectros IV; Espectro de Emissão (Eu).	60

Tabela 4.8. Citações bibliográficas sobre compostos de metanossulfonatos (MS⁻) no ano de 1986.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
NH ₄ (MS)	Determinação da Estrutura Cristalina por difração de raios-X em monocristais.	61
(CH ₃) ₃ Sb(MS) ₂ , (C ₆ H ₅) ₃ Sb(MS) ₂ e (C ₆ H ₅) ₃ Bi(MS) ₂	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Ponto de Fusão; Espectro IV.	62
Ag(MS) e HMS	Utilizados como reagentes nas sínteses de triflatos de (perfluoroalquil) fenil iodônio.	63
Fe(Py) ₄ (MS) ₂	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Espectros: IV e Mossbauer; DSC; Determinação da estrutura cristalina por difração de raios-X.	64
Fe(MS) ₂	Estudos Mossbauer e Magnético à baixa temperatura.	65
[RuH(η ⁶ -C ₆ H ₆)(PPh ₃) ₂](MS) RuCl(MS)(CO)(PPh ₃) ₂ OsCl(MS)(CO)(PPh ₃) ₂	Síntese. Caracterização em solução por RMN (¹ H e ³¹ P).	66
Ga(DEP)(MS) (a) Ga(TPP)(MS) (b)	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Espectrometria de Massa; RMN (¹ H); Espectros UV-Visível; Determinação da estrutura cristalina e molecular de (a) por difração de raios-X.	67
[VOF ₃ (MS)] ⁻	Caracterização em solventes orgânicos por espectroscopia RMN(¹⁹ F e ⁵¹ V).	68
In(P)(MS), In(P)(MS)(Py) e In(P)(MS)(N-MeIm) P = DEP e TPP	A síntese destes compostos foi monitorada por: RMN (¹ H); Espectroscopia de Absorção Eletrônica; Medidas de Condutância. Constantes de Equilíbrio calculadas a partir dos Espectros Eletrônicos. Estudo Eletroquímico por Voltametria Cíclica.	69 70

Tabela 4.9. Citações bibliográficas sobre os compostos de metanossulfonatos(MS^-) no ano de 1987.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
$Cu(py)_2(MS)_2$	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Espectros IV; Espectro Eletrônico; Susceptibilidade Magnética; Determinação de Estrutura por difração de raios-X; DSC.	71
$Me(MS)_3$, $(NH_4)[Me(MS)_3(NCS)]$ $Me(MS)_3 \cdot BBr_3$, $Cs[Me(MS)_4]$ e $[Me(MS)_2L_2]^{2+}MS^-$ $Me = Sb, As$ e Bi ; $L = Py, DMF$ $Na[AsO(DMF)_2]$, $Na[Bi(MS)_4]$ e $AsO(MS)$	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Medidas de Condutância; Espectros IV; Espectros RMN(1H); Espectros de Massa; TG e DTG.	72
$Fe(TPP)(MS)$	Determinação da Estrutura Cristalina por difração de raios-X em monocristais.	73
$[IrH_2(L)(PPh_3)_2][MS]$ $L = Bipy, phen$ e en $[IrH_2(MS)(PPh_3)_3]$ e $[IrH_2(L)(PPh_3)_3][MS]$ $L = CO$ e CH_3CN $[IrH_2(Py)_2(PPh_3)_2][MS]$ $[Ir(CO)_3(PPh_3)_2][MS]$ $[IrH(Cl)(MS)(CO)(PPh_3)_2]$ $[IrH(MSs)(CO)(PPh_3)_2]$	Síntese. Caracterização: Combinações dos resultados analíticos e dados espectroscópicos. Atribuição Esteoquímica : Espectros RMN (1H e ^{31}P).	74
$Aq(MS)$	Numa mistura com $Ag(TFS)$ foram estudados como um novo material de calibração para determinação exata de massa em Espectrometria de Massa de Dessorção de Campo.	75

continuação da Tabela 4.9.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
$\text{Ce}(\text{MS})_4$	Emprego na oxidação eletroquímica de compostos aromáticos em solução aquosa de ácido HMS , e em uma solução aquosa fracamente ácida contendo um solvente orgânico substancialmente inerte.	76 77
$\text{Ce}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	O $\text{Ce}(\text{III})$ foi oxidado eletroliticamente em solução aquosa de HMS , e utilizado como agente oxidante seletivo nas sínteses de aldeídos aromáticos e cetonas a partir de alquil aromáticos, e de quinonas a partir de aromáticos policíclicos.	7
$\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{DDPA}$ $\text{Ln} = \text{Ce-Gd}$	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Medidas de Condutância. Espectro IV; Espectro de Emissão (Eu).	78

Tabela 4.10. Citações bibliográficas sobre compostos de metanossulfonatos (MS^-) em 1988.

COMPOSTOS	RELATO	REF.
Na(MS)	Estudo espectral IV do equilíbrio iônico-molecular em soluções de metanossulfonatos de sódio, em água e em ácido metanossulfônico.	79
L(MS) ₃ .2(3-picND) Ln = La-Lu, Y	Síntese. Caracterização: Espectros IV; Estudos Termogravimétricos.	80
	Estudo espectral dos compostos de Nd ³⁺ e Eu ³⁺ . Cálculos dos Parâmetros Espectroscópicos: β , $b^{1/2}$, B_0^2 , B_0^4 e B_3^4 .	81
Me(MS)2(H ₂ O)(CO)(PPh ₃) ₂ Me = Ru e Os Ru(MS) ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂ [OsH(η^5 -C ₆ H ₅)(PPh ₃) ₂](MS)	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; Espectroscopia IV, RMN(¹ H e ³¹ P) e RMN(¹ H) à temperatura variável.	82
Me(MS) ₂ .4H ₂ O Me = Co, Cu e Zn	Síntese. Caracterização: Análise Elementar; TG; DTA; Medidas das entalpias de desidratação por DSC. Identificação dos produtos de composição dos sais anidros por difração de raios-X.	82

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZINNER, L.B.; An. Assoc. Bras. Quím. 1979, 30, 27-32.
2. ZINNER, L.B.; An Acad. Bras. Ciênc. 1980, 52, 715-22.
3. SPECA, A.N.; PYTLEWSKI, L.L.; J. Less-Common Met. 1970, 22, 459-62.
4. WILSON, A.S.; Acta Crystallogr. Sect. B. 1978, 34, 2302-3.
5. ZINNER, L.B.; "Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e de Ítrio (III) e seus Compostos de Adição com tetrametileno-Sulfóxido", Tese de Livre Docência, IQ-USP, São Paulo, (1979).
6. ZINNER, L.B.; VICENTINI, G.; J.Inorg. Nucl. Chem. 1980, 42, 1349-53.
7. KREH, R.P.; SPOTNITZ, R.M.; LUNDQUIST, J.T.; Tet. Lett., 1987, 28, 1067-8.
8. DE MATOS, J.E.X.; NIINISTO, L.; MATOS, J.R.; VICENTINI, G.; ZINNER, L.B.; Acta. Chem. Scand. 1988, A42, 111-6.
9. GASANOV, D.S.; GALITSKAYA, I.A.; (USSR). Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 1979, 52, 206-8; apud Chem. Abstr. 90, 176932 c (1979).
10. CULBERTSON, H.M.; (Monsanto Co.) U.S. 4.113.700; apud Chem. Abstr. 90, 39445g (1979).

11. KOTO, S; MORISHIMA, N.; ZEN, S.; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979, 52, 784-8.
12. GUILARD, R.; COCOLIOS, P.; FOURNARI, P.; J. Organomet. Chem., 1979, 168, 49-51.
13. HUGHES, G.R.; MINGOS, D.M.P.; Transition Met. Chem. 1978, 3, 381-2.
14. GARAUD, Y.; CHARBONNIER, F.; FAURE, R.; J. Appl. Crystallogr. 1980, 13, 190.
15. BINDER, V.G.E.; SCHMIDT, A.; Z. Anorg. Allg. Chem. 1980, 467, 197-202.
16. NISHIMURA, H.; MASAKI, S.; MIYAUCHI, T.; KOBAYASHI, N; U.S. 4.128.460; Apud Chem. Abstr. 92, 49412z (1980).
17. KENK, P.D.; PIONTROWSKI, Z.; ALEKSANDER, A.; PCT Int. Appl. 80 00.286; apud Chem. Abstr. 93, 75771f (1980).
18. CAGNASSI, R.; Brit. UK Pat. Appl.2.025.782; apud Chem. Abstr. 93, 52386 v (1980).
19. IIDA, M.; YAMATERA, H.; Chem. Lett. 1980, 693-4.
20. COCOLIOS, P.; FOURNARI, P.; GUILARD, R.; LECOMTE, C.; PROTAS, J.; BOUDEL, J.C.; J. Chem. Soc. Dalton, 1980, 2081-9.

21. PAUL, R.C.; KAPILA, V.P.; MAHAJAN, R.K.; SHARMA, S.K.; J.
Inorg. Nucl. Chem., 1980, 42, 281-2.
22. BUCKINGHAM, D.A.; CLARK, C.R.; WEBLEY, S.W.; Aust. J. Chem.
1980, 33, 263-71.
23. DRAKE, J.E.; KHASROU, L.N.; MAJID, A.; J. Inorg. Nucl. Chem.,
1981, 43, 1473-8.
24. RATCLIFFE, C.I.; DUNELL, B.A.; J. Chem. Soc. Faraday Trans.2,
191, 77, 2169-80.
25. BROWN, H.C.; GEOGHEGAN, P.J.Jr.; KUREK, J.F.; J. Org. Chem.
1981, 46, 3810-2.
26. BUCKINGHAM, D.A.; CRESSWELL, P.J.; SARGESON, H.M.; JACKSON,
W.G.; Inorg. Chem. 1981, 20, 1647-53.
27. HUBERT, M. CHARPENTIER, R.; Fr. Demande FR 2.460.912; apud
Chem. Abstr. 96, 6180m (1981).
28. GONG, X.Y.; BAD, H.Q.; CHEN, J.H.; LI, J.S.; Yu Chi Hua
Hsueh 1981, 3, 189-90; apud Chem. Abstr. 95, 107851s (1981).
29. BONNER, D.D.; J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 3262-5.
30. WEI, C.H.; HINGERTY, B.E.; Acta Crystallogr., Sect. B 1981,
37, 1992-7.
31. KUHN, V.N.; SARTORI, P; Chem.-Ztg. 1981, 105, 87-8.

32. KUHN, V.N.; SARTORI, P.; Chem.-Ztg. 1981, 105, 88-9.
33. HAYNES, J.S.; SAMS, J.R.; THOMPSON, R.C.; Can. J. Chem., 1981, 59, 669-78.
34. PIONTROWSKI, Z.; ALEXANDER, A.; HENK, P.O.; S.African 80 00.051; apud Chem. Abstr. 95, 65268z (1981).
35. VICENTINI, G.; FELICISSIMO, A.M.P.; ZINNER, L.B.; An. Acad. Bras. Ciênc., 1981, 53, 323-27 .
36. KUHN, N.; SCHMIDT, R.; SARTORI, P.; Chem.-Ztg. 1982, 106, 267-8.
37. FELICISSIMO, A.M.P.; VICENTINI, G.; ZINNER, L.B.; An. Acad. Bras. Ciênc., 1982, 54, 65-9.
38. COCOLIS, P.; LAVIRON, E.; GUILARD, R.; J. Organomet. Chem., 1982, 228, c39-c42.
39. EFFENBERGER, F.; EPPLE, G.; EBERHARD, J.K.; BUEHLER, U.; SOHN, E.; Chem. Ber. 1983, 116, 1183-94.
40. DAINIPPON INK & CHEMICALS, Inc. Jpn. Kokai Tokkyo JP 58 39.645 [83.39.645] apud Chem. Abstr. 99, 70191f (1983).
41. HENK, P.O.; Lead (London) 1983, 8, 78-84 apud Chem. Abstr. 102, 169664e (1985).

42. KUMAR, S.; GUPTA, S.K.; SHARMA, S.K.; Thermochim. Acta 1983, 71, 193-7.
43. JACKSON, W.G.; RANDALL, M.L.; SARGESON, A.M.; MARTY, W.; Inorg. Chem. 1983, 22, 1013-6.
44. DOYLE, G.; ERIKSEN, K.A.; VAN ENGEN, D.; Inorg. Chem. 1983, 22, 2892-5.
45. ZINNER, L.B.; CASTRO E SILVA, E.; J. Less. Common. Met., 1983, 94, 309-16.
46. CASTRO E SILVA, E.; "Síntese e Caracterização de Complexos entre Óxido de Tioxano e Metanossulfonatos de Lantanídeos", tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, (1983).
47. TAMAKI, K.; OHARA, Y.; INABE, M.; MORI, T.; Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983, 56, 1930-4.
48. IVEY, J.P.; J. Chromatog., 1983, 267, 218-21.
49. SHARMA, S.K.; MAHAJAN, R.K.; KAPILA, B.; KAPILA, V.P.; Polyhedron., 1983, 2, 973-5.
50. KUHN, V.N.; ADAMES, W.; SARTORI, P.; Chem. -Ztg, 1984, 108, 224-5.
51. ROBERTS, G.D.; WHITE, E.V.; Biomed. Mass. Spectrom. 1984, 11, 273-5; apud Chem. Abstr. 101, 122280r (1984).

52. BROWN, H.C.; KUREK, J.T.; REI, M.H.; THOMPSON, K.L.; J. Org. Chem. 1984, 49, 2551-7.
53. ZINNER, L.B.; MATOS, J.R.; Anais do VIII Simpósio Anual da ACIESP, Química das Terras-Raras, 1983, 1, 104-14.
54. MATOS, J.R.; "Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e a 3-picolina-N-óxido (3-picNO)", Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo, (1984).
55. JACKSON, W.G.; HOOKEY, C.N.; Inorg. Chem. 1984, 23, 668-73.
56. CASSIDEI, L.; SCIACOVELLI, O.; J. Mag. Reson., 1985, 62, 529-32.
57. IIDA, M.; YAMATERA, H.; Polyhedron, 1985, 4, 623-7.
58. KEITH, M.; Pat. Specif. (Aust) AU 538.363; Apud Chem. Abstr. 102, 184717t (1985).
59. BLOSL, S.; SCHMIDT, A.; Z. Anorg. Allg. Chem. 1985, 523, 99-106.
60. MIOTTI, R.D.; "Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos e Ítrio e a N,N-Dimetilacetamida"; Dissertação de Mestrado, I.Q.-USP, São Paulo, (1985).
61. WEI, C.H.; Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun, 1986, 42, 1839-42.

62. RUTHER, R.; HUBER, F.; PREUT, H.; Z. Anorg. Chem., 1986, 536, 110-26.
63. UMEMOTO, T. KURIU, Y.; SHUYAMA, H.; MIYANO, O. NAKAYAMA, S.; J. Fluorine Chem., 1986, 31, 37-56.
64. HAYNES, J.S.; RETTING, S.J.; SAMS, J.R.; THOMPSON, R.C.; TROTTER, J.; Can. J. Chem., 1986 64, 429-41.
65. HAYNES, J.S.; SAMS, J.R.; THOMPSON, R.C.; Can. J. Chem. 1986, 64, 744-9.
66. HARDING, A.; PREECE, M.; ROBINSON, S.D.; Inorg. Chim. Acta, 1986, 118, L31-L33.
67. BOUKHRIS, A.; LECOMTE, C.; COUTSOLELOS, A.; GUILARD, R.; J. Organomet. Chem., 1986, 303, 151-65.
68. HIBBERT, R.C.; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986, 751-3.
69. CORNILLON, J.L.; ANDERSON, J.E.; KADISH, K.M.; Inorg. Chem. 1986, 25, 991-5.
70. CORNILLON, J.L.; ANDERSON, J.E.; KADISH, K.M.; Inorg. Chem., 1986, 25, 2611-7.
71. HAYNES, J.S.; RETTING, S.J.; SAMS, J.R.; THOMPSON, R.C. TROTTER, J.; Can. J. Chem., 1987, 65, 420-6.

72. KAPOOR, R.; WADHAWAN, P.; KAPOOR, P.; Can. J. Chem., 1987, 65, 1195-9.
73. LI, N.; LEVENDIS, D.; COPPENS, P.; KASTNER, M.E.; CARRUTH, L.E. SCHEIDT, W.R.; Acta Crystallogr., Sect. C: Crys. Struct. Commun. 1987, 43, 1835-8.
74. HARDING, P.A.; ROBINSON, S.D.; J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1987, 4, 947-52.
75. ESPINOSA-LENIZ, R.; WHITE V, E.; Org. Mass Spectrom., 1987, 22, 169-72.
76. KREH, R.P.; SPOTNITZ, R.M.; U.S. US 4.639.298; apud Chem. Abstr., 106, 127956d (1987)
77. KREH, R.P.; SPOTNITZ, R.M.; U.S. US 4.670.108; apud Chem. Abstr., 107, 86172v (1987).
78. FELICISSIMO, A.M.P.; DE OLIVEIRA, W.; An. Acad. Bras. Cienc., 1987; 59, 155-158.
79. KIRILOVA, A.P.; MAIOROV, V.D.; SEREBRYANSKAYA, A.I., LIBROVICH, N.B.; GUR'YANOVA, E.N.; Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim. 1987, 12, 2724-9 (RUSS). Apud Chem. Abstr. 109, 72944c (1988).
80. ZINNER, L.B.; MATOS, J.R.; NASCIMENTO, A.B.; Inorg. Chim. Acta, 1988, 141, 305-8.

81. HARDING, P.A.; ROBINSON, S.D.; J. Chem. Soc. Dalton Trans.
1988, 2, 415-20.
82. RAMIREZ, A.; GOMEZ, M.L.; GUERRERO, A.; JEREZ, A.;
Thermochim. Acta, 1988, 124, 9-16.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. MATÉRIAS PRIMAS

Oxidos dos Elementos Lantanídeos

Os carbonatos básicos de lantanídeos foram preparados a partir dos respectivos óxidos, de procedência Sigma Chemical Company, Inc., com 99% de pureza, os quais 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 . O carbonato básico de cério foi preparado do $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ procedente da Carlo Erba.

Ácido Metanossulfônico (HMS)

Na preparação dos metanossulfonatos de lantanídeos hidratados utilizou-se o HMS adquirido da Eastman Co..

A Tabela 5.1 apresenta as outras substâncias empregadas como reagentes, solventes ou matérias primas quaisquer, e também a aplicação direta de cada uma delas e as respectivas procedências.

5.2. PREPARAÇÃO

5.2.1. Carbonatos Básicos Hidratados de Lantanídeos

Os $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, exceto o de Ce, foram preparados dissolvendo-se os respectivos óxidos com HCl diluído e fervendo-se a solução com uréia até pH aproximadamente 6. Após precipitação completa, a solução foi filtrada e o produto lavado com água destilada até total remoção dos íons Cl^- , cuja presença ou não, evidenciou-se utilizando íons Ag^+ em meio ácido nítrico diluído. A secagem dos precipitados foi realizada em estufa numa temperatura de 75°C , aproximadamente. O hidroxicarbonato de cério hidratado foi preparado partindo-se do cloreto de cério hidratado, previamente dissolvido em água destilada e seguindo-se o mesmo procedimento mencionado acima.

5.2.2. Metanossulfonatos hidratados de Lantanídeos

Os $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram preparados, partindo-se de uma suspensão aquosa do hidroxicarbonato do respectivo lantanídeo, tratada com HMS. O ácido foi adicionado gota a gota, sob agitação constante e mantendo-se o pH da mistura controlado entre 5 e 6. Nessas condições, pequena quantidade do $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3$

Tabela 5.1. Dados sobre matérias primas empregadas

DENOMINAÇÃO	APLICAÇÃO DIRETA	PROCEDENCIA
acetato de sódio	titulação complexométrica	Merck
acetona	testes de solubilidade e meio de interação	Merck
acetonitrila	testes de solubilidade	Aldrich
ácido acético glacial	preparação do ligante pyO e titulação complexométrica	Merck
ácido clorídrico	dissolução dos óxidos de lantanídeos	Merck
ácido nítrico	teste qualitativo de Cl^-	Merck
alaranjado de orto-xilenol	titulação complexométrica	J.G. Baker
carbonato de sódio anidro	preparação do ligante pyO	Merck
cloreto de cálcio anidro	dessecante	Merck
clorofórmio	preparação do ligante pyO e testes de solubilidade	Merck
2,2-dimetoxipropano	meio de interação	Aldrich
EDTA	titulação complexométrica	J.G. Baker
etanol	testes de solubilidade	Merck
hidróxido de amônio	preparação dos carbonatos básico de lantanídeos	Merck
metanol	preparação dos compostos de adição, testes de solubilidade e medidas de condutância	Merck
nitrato de prata	teste qualitativo de Cl^-	Merck
nitrometano	testes de solubilidade	Aldrich
ortoformiato de trietila	meio de interação	Aldrich
peróxido de hidrogênio	preparação do ligante pyO	Carlo Erba
piridina	preparação do ligante pyO e titulação complexométrica	Merck
4-picolina-N-óxido	ligante	Aldrich
sulfato de sódio anidro	preparação do ligante pyO	Merck
tetracloreto de carbono	testes de solubilidade	Merck
uréia	preparação dos carbonatos básicos de lantanídeos	B. Herzog

não se dissolve, evita-se portanto excesso do ácido. A "solução" foi filtrada e o retido no filtro lavado, várias vezes, com pequenas porções de água destilada. O filtrado e as águas de lavagens foram recolhidas em uma cápsula de porcelana e levadas à banho-maria para evaporação da H_2O . O produto sólido obtido foi tratado com acetona e submetido a secagem à vácuo e em seguida mantido em dessecador com cloreto de cálcio anidro, por ser higroscópico.

5.2.3. Compostos de Adição: $Ln(MS)_3 \cdot x(4\text{-picNO})$

Inicialmente, tentou-se preparar os compostos utilizando acetona como meio de interação. No entanto, observou-se que os produtos obtidos não apresentavam uma estequiometria definida através da série. Porém, percebeu-se que a adição de ortoformiato de trietila ou 2,2-dimetoxipropano favorecia a deposição dos compostos mais rapidamente, por este fato adotou-se o seguinte método de preparação para todos os compostos da série:

- a) dissolveu-se aproximadamente 0,35 g (ou 0,58 g) do ligante 4-picNO em metanol. Noutro recipiente aproximadamente 0,5 g do metanossulfonato hidratado de lantanídeo também foi dissolvido em metanol. Essas quantidades foram escolhidas para serem mantidas, respectivamente, as proporções molares sal-ligante 1:3 e 1:5;
- b) as soluções metanólicas foram misturadas e aquecidas, em banho-maria;

- c) juntou-se o ortoformiato de trietila, mantendo-se o aquecimento, em banho-maria, entre 60 e 70°C. Observou-se que os compostos do início da série formavam-se rapidamente, enquanto os do final da série eram formados apenas após algum tempo, sob agitação vigorosa e constante;
- d) em todos os casos deixou-se o composto depositado repousando no seu meio de interação, por uma semana, para garantir a completa formação, exceto o de Tm que permaneceu em repouso 3 semanas;
- e) os compostos foram filtrados em funil de placa porosa e lavados, várias vezes, com pequenas porções de ortoformiato de trietila. Após a filtração, foram transferidos para um dessecador contendo CaCl_2 e submetido ao vácuo até secagem;
- f) os compostos foram armazenados em frascos de vidro e guardados em dessecador contendo CaCl_2 .

O Fluxograma 5.1. mostra esquematicamente as etapas desenvolvidas até a formação dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot x(4\text{-picNO})$.

Fluxograma 5.1. Preparação dos compostos de adição de fórmulas geral $\text{Ln(MS)}_3 \cdot x(4\text{-picNO})$.

5.2.4. Piridina-N-óxido (pyO)

A piridina-N-óxido foi obtida através da reação entre piridina, na presença ácido acético glacial, e peróxido de hidrogênio (solução aquosa à 35%) conforme o procedimento descrito por Ochiai /1/.

Num becker de 1000 ml colocou-se 40 g de piridina em 300 ml de ácido acético glacial. Adicionou-se 50 ml de H_2O_2 (solução aquosa à 35%) e a mistura foi aquecida, em banho-maria, à 70-80°C. Após 3 horas, adicionou-se outros 35 ml de solução de H_2O_2 (ao todo 1,7 moles de peróxido) e a mistura foi mantida por mais de 9 horas, na mesma temperatura.

A mistura foi transferida para um balão de fundo redondo e concentrada, à pressão reduzida, até seu volume atingir, aproximadamente, 100 ml; em seguida foi diluída com 100 ml de água, e novamente concentrada sob pressão reduzida, o máximo possível. O resíduo foi alcalinizado com Na_2CO_3 , misturado a 250 ml de $CHCl_3$ e agitado vigorosamente. Após repouso, isolou-se o resíduo de Na_2CO_3 e CH_3COONa por filtração. A solução obtida foi passada por um filtro contendo Na_2SO_4 , e o $CHCl_3$ foi removido por destilação simples. A pyO obtida foi destilada entre 116-118°C à 2 mmHg.

A equação de reação pode ser escrita como:

5.2.5. Compostos de adição: $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot x\text{pyO}$

Semelhantemente ao procedimento empregado para obtenção dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot x(4\text{-picNO})$ desenvolveu-se as seguintes etapas até se isolar os compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot x\text{pyO}$:

- a) dissolveu-se, aproximadamente, 0,29 g (ou 0,48 g) do ligante pyO em ortoformiato de trietila. Noutro recipiente, cerca de 0,5 g do metanossulfonato hidratado de lantanídeo foram dissolvidos em metanol. Estas quantidades permitiram manter as proporções molares sal-ligante 1:3 e 1:5, respectivamente;
- b) as soluções foram misturadas e aquecidas em banho-maria entre 60-70°C. A adição de aproximadamente 50 ml de ortoformiato de trietila provocou a deposição rápida dos compostos de adição do início da série enquanto que os do final da série formaram-se apenas após algum tempo e sob agitação vigorosa e constante;
- c) após deposição, os compostos foram mantidos no meio de interação por uma semana, exceto o composto de Tm que permaneceu em repouso por 3 semanas;
- d) os compostos foram filtrados em funil de placa porosa e lavados, vários vezes, com pequenas porções de ortoformiato de trietila. Após filtração, foram transferidos para um dessecador contendo CaCl_2 e submetidos à pressão reduzida até secagem;

e) os compostos foram armazenados em frascos de vidro e guardados em dessecador contendo CaCl_2 .

O Fluxograma 5.2, mostra esquematicamente as etapas envolvidas até a formação dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot x\text{pyO}$.

Fluxograma 5.2. Preparação dos compostos de adição de fórmula geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot x\text{pyO}$.

5.3. ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO

O Fluxograma 5.3 , apresenta em linhas gerais a rota normalmente seguida, em nossos laboratórios, para a caracterização dos compostos de adição sintetizados.

Os itens seguintes detalham cada técnica empregada:

5.3.1. Análise Elementar

5.3.1.1. Determinação quantitativa dos íons Ln(III)

Determinou-se a percentagem de íons Ln^{3+} nos compostos de adição por titulação complexométrica com EDTA, utilizando alaranjado de xilenol como indicador, segundo o método sugerido por Korbl e Pribil /2/, Kinnunen e Wennerstrand /3/, estudado por Lyle e Rahman /4/ que consideraram a faixa de pH 5,8 a 6,4 como mais satisfatória e conveniente para a titulação direta, e discutido por Osório e Feitosa /5/ alertando quanto quantidade de solução tampão de $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$.

Aproximadamente, 30 mg do composto de adição foram dissolvidos em 20 ml de água destilada. A esta solução adicionou-se 3,0 ml do tampão $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ (pH = 5,8), uma gota de piridina e 5 gotas do indicador alaranjado de xilenol. Em seguida a amostra foi titulada com uma solução padrão de EDTA 0,0100 M até viragem do indicador, de vermelho para alaranjado.

As Tabelas 6.1 e 6.2 mostram os resultados obtidos para as duas séries de compostos.

5.3.1.2. Determinação Quantitativa de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

Os teores desses elementos nos compostos de adição, apresentados nas Tabelas 6.1 e 6.2, foram determinados no laboratório de Microanálise do Instituto de Química da USP mediante utilização de um microanalisador de CHN, modelo 240 da Perkin-Elmer.

5.3.2. Medidas dos Intervalos de Fusão

Os intervalos de fusão acompanhados de termodecomposição dos compostos de adição foram medidos utilizando um aparelho da Thomas Hoover "Cappillary Melting Point Apparatus".

Pequenas quantidades de amostra foram inseridas em tubos capilares e aquecidas lentamente em banho de óleo. Manteve-se a velocidade de aquecimento constante em torno de $1^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, próximo do ponto de fusão aparente. Anotou-se as temperaturas iniciais e finais da fusão aparente dos compostos de cada série, as quais estão apresentadas nas tabelas 6.3 e 6.4.

5.3.3. Testes Solubilidades

Os testes de solubilidade dos compostos de adição foram realizados qualitativamente, à temperatura ambiente. Em vários tubos de ensaio, contendo pequenas quantidades, foram adicionados volumes praticamente iguais dos respectivos solventes selecionados para teste. Os ligantes 4-picNO e pyO também foram submetidos aos mesmos testes.

5.3.4. Medidas de Condutância Eletrolítica

Os testes de solubilidade realizados possibilitaram selecionar o metanol como solvente para essas medidas. Preparou-se soluções metanólicas dos compostos de adição com concentrações milimolares e mediu-se as resistências empregando-se um equipamento da Leeds & Northrup Co., construído de uma caixa de resistência acoplada a um galvanômetro de ponteiro e uma cela de condutividade de constante $K_C = 0,10708 \text{ cm}^{-1}$. A temperatura das soluções foi mantida constante à $25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$ por meio de um banho termostático Precison Scientific. As Tabelas 6.7 e 6.8, contém os dados obtidos. Para o composto de $\text{Pr}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ foram feitas medidas variando-se a concentração da solução, os dados estão expressos na Tabela 6.9.

5.3.5. 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 Rigaku Denki modelo SG-8, munido de registrador automático, usando-se alvo de cobre e filtro de níquel, e com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) nas seguintes condições: cps 400, T.C. 2° e 10mm/min.

Na conversão dos ângulos medidos, para distâncias interplanares, usou-se as tabelas da referência 6.

5.3.6. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção dos metanossulfonatos de lantanídeos, compostos de adição e dos ligantes (4-picNO e pyO) na região do infravermelho, número de ondas entre 4000 a 400 cm $^{-1}$, foram registrados no espectrofotômetro Perkin-Elmer IR-180. Utilizou-se emulsões dos compostos em Nujol, entre as placas de KBr.

5.3.7. Espectros Eletrônicos de Absorção na Região do Visível dos Compostos de Neodímio

Empregou-se um espectrofotômetro Cary 17, na faixa de comprimento de onda de 560 a 610 nm para estudo das transições $^4I_{9/2} \longrightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}$ e 425 a 435 nm para a transição $^4I_{9/2} \longrightarrow ^2P_{1/2}$. Os espectros eletrônicos de absorção dos compostos de Neodímio, à temperatura ambiente e à 77 K, foram obtidos com o composto disperso em fluorolube em celas de janelas de quartzo com 0,5 mm de caminho óptico. Adotou-se como branco, uma cela

semelhante contendo emulsão de Gd_2O_3 em fluorolube. O espectro à baixa temperatura foi registrado utilizando um suporte, com a cela, introduzido num frasco de Dewar contendo nitrogênio líquido.

Registrrou-se, também, os espectros dos compostos de neodímio em soluções metanólicas, de concentrações aproximadamente 0,02 M, trabalhando com o mesmo aparelho e usando cela de vidro de 2,00 cm de caminho óptico à temperatura de 25°C.

5.3.8. Medidas de índice de Refração

Empregou-se para as medidas do índice de refração um refratômetro do tipo Abbe de Bausch & Lomb Co., modelo G.. As medidas foram realizadas, à temperatura de 25°C, e com as mesmas soluções metanólicas dos compostos de adição de neodímio, empregadas na obtenção dos espectros eletrônicos de absorção.

5.3.9. Espectros de Fluorescência dos Compostos de Európio

Esses espectros foram registrados à temperatura ambiente e à 77 K, por meio de um espectrofluorímetro Carl Zeiss, modelo ZFM 4, constituído por 2 monocromadores e com uma capacidade de resolução de $\pm 3 \text{ Å}^0$. 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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OCHIAI, E.; J.Org. Chem. 1953, 18, 534-51
2. KORBL, J. ; PRIBIL, R.; Chemist. Analyst., 1956, 45, 102-3
3. KINNUNEN, J.; WENNERSTRAND, B.; Chemist. Analyst., 1957, 46, 92-3
4. LYLE, S.J.; RAHMAN, M.D.; Talanta, 1963, 10, 1177-82
5. OSÓRIO, V.K.L.; FEITOSA, M.L.; Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP, 1982, 1, 277-93
6. Tables for Conversion of X-ray diffractions angles to interplanar Spacing. U.S.A., Ed National Bureau of Standard, (1950).

6. RESULTADOS, DISCUSSÃO, COMPARAÇÕES E ALGUMAS CONCLUSÕES

6.1. ASPECTOS GERAIS ACERCA DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO

Os metanossulfonatos de lantanídeos hidratados e os aminóxidos aromáticos, separadamente, mostram-se higroscópicos, fato que possivelmente contribui para a alta higroscopicidade dos compostos de adição obtidos entre aqueles sais e ligantes daquela função. Como tais substâncias são decompostas pela água, os métodos empregados na preparação envolvem a mistura dos reagentes em solventes não aquosos. Preferencialmente, têm sido utilizados ortoformiato de trietila /1/ e 2,2-dimetoxipropano /2/, para desidratação dos sais metálicos hidratados e como meio de interação, na obtenção dos compostos de adição.

Tentou-se, inicialmente, a preparação dos compostos de adição usando acetona como meio de interação, da mesma forma como foi utilizada quando da obtenção dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ /3,4/. Mas as dificuldades encontradas na definição da precisa estequiometria fez com que este procedimento fosse abandonado. Assim, os compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ foram preparados usando como "meio de interação" ortoformiato de trietila, observando-se no entanto, que os resultados não se alteraram quando os mesmos foram preparados em 2,2-dimetoxipropano.

Os compostos obtidos evidenciaram-se sólidos, com aspecto cristalino e pulverulento, leve odor característico do aminóxido aromático e coloração semelhante à dos cátions hidratados. Os coloridos são levemente mais claros. Ao contato do ar, delinquescem com uma higroscopicidade crescente através da série lantanídica, provavelmente devido à diminuição da estabilidade do composto com a decréscimo do raio iônico médio dos íons Ln^{3+} ao longo da série, uma vez que a repulsão entre os ligantes aumenta. Este fato, possivelmente, justifica as dificuldades encontradas na preparação dos compostos dos lantanóides mais pesados.

Comparando os compostos de adição obtidos com aqueles sintetizados e caracterizados anteriormente, em que se utilizou o ligante 3-picNO /3,4/, verificou-se um maior grau de dificuldade na obtenção dos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$. Em ambas as séries, não foram isolados os compostos de Yb e Lu; mesmo deixando a mistura sal-ligante em contato com o meio de interação por várias semanas.

6.2. DADOS ANALITICOS E ESTEQUIMETRIA

Os dados obtidos nas análises percentuais de lantanídeos, carbono, hidrogênio e nitrogênio estão compilados nas tabelas 6.1 e 6.2, respectivamente, para os compostos de adição formados com os ligantes 4-picNO e pyO. A análise daqueles resultados sugere como estequiometria mais provável, em ambos os casos, a relação sal-ligante 1:2, ou seja, pode-se representar os compostos sintetizados pelas fórmulas gerais:

A mesma estequiometria é obtida em ambos os casos, quando se trabalha com a relação sal-ligante 1:3 ou 1:5. A figura 6.1 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho do composto de Eu com pyO, preparado nessas proporções. Esta evidência é semelhante àquela verificada para os compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ /3,4/, porém diferente daquela dos compostos obtidos com o ligante 2-picNO /5/, que apresenta duas estequimétricas 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. Esses resultados permitiram sugerir que a posição do grupo metila no anel aromático influencia a capacidade coordenante do aminóxido aromático. Tudo indica que, quanto mais longe estiver o radical $-\text{CH}_3$ do grupo NO, menos coordenante o ligante se comporta. Nos termos do conceito ácido-base de Pearson /6/ pode-se dizer que, com a mudança do radical $-\text{CH}_3$ da posição 2 para a 3 e da 3 para a 4 no anel aromático, o oxigênio do grupo coordenante torna-se

base menos dura e conseqüentemente a interação metal-ligante é enfraquecida.

Figura 6.1. Espectros de absorção na região do infravermelho do composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$, preparado na proporção sal-ligante: a) 1:3 e b) 1:5

Tabela 6.1. Resultados analíticos para os compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picND})$.

Análise (%)									
Ln	Lantanídeo	Teor.	Exp.	Carbono	Teor.	Exp.	Hidrogênio	Teor.	Nitrogênio
							Teor.	Exp.	Exp.
La	21,26	21,59	28,04	27,04	3,61	3,60	4,36	4,23	4,23
Ce	21,77	21,85	27,98	27,59	3,60	3,57	4,35	4,43	4,43
Pr	21,86	21,90	27,95	26,98	3,60	3,60	4,35	4,36	4,36
Nd	22,27	22,41	27,81	27,56	3,58	3,59	4,32	4,55	4,55
Sm	22,99	22,67	27,55	26,86	3,54	3,58	4,28	4,17	4,17
Eu	23,18	23,50	27,48	26,98	3,53	3,67	4,27	4,55	4,55
Gd	23,80	23,87	27,26	26,28	3,50	3,47	4,24	4,69	4,69
Tb	23,99	23,86	27,19	26,70	3,50	3,62	4,23	4,57	4,57
Dy	24,40	24,58	27,05	26,56	3,48	3,55	4,21	4,44	4,44
Ho	24,67	24,68	26,95	26,10	3,47	3,59	4,19	4,43	4,43
Er	24,93	24,99	26,86	25,73	3,46	3,58	4,18	4,35	4,35
Tm	25,12	25,29	26,79	25,73	3,45	3,74	4,17	4,26	4,26
Y	15,00	15,17	30,40	29,31	3,91	4,20	4,73	4,72	4,72

Tabela 6.2. Resultados Analíticos para os compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$.

Análise (%)									
Ln	Lantanídeo		Carbono		Hidrogênio		Nitrogênio		
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	
La	22,62	22,52	25,42	24,76	3,09	3,14	4,56	4,51	
Ce	22,77	22,62	25,37	24,83	3,09	3,21	4,55	4,64	
Pr	22,87	22,99	25,34	24,70	3,08	3,13	4,54	4,49	
Nd	23,29	23,45	25,20	24,80	3,07	3,13	4,52	4,45	
Sm	24,03	23,93	24,96	24,58	3,04	3,11	4,48	4,55	
Eu	24,23	24,28	24,89	24,32	3,03	3,07	4,47	4,48	
Gd	24,86	24,36	24,68	24,04	3,00	3,21	4,43	4,02	
Tb	25,02	24,95	24,62	23,70	2,99	3,15	4,41	4,24	
Dy	25,48	25,35	24,48	23,67	2,98	3,15	4,39	4,34	
Ho	25,76	25,52	24,39	23,57	2,97	3,13	4,37	4,01	
Er	26,03	25,71	24,30	23,67	2,96	3,15	4,36	4,18	
Tm	26,23	26,13	24,24	23,58	2,95	3,30	4,35	4,40	
Y	15,76	15,41	27,68	26,65	3,37	3,74	4,96	4,67	

6.3. INTERVALOS DE FUSÃO APARENTE DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO

Os compostos de adição, de ambas as séries, foram cuidadosamente aquecidos e procurou-se manter, próximo à fusão aparente, a velocidade de aquecimento à razão de 1°C/min.

As tabelas 6.3 e 6.4 apresentam, respectivamente, os valores dos intervalos de fusão aparente dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3.2(4\text{-picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3.2\text{pyO}$. Esses resultados, denominados por intervalos de fusão aparente, foram interpretados como intervalos de fusão acompanhados de decomposição térmica, uma vez que o estudo termogravimétrico dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3.2(3\text{-picNO})$ /7/ evidenciou perda de massa em torno da temperatura em que se observa a fusão aparente, e os cálculos foram concordantes com a eliminação dos ligantes 3-picNO. No aquecimento dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3.2(4\text{-picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3.2\text{pyO}$, observa-se comportamento semelhante àquele mostrado para os compostos obtidos com o ligante 3-picNO, isto é, após fusão aparente dos compostos, forma-se um resíduo transparente, de cor característica do íon Ln^{3+} , que não mais funde na mesma temperatura, comprovando que a composição é diferente daquela do composto inicial.

Os intervalos de temperatura decomposição térmica dos compostos de adição diminuem ao longo da série lantanídica. Os resultados experimentais foram relacionados com o raio iônico médio do íon Ln^{3+} , como mostram as figuras 6.2 e 6.3. Observa-se, que no início da série lantanídica, as diferenças entre as faixas de decomposição térmica de um composto para outro são menores do que aquelas encontradas entre os compostos do final da série. Essas observações, juntamente com a crescente

higroscopicidade dos compostos, de lantânio ao itérbio, e as dificuldades de preparação dos compostos do final da série, reforçam a idéia de que há diminuição na estabilidade dos compostos de adição, em relação ao enfraquecimento das interações metal-ligante envolvidas na formação do retículo cristalino. Isso talvez esteja relacionado com um aumento das forças repulsivas, devido à diminuição de aproximadamente 19%, do La^{3+} ao Yb^{3+} , no raio iônico médio dos íons Ln^{3+} em função dos compostos apresentarem, ao que tudo indica, o mesmo número de coordenação.

Comparando os intervalos de temperatura de decomposição térmica dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$, $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$, observa-se que, naqueles compostos formados com o ligante 4-picNO, os valores são invariavelmente menores.

Em todos os casos, pode-se observar que os compostos de ítrio apresentam um intervalo de temperatura de decomposição térmica entre o dos compostos de Ho e Er, uma vez que o raio iônico médio do Y^{3+} é intermediário aos do Ho^{3+} e Er^{3+} e seu comportamento químico é semelhante aos desses íons. Isso reforça a explicação das propriedades similares verificadas entre os compostos de Y^{3+} e aqueles dos íons La^{3+} - Lu^{3+} .

Tabela 6.3. Faixas de fusão aparente dos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$.

Ln	$r_i (\text{\AA})$	fusão aparente ($^{\circ}\text{C}$)
La	1,061	239-242
Ce	1,034	234-237
Pr	1,013	231-234
Nd	0,995	229-232
Sm	0,964	215-218
Eu	0,950	209-212
Gd	0,938	204-207
Tb	0,923	190-193
Dy	0,908	174-177
Ho	0,894	163-166
Y	0,88	153-155
Er	0,881	144-147
Tm	0,869	118-121

Figura 6.2. Intervalos de fusão dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ em função do raio iônico do Ln^{3+} .

Tabela 6.4. Faixas de fusão aparente dos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$.

Ln	r_i ($\text{\AA}$)	fusão aparente ($^{\circ}\text{C}$)
La	1,061	238-242
Ce	1,034	236-240
Pr	1,013	234-238
Nd	0,995	232-236
Sm	0,964	222-226
Eu	0,950	216-220
Gd	0,938	212-216
Tb	0,923	196-200
Dy	0,908	182-186
Ho	0,894	173-177
Y	0,88	164-168
Er	0,881	156-160
Tm	0,869	134-138

Figura 6.3. Intervalos de fusão dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ em função raio iônico do Ln^{3+} .

6.4. TESTES DE SOLUBILIDADE DOS COMPOSTOS $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$.

Os testes de solubilidade realizados para os compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ foram apenas qualitativos. Verificou-se que ambos apresentam comportamento semelhante aos dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ /3,4/ ou seja:

- a) dissolvem-se, aparentemente, formando um resíduo oleoso, quando adiciona-se o correspondente ligante a uma suspensão em ortoformiato de trietila. Essa evidência muito possivelmente explica porque, na preparação dos compostos, os mesmos não foram isolados na forma sólida, quando se tentou a síntese com quantidades excessivas de ligante.
- b) solubilizam-se facilmente em metanol e água, com modificação da espécie complexa;
- c) aparentemente, são parcialmente solubilizados por benzeno ou etanol;
- d) são praticamente insolúveis em acetonitrila, nitrometano, clorofórmio e tetracloreto de carbono.

Notou-se que os compostos de adição formados com os lantanídeos do final da série são solubilizados, dissociados ou interagem com o solvente mais facilmente, evidenciando que possivelmente a interação metal-ligante é enfraquecida ao longo da série.

6.5. CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA

As medidas de condutância foram as primeiras a serem utilizadas para a determinação de produtos de solubilidade, constantes de dissociação e outras propriedades das soluções de eletrólitos, estando entre as mais precisas de todas as medidas eletroquímicas. No campo da química de coordenação essa técnica foi primeiro empregada por Werner e Miolati /8/, os quais usaram os dados de condutância molar em solução aquosa com o objetivo de desvendar a estrutura de alguns complexos de cobalto.

O uso de condutância intensificou-se à medida que evoluíram os estudos em química de coordenação. Percebeu-se porém que, o uso da água como solvente para fins condutométricos, é muitas vezes indesejável devido aos problemas de hidrólise dos compostos ou então, por causa das dificuldades de solubilização. Por isso, nos últimos anos, passou-se a utilizar os solventes não aquosos. Porém, a diversidade dos solventes empregados conduziu a mudanças nas condições experimentais e nos tipos dos complexos estudados, o que tem gerado confusão, em relação às faixas de condutância a serem esperadas para um tipo particular de eletrólito. Por exemplo, a acetona como solvente, revela faixas conflitantes nos dados de condutância, atribuições incorretas do tipo de eletrólito e correlações injustificadas com as possíveis estruturas /9/.

Comenta-se a seguir apenas alguns aspectos dos solventes mais comumente usados para as medidas condutométricas dos compostos de coordenação. Uma descrição mais

abrangente sobre os solventes não aquosos pode ser obtida nos textos de Waddington /10/ e Lagowski /11/.

De maneira geral, a escolha do solvente é fundamental para a confiabilidade dos resultados obtidos, a partir das determinações condutométrica de complexos. Um solvente adequado deve apresentar:

- a) capacidade de solubilizar satisfatoriamente os compostos;
- b) fraco poder doador em relação aos íons metálicos;
- c) alta constante dielétrica;
- d) baixa viscosidade;
- e) baixa condutividade específica;
- f) facilidade de purificação ; e
- g) baixa toxicidade.

No entanto, não existe um solvente ideal que apresente todos os requisitos citados. Geralmente, escolhe-se aquele de baixa viscosidade, alta constante dielétrica e capacidade de solubilizar adequadamente os compostos. Geary /9/ selecionou e discutiu os principais solventes, os valores limites de toxicidade tolerados e os aspectos negativos que os tornam menos usuais para tais medidas. Isto está exposto resumidamente na Tabela 6.5 , juntamente com os respectivos valores referentes a constante dielétrica, viscosidade, ou condutância específica e DN_{SbCl_5} ("Donor Number ").

Nota-se a partir da Tabela 6.5 que o nitrometano, a acetonitrila e o metanol são os solventes mais adequados para os estudos condutométricos dos compostos de

Tabela 6.5. Algumas propriedades e considerações dos solventes mais comuns utilizados em medidas de condutância.

SOLVENTE	CONSTANTE DIELÉTRICA (A, D)	VISCOSIDADE ($\text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (B)	$\text{DN}_{\text{SbCl}_5}$ (C)	CONDUTIVIDADE ESPECÍFICA ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (D)	DESVANTAGENS (D)	TOXICIDADE (ppm) (D)
ACETONA	20,7	0,295 (B)	17,0	$5,8 \times 10^{-8}$	A interpretação dos valores de condutância molar dos complexos estudados é bem confusa e duvidosa.	1000
ACETONITRILA	36,2	0,325 (B)	14,1	$5,9 \times 10^{-8}$	Forte capacidade de coordenante e efeitos dissociativos e solvolíticos.	40
DIMETILFÓRMAMIDA	36,7	0,796 (A)	24,0	$0,6-2,0 \times 10^{-7}$	Tóxico, dificuldades de purificação e forte capacidade coordenante.	5
DIMETILSULFÓXIDO	46,6	1,960 (A)	29,8	$3,0 \times 10^{-8}$	Alta viscosidade, forte capacidade coordenante e dificuldade de purificação.	100
ETANOL	24,3	1,078 (A)	19,0	$1,35 \times 10^{-9}$	Os efeitos solvolíticos limitam seu uso e apresentam valores baixos de condutividade molar.	1000
METANOL	32,6	0,545 (A)	20,0	$1,5 \times 10^{-9}$	Deve ser empregado com cuidado em vista de seus efeitos solvolíticos.	20
NITROBENZENO	34,8	1,634 (B)	4,4	$9,1 \times 10^{-7}$	Alta viscosidade, odor desagradável e bastante tóxico.	1
NITROMETANO	35,9	0,595 (B)	2,7	$6,56 \times 10^{-7}$	-	100
PIRIDINA	12,3	0,829 (B)	33,1	$4,0 \times 10^{-8}$	Forte capacidade doadora, baixa constante dielétrica, odor desagradável e tóxico.	5

(A: 25 C; B: 30 C; C: valores extraídos das refs. 14,15; D: valores extraídos da ref. 9).

coordenação, dentre os quais o nitrometano se sobressai por possuir capacidade doadora mais baixa. Esse parâmetro pode ser avaliado pelo "Número de doação", isto é, "Donor Number (DN) ou Donicity de Gutmann e Wychera"/ 12, 13/ que está relacionado com a entalpia de interação do solvente com o pentacloreto de antimônio em solução de 1,2-dicloroetano, representada pela expressão:

Como o SbCl_5 é um forte receptor de par eletrônico, a presença de um solvente doador (D) provoca o deslocamento do equilíbrio essencialmente para a direita. Dessa forma pode-se dizer que o DN expressa o valor absoluto da entalpia de formação da espécie SbCl_5D , ou seja:

$$\text{DN}_{\text{SbCl}_5} = -\Delta H_{\text{SbCl}_5} \quad (\text{kcal/mol})$$

Solventes classificados como bons doadores (piridina, dimetilformamida e dimetilsulfóxido) têm DN altos. Enquanto aqueles com baixa capacidade coordenante como nitrobenzeno e nitrometano mostram valores de DN baixos. Pode-se observar, na tabela 6.5, a seguinte sequência de capacidade coordenante: piridina > dimetilsulfóxido > dimetilformamida > metanol > etanol > acetona > acetonitrila > nitrobenzeno > nitrometano.

Vários estudos foram realizados objetivando analisar a capacidade coordenante dos solventes orgânicos, em relação a íons metálicos, complexados ou não, uma vez que se torna muito importante saber se ocorre coordenação do solvente e

se neste caso há, ou não, deslocamento de ligantes da esfera interna de coordenação. Se ocorrer deslocamento de ligantes neutros por moléculas do solvente, o tipo de eletrólito não sofrerá alteração, porém a substituição de um ligante aniônico por uma molécula do solvente ou a transferência de um próton do solvente, por reações solvolíticas, provoca modificação no tipo de eletrólito. Esse último efeito manifesta alterações nos valores das condutâncias molares, tornando o solvente inviável para fins condutométricos em química de coordenação.

Geralmente, as determinações de condutância molar são realizadas usando-se uma mesma concentração, e os valores obtidos são relacionados à faixas particulares de trabalhos anteriores para a predição do tipo eletrólito. Porém, se a concentração for escolhida arbitrariamente, e em muitos casos mesmo para uma série de compostos similares pode ter sido escolhida diferentemente, dificultará as comparações diretas. Mas em princípio, isso pode ser corrigido fazendo-se as medidas sempre na mesma concentração. Para os dados inferidos por Geary /9/ a concentração considerada foi ao redor da milimolar. Um outro fato a se levar em conta diz respeito aos casos em que ocorre a formação de dímeros, trímeros ou espécies poliméricas maiores. Em tais casos, a determinação da condutância molar pode fornecer resultados errados. Na tentativa de solucionar o problema, o melhor método é medir a condutividade sobre uma faixa de concentrações, governadas pelos limites de solubilidade. Esse método não só permite identificar os efeitos dissociativos e as diferenças na força do eletrólito, como também permite a aplicação da lei de Onsager /16/.

6.5.1. Medidas de Condutância Molar dos Compostos de Adição.

Para os compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ as medidas de condutância foram realizadas em solução metanólica, aproximadamente milimolar, de acordo com a orientação de Geary /9/. Tal solvente foi escolhido por ter sido constatado pelos testes qualitativos de solubilidades, que os compostos são praticamente insolúveis em solventes como nitrometano e acetonitrila, os quais são mais convenientes para fins condutométricos em química de coordenação. Convém mencionar que este mesmo comportamento foi verificado para os outros metanossulfonatos de lantanídeos, tanto para os sais anidros e hidratados /17,18/, quanto para os compostos de adição preparados até o presente /3-5,19-23/.

O comportamento das espécies presentes em solução, em um dado solvente, pode ser sugerido, comparando os valores de condutância molar obtidos experimentalmente com aqueles fornecidos por Geary /9/. Desse estudo tornou-se possível estabelecer faixas aceitáveis de condutividade molar para diferentes tipos de eletrólitos em vários solventes. A Tabela 6.6. apresenta os intervalos de Λ_M aceitáveis e o respectivo comportamento eletrolítico em solução metanólica.

Nas tabelas 6.7 e 6.8 estão apresentados os dados de condutância molar dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$, respectivamente. Os valores relacionados foram calculados a partir da expressão (1):

$$\Lambda_M = \left(\frac{1}{R_{AB}} - \frac{1}{R_{A^0}} \right) \cdot \frac{1000 \cdot K_c}{C_M} \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$$

R_{AB} = resistência da solução

R_{A^0} = resistência do solvente

K_c = constante da célula = 0,10708 cm^{-1}

C_M = concentração molar

Tabela 6.6. Faixas de Λ_M aceitáveis para vários tipos de eletrólitos em solução metanólica aproximadamente 10^{-3} M

INTERVALO DE ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	TIPO DE ELETRÓLITO
abaixo de 80	não eletrólito
80-115	eletrólitos 1:1
160-220	eletrólitos 1:2
290-350?	eletrólitos 1:3
450?	eletrólitos 1:4

Comparando-se os resultados apresentados nas tabelas 6.7 e 6.8 com os intervalos de Λ_M propostos por Geary /9/, relacionados na tabela 6.6, observa-se que os compostos se comportam como não eletrólitos em solução metanólica, o que provavelmente indica a coordenação dos ânions MS^- ao íon lantanídeo mesmo em solução. Essa interpretação é confirmada, quando analisa-se os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos em estudo, e também ao se compararem os resultados de condutância com aqueles de trabalhos publicados anteriormente /3-5, 17-23/ sobre metanossulfonatos de lantaní-

Tabela 6.7. Dados numéricos de condutância eletrolítica dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{M5})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$

Ln	Fórmula Grama	Massa Empregada (g)	$C_M \times 10^4$ (mols/L)	R_A° (Ω)	R_{AB} (Ω)	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
La	642,44	0,0327	10,18	61300	1650	62
Ce	643,65	0,0316	9,82	61300	1681	63
Pr	644,44	0,0318	9,87	61300	1675	63
Nd	647,77	0,0317	9,79	61300	1678	63
Sm	653,88	0,0317	9,70	61300	1680	64
Eu	655,49	0,0320	9,76	61300	1671	64
Gd	660,78	0,0323	9,78	61300	1622	66
Tb	662,45	0,0325	9,81	61300	1562	68
Dy	666,03	0,0300	9,01	61300	1669	69
Ho	668,46	0,0306	9,16	61300	1702	67
Er	670,79	0,0330	9,84	61300	1600	66
Tm	676,57	0,0317	9,43	61300	1620	68
Y	592,43	0,0360	12,15	61300	1377	62

Tabela 6.8. Dados numéricos de condutância eletrolítica dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyD}$.

Ln	Fórmula Grama	Massa Empregada (g)	$C_M \times 10^4$ (mols/L)	R_A^0 (Ω)	R_{AB} (Ω)	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
La	614,11	0,0308	10,03	37000	1670	61
Ce	615,32	0,0331	10,76	37000	1565	61
Pr	616,11	0,0304	9,87	37000	1713	60
Nd	619,44	0,0313	10,11	37000	1680	60
Sm	625,55	0,0358	11,45	37000	1505	60
Eu	627,16	0,0334	10,65	37000	1524	63
Gd	632,45	0,0346	10,94	37000	1515	62
Tb	634,12	0,0312	9,84	37000	1626	64
Dy	637,70	0,0331	10,38	37000	1596	62
Ho	640,13	0,0323	10,09	37000	1608	63
Er	642,46	0,0358	11,14	37000	1460	63
Tm	644,13	0,0324	10,06	37000	1587	64
Y	564,11	0,0309	10,96	37000	1514	62

deos. Em todos os casos, o comportamento é similar. Portanto, pode-se concluir que o ânion metanossulfonato apresenta propriedades fortemente coordenantes em relação aos íons Ln^{3+} .

Com o objetivo de verificar a influência causada pelo metanol sobre os compostos de adição obtidos, foram realizadas medidas de condutância a várias concentrações para o complexo $\text{Pr}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$. Pelos dados da Tabela 6.9 e da Figura 6.4, verifica-se que o composto mantém-se como não eletrólito em concentrações superiores a $1,63 \times 10^{-4}$ M; na faixa de $2,30 \times 10^{-5}$ a $1,63 \times 10^{-4}$ M tende ao comportamento de eletrólito 1:1; e em concentrações muito baixas apresenta-se como eletrólito 2:1. Essas variações no tipo de eletrólito são possivelmente devidas aos efeitos solvolíticos provocados pelo metanol. No entanto, fica claro que a concentração milimolar é ideal para as medidas condutométricas dos compostos em questão.

Tabela 6.9. Valores de condutância molar para o composto $\text{Pr}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$, a várias concentrações.

$\sqrt{C_M} \times 10^4$	40	48	78	134	165	195	243	304	373	345
Λ_M	140	109	94	79	73	70	66	62	58	56

Figura 6.4. Condutância molar em metanol do composto $\text{Pr}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$, em várias concentrações.

6.6. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

Uma vez estabelecida a estequiometria dos compostos de adição registram-se os difratogramas de raios-x pelo método do pó, os quais fornecem informações qualitativas para uma série de compostos com propriedades características próximas. Esse método, também conhecido como método de Debye-Scherrer, vem sendo empregado extensivamente tanto na identificação de substâncias no estado sólido /24,25/ (visto que os difratogramas são característicos para uma dada amostra), quanto na atribuição de isomorfismo (fenômeno de ocorrência comum entre os compostos de adição obtidos com os elementos lantanídicos), auxiliando portanto a interpretação de muitos resultados.

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. Essa técnica é um tanto complexa, devido às dificuldades para obtenção de monocristais. Por esse motivo, o método do pó torna-se mais vantajoso, não só devido à sua simplicidade, mas sobretudo se for utilizado em moléculas pequenas. Porém, é limitado em relação ao método de difração de monocristais, pois, quando um cristal é reduzido a pó, as possibilidades de obtenção de informações são diminuídas, com concomitante prejuízo na determinação da estrutura /26/.

Os difratogramas de raios-X obtidos para os compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ foram interpretados e os dados numéricos estão apresentados nas

Tabelas 6.10 e 6.11, respectivamente. As distâncias interplanares (d) de difração foram obtidas por conversão dos ângulos de reflexão medidos (2θ) da tabela indicada na referência 27; e também, poder-se-ia calcular d , utilizando os ângulos medidos, através da expressão da Lei de Bragg:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta} \quad , \text{ onde } \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$$

As intensidades relativas de difração (I/I_0) foram obtidas, atribuindo-se à linha mais intensa de cada difratograma o valor numérico 10. Os resultados indicam que os compostos de adição são isoestruturais em ambas as séries, fato idêntico verificado nos compostos obtidos com o ligante 3-picNO /3,4/.

Como ilustração, são apresentados os difratogramas de raios-X dos compostos de adição de íons Ln^{3+} do início e do final da série. Na Figura 6.5 estão aqueles dos compostos $\text{La}(\text{MS})_3 \cdot 2 \cdot (4\text{-picNO})$ e $\text{Y}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e na Figura 6.6 os dos compostos $\text{Ce}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ e $\text{Dy}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$. Pode-se observar que há muita semelhança entre os difratogramas. Dentro de cada conjunto de compostos, algumas diferenças encontradas podem ser atribuídas à granulação não uniforme das amostras, ou então à higroscopicidade dos compostos, que cresce através da série lantanídica, como pode ser constatado pela diminuição de nitidez dos difratogramas dos compostos de íons Ln^{3+} com raio iônico menor.

Comparando os difratogramas dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$, $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ /3,4/, constata-se uma certa similaridade. Tudo parece indicar que nas

três séries de compostos a estrutura é a mesma. Esse fato é apoiado pelos resultados dos espectros de emissão dos compostos de Eu, e também pela similaridade verificada nos espectros de absorção na região do visível dos compostos de Nd.

Tabela 6.10. Resultados obtidos dos difratogramas de raios-X dos compostos Ln(MS)₃.2(4-picNO)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Y
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 11,8	10 11,8	10 11,6	10 11,8	10 11,8	10 11,6	10 11,5	10 11,6	10 11,6	10 11,7	10 11,6	10 11,2	10 11,9
9,2 9,60	3,8 9,82	8,7 9,60	3,0 9,81	3,4 9,81	2,6 9,60	2,8 9,50	2,3 9,60	3,8 9,71	1,7 9,81	5,3 9,30	4,5 9,01	3,7 9,60
2,3 7,25	2,6 7,25	1,4 7,22	3,6 7,24	1,7 7,24	1,7 7,13	2,3 7,13	1,4 7,07	1,9 7,19	1,3 7,13	4,0 7,13	3,5 7,07	4,4 7,24
2,7 5,90	1,2 5,90	1,2 5,81	1,3 5,90	1,1 5,86	0,8 5,82	1,9 5,78	0,6 5,78	1,3 5,78	0,6 5,82	1,5 5,71	0,9 5,72	0,6 5,71
1,4 4,54	2,5 4,57	2,2 4,52	1,9 4,57	1,2 4,54	1,0 4,52	2,4 4,50	1,0 4,52	1,6 4,52	1,6 4,57	1,4 4,54	1,6 4,53	2,0 4,50
2,3 4,09	1,8 4,13	2,3 4,16	1,2 4,12	1,3 4,16	1,5 4,12	3,0 4,14	1,4 4,14	1,9 4,14	1,6 4,12	2,8 4,12	2,0 4,11	2,3 4,11
1,4 4,00	1,0 4,01	1,2 3,98	0,8 3,98	1,3 3,94	1,0 3,94	2,0 3,93	0,6 3,91	1,3 3,93	1,1 3,93	3,7 3,88	2,1 3,87	2,0 3,89
2,1 3,78	2,2 3,78	2,3 3,76	1,3 3,76	0,6 3,75	2,5 3,72	2,8 3,72	1,7 3,72	1,9 3,70	1,7 3,73	-	0,9 3,71	1,5 3,70
0,8 3,67	1,6 3,67	1,8 3,65	1,2 3,65	1,7 3,63	1,5 3,63	1,8 3,63	1,2 3,61	1,7 3,61	1,4 3,65	4,2 3,60	1,6 3,62	2,3 3,63
4,6 3,53	1,5 3,53	1,7 3,51	0,9 3,51	1,6 3,50	2,3 3,55	3,2 3,54	2,0 3,54	2,2 3,55	1,8 3,53	3,4 3,55	1,7 3,55	2,1 3,53
1,8 3,40	2,3 3,40	3,0 3,38	1,4 3,38	1,0 3,37	1,9 3,39	2,5 3,38	1,6 3,37	2,0 3,39	1,5 3,38	3,2 3,37	1,4 3,36	1,8 3,37
1,1 3,08	1,7 3,13	1,4 3,11	1,9 3,11	0,9 3,10	1,4 3,09	1,9 3,08	1,5 3,08	1,8 3,09	1,5 3,08	1,8 3,10	1,2 3,10	1,5 3,11

Tabela 6.11. Resultados obtidos dos difratogramas de raios-X dos compostos Ln(MS)₃.2pyO.

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Y
I/I_0 $d(\text{\AA})$	I/I_0 $d(\text{\AA})$	I/I_0 $d(\text{\AA})$	I/I_0 $d(\text{\AA})$	I/I_0 $d(\text{\AA})$	I/I_0 $d(\text{\AA})$	I/I_0 $d(\text{\AA})$	I/I_0 $d(\text{\AA})$	I/I_0 $d(\text{\AA})$	I/I_0 $d(\text{\AA})$	I/I_0 $d(\text{\AA})$	I/I_0 $d(\text{\AA})$	I/I_0 $d(\text{\AA})$
10 12,1	10 11,9	10 11,9	10 11,8	10 11,8	10 11,8	10 11,8	10 11,8	10 11,5	10 11,8	10 11,6	10 11,8	10 11,9
9,4 10,8	8,2 10,6	6,4 10,6	6,7 10,6	7,6 10,6	5,4 10,5	5,1 10,5	6,6 10,5	8,7 10,4	6,0 10,5	7,6 10,4	9,1 10,5	8,3 10,5
8,4 9,01	6,1 9,11	6,0 9,01	10 9,11	5,3 9,01	5,3 9,01	5,0 9,01	4,4 9,11	6,6 9,01	5,2 9,01	6,5 8,93	6,5 9,01	5,9 9,01
1,0 7,07	1,1 7,07	2,0 7,07	2,6 7,07	0,7 7,01	3,0 7,01	3,1 7,01	1,0 7,01	1,7 7,01	1,0 6,96	1,0 6,96	1,8 7,01	1,1 6,96
1,2 5,74	1,0 5,74	1,0 5,71	0,8 5,71	0,8 5,71	1,9 5,71	2,3 5,71	1,3 5,71	1,1 5,71	1,0 5,67	1,0 5,67	1,4 5,67	1,1 5,61
2,3 4,71	2,3 4,66	2,0 4,66	3,5 4,66	0,9 4,66	3,5 4,64	4,6 4,61	0,8 4,61	1,6 4,61	2,0 4,59	2,5 4,57	2,1 4,59	2,8 4,61
0,9 4,01	1,4 3,98	2,2 4,00	1,0 3,96	1,0 3,94	1,7 3,94	1,0 3,94	1,1 3,93	2,2 3,91	1,6 3,88	3,0 3,88	2,3 3,89	3,3 3,91
2,0 3,75	2,2 3,75	2,0 3,73	2,8 3,72	1,1 3,73	3,1 3,72	1,2 3,68	1,0 3,67	2,8 3,70	2,2 3,69	3,0 3,67	2,6 3,67	3,2 3,69
3,8 3,55	3,6 3,55	3,8 3,55	8,6 3,53	2,2 3,51	2,7 3,58	1,7 3,53	1,1 3,58	2,7 3,58	1,8 3,56	2,6 3,55	3,1 3,55	3,2 3,57
1,5 3,50	1,8 3,50	2,1 3,49	1,6 3,47	1,1 3,47	1,6 3,45	0,6 3,47	0,9 3,46	2,4 3,45	1,9 3,45	4,9 3,49	3,7 3,50	3,7 3,49
2,1 3,37	2,3 3,39	1,6 3,39	1,9 3,39	1,3 3,36	2,4 3,39	1,0 3,39	0,8 3,39	1,8 3,38	2,0 3,36	2,7 3,31	2,6 3,33	3,6 3,33
1,0 2,94	1,2 2,95	0,5 2,91	1,8 2,90	1,0 2,90	1,5 2,86	0,8 2,88	0,7 2,88	1,5 2,89	1,5 2,87	2,7 2,86	1,6 2,87	1,8 2,88

Figura 6.6. Difrátogramas de raios-X dos compostos:
a) $\text{Dy}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$
b) $\text{Ce}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$

Figura 6.5. Difratoqramas de raios-X dos compostos:

- a) $\text{Y}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$
- b) $\text{La}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$

6.7. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

6.7.1. Introdução

Os espectros de absorção, na região do infravermelho (compreendida entre 4000 a 160 cm^{-1}), vêm sendo utilizados extensivamente como ferramenta no auxílio da caracterização estrutural dos compostos. Em química de coordenação tais espectros, embora sejam extremamente complexos, permitem obter informações valiosas ao se comparar qualitativa, mas cuidadosamente, os espectros do ligante e do sal com aqueles dos compostos obtidos. Nessas comparações pode-se constatar o deslocamento de algumas bandas, desdobramentos de outras ou ainda o aparecimento de novas bandas. Essas modificações são características da:

- a) coordenação do ligante e do tipo de átomo envolvido na interação metal-ligante;
- b) coordenação ou não do ânion, ou alteração no seu modo de coordenação ao íon metálico central;
- c) existência ou não e disposição da água ou outro solvente ao redor do cátion central.

Para obtenção das informações relacionadas aos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de adição descritos no presente trabalho, devemos considerar as bandas provenientes dos ânion metanossulfonato nos sais hidratados e nos compostos de adição, e aquelas devidas aos ligantes 4-picNO e pyO.

6.7.2. Considerações Gerais e Dados Espectrais do Anion MS^-

O ânion metanossulfonato, CH_3SO_3^- (MS^-), é derivado do ácido metanossulfônico, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (HMS), pertencente a classe dos ácidos sulfônicos. O HMS é um ácido tipicamente forte, solúvel em água, não volátil, higroscópico, termicamente estável à temperatura moderadamente elevadas e não oxidante; e de ponto de fusão = 20°C ; ponto de ebulição = 112°C ; $d_4^{25} = 1,4844 \text{ g/cm}^3$.

Em 1929, Berthoud /28/ estudou algumas propriedades físico-químicas dos ácidos etano- e metanosulfônicos. Proell e colaboradores /29/ publicaram, em 1948, um artigo descrevendo a preparação dos ácidos alcanossulfônicos (C_1 a C_4), apresentaram informações sobre suas propriedades físico-químicas, novas informações relacionadas a essas propriedades e sugeriram usos em potencial.

Ao que tudo indica, os estudos envolvendo os sais derivados do íon MS^- tiveram início por volta de 1950 com Dawson e colaboradores os quais publicaram dados de condutância para os sais: LiMS /30/, $\text{Ba}(\text{MS})_2$ /31/, $\text{Zn}(\text{MS})_2$ e $\text{Mg}(\text{MS})_2$ /32/; num dos artigos relataram que apenas encontraram na literatura as informações relacionadas a esse íon apresentadas por Berthoud /28/. No entanto, além do trabalho de Proell e colaboradores /29/ não citados por eles, em 1950 havia sido publicado um artigo sobre estudos crioscópicos em ácido metanossulfônico /33/.

Em 1953, Sandeman /34/ publicou o espectro Raman do HMS e desenvolveu estudos sobre os espectros Raman e

pontos de cristalização de soluções de SO_3 em HMS à várias concentrações.

As primeiras citações que encontramos sobre os espectros de absorção na região do infravermelho, relacionadas ao íon MS^- , datam de meados da década de 50, apresentadas por Haszeldine e Kidd /35,36/ e Gramstad e Haszeldine /37/. Eles se preocuparam apenas com as frequências de estiramento assimétrico do agrupamento SO (ν_{asSO} e ν_{sSO}), as quais foram atribuídas às bandas que aparecem, respectivamente, próximo de 1200 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} no ácido e nos correspondentes sais de Na, K, Ba e Ag.

Simon e Kriegsmann /38/, em 1956, preocuparam-se com as atribuições dos modos vibracionais do ânion MS^- , registraram os espectros Raman dos sais LiMS , NaMS e KMS , em solução e no estado sólido. Apresentaram os espectros infravermelho, de 1400 à 700 cm^{-1} dos sais LiMS e KMS , no estado sólido. Analisaram, separadamente, as vibrações dos grupos CH_3 e SO_3 , considerando as espécies como sendo $\text{H}_3\text{C-X}$ ($\text{X}=\text{SO}_3$) e Y-SO_3 ($\text{Y}=\text{CH}_3$) e para ambos os casos admitiram simetria C_{3v} . Aplicando teoria de grupo fizeram as atribuições das frequências ativas no Raman e infravermelho possíveis de aparecerem nos espectros vibracionais do grupo CH_3SO_3 . A Figura 6.7 mostra os espectros infravermelho dos sais LiMS e KMS obtidos por esses pesquisadores, com as respectivas atribuições.

Em 1958, Gerding e Maarsen /39/ apresentaram um estudo um pouco mais detalhado no qual discutiram o espectro Raman das espécies HMS , NaMS e KMS . Registraram os espectros na

região do infravermelho dos sais: NaMS , NH_4MS , KMS , $\text{Mg}(\text{MS})_2$, $\text{Ca}(\text{MS})_2$, de 4000 à 700 cm^{-1} . Admitiram que o ânion MS^- possui estrutura tetraédrica e muito provavelmente com simetria C_{3v} . Essa estrutura pode ser ilustrada pelo esquema da Figura 6.8. proposto por Brandon /40/ quando da determinação da estrutura cristalina do CsMS .

Figura 6.7. Espectros infravermelho dos sais:
1) KMS ; 2) LiMS /38/

Figura 6.8 Estrutura do íon metanossulfonato idealizada em simetria C_{3v} .

Para simetria C_{3v} são esperados 11 modos vibracionais ativos no Raman e infravermelho. Das quais 5 pertencentes à classe totalmente simétrica A_1 e 6 à classe degenerada E. Uma descrição aproximada dessas frequências, obtidas dos trabalhos de Simon e Kriegsmann /38/ e Gerding e Maarsen /39/, é dada na Tabela 6.12, juntamente com os dados do espectro na região do infravermelho do NaMS, no estado sólido, fornecidos por Capwell e colaboradores /41/

Vários pesquisadores /42-46/ apresentaram trabalhos relacionados ao ânion MS^- , mas fizeram praticamente o mesmo tipo de atribuição. Capwell e colaboradores /41/ ao discutir os espectros vibracionais dos sais NaMS e LiMS, verificaram que o espectro na região do infravermelho do sal de sódio, no estado sólido (Tabela 6.12), era extremamente complexo, e que de maneira geral as vibrações degeneradas são desdobradas em duas componentes. Relatou que vários fatores poderiam dar origem aos desdobramentos, como por exemplo: a) abaixamento de simetria do ânion e de possíveis modos de vibração na 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.

No estudo realizado por Miles e colaboradores /47/, sobre os espectros Raman e na região do infravermelho e as coordenadas normais dos ânions trifluorometanossulfonato e clorometanossulfonato, considerou-se também o íon metanossulfonato para o qual foi registrado o espectro Raman do sal NaMS, em solução aquosa, e o espectro na região do infravermelho dos

Tabela 6.12. Descrição aproximada das vibrações do grupo CH_3SO_3 em simetria C_{3v} e dados do espectro na região do infravermelho do NaMS no estado sólido.

Classes	Atribuições	Frequências (cm^{-1})
SIMÉTRICAS (A_1)	ESTIRAMENTO C-H (ν_{CH}) $\longrightarrow$ ν_1	2938w
	DEFORMAÇÃO CH_3 (δ_{CH_3}) $\longrightarrow$ ν_2	1336w
	ESTIRAMENTO C-S (ν_{CS}) $\longrightarrow$ ν_3	778m, sh 788m
	ESTIRAMENTO SO (ν_{SO}) $\longrightarrow$ ν_4	1050m, sh 1060s
	DEFORMAÇÃO SO_3 (δ_{SO_3}) $\longrightarrow$ ν_5	565m 577w, sh
ASSIMÉTRICAS (E)	ESTIRAMENTO C-H (ν_{asCH}) $\longrightarrow$ ν_6	3016w 3020vw, sh
	DEFORMAÇÃO CH_3 (δ_{asCH_3}) $\longrightarrow$ ν_7	1445 } 1433 } w
	ESTIRAMENTO SO (ν_{asSO}) $\longrightarrow$ ν_8	1199 } 1246 } vs
	DEFORMAÇÃO SO_3 (δ_{asSO_3}) $\longrightarrow$ ν_9	535m 544m
	"WAGGING" CH_3 (w_{CH_3}) $\longrightarrow$ ν_{10}	962vw
	"WAGGING" SO_3 (w_{SO_3}) $\longrightarrow$ ν_{11}	342w 352vw, sh

s = forte; m = média; w = fraca; v = muito; sh = ombro

saís NaMS e $\text{Ba}(\text{MS})_2$. Admitiram os ânions com a configuração X_3CSO_3 e com o grupo de ponto C_{3v} , e então atribuíram, qualitativamente, os modos vibracionais das espécies. Para testar as atribuições das vibrações, as análises de coordenadas normais

dos três ânions foram desenvolvidas. Nos cálculos utilizaram o campo de força de Urey-Bradley. Pela Tabela 6.13 pode-se observar uma boa concordância entre os valores obtidos experimentalmente e por cálculos, os quais são também concordantes com a atribuição baseada no registro das bandas polarizadas Raman, feita por Capwell e colaboradores /41/.

Tabela 6.13. Comparação das frequências calculadas e observadas e atribuições teóricas do íon MS^- [47].

ATRIBUIÇÕES	FREQUÊNCIAS (cm^{-1})	
	OBS.	CALC.
ν_1	2943	2943
ν_2	1349	1348
ν_3	784	784
ν_4	1049	1051
ν_5	557	509
ν_6	3023	3023
ν_7	1423	1423
ν_8	1193	1192
ν_9	528	540
ν_{10}	967	967
ν_{11}	347	358

Do mesmo modo que os espectros dos metanossulfonatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos /47-49/, aqueles de metais de transição /49-53/ são geralmente complexos, e apresentam desdobramentos dos níveis fundamentais, acoplamentos vibracionais e/ou bandas de combinação. Recentemente, Haynes e colaboradores /54/ ao estudar os complexos

tetrakis (piridina) dos sulfonatos de ferro(II), relataram que a difração de raios-X dos compostos mostraram claramente que o agrupamento CSO_3 sofre redução da simetria C_{3v} na coordenação. Em simetria C_{3v} , 6 bandas ativas no infravermelho (3 E e 3 A_1) são esperadas para este grupo, enquanto em C_s os modos são desdobrados e 9 bandas (6 A' e 3 A'') podem aparecer. As evidências mais claras da redução de simetria nestes complexos foram dadas pelos desdobramentos de 80 a 90 cm^{-1} para o modo de estiramento assimétrico SO_3 , denominado na Tabela 6.12 como ν_8 . Outra evidência de redução de simetria é vista nas regiões da deformação SO_3 . Para simetria C_{3v} somente 2 bandas, atribuídas à ν_5 (A_1) e ν_9 (E), são esperadas, porém 3 absorções foram atribuídas por eles aos modos de deformação SO_3 .

6.7.3. Coordenação do íon metanossulfonato

Por derivar de um ácido forte, era de se esperar que o ânion MS^- se coordenasse fracamente aos íons metálicos. No caso dos complexos de metais de transição do bloco d, verifica-se que este íon se coordena mais fortemente que o perclorato ou tetrafluoroborato, menos fortemente que os ânions cloreto e brometo, e apresenta capacidade coordenante próxima daquela dos grupos perrenato e trifluorometanossulfonato /55/. No entanto, relativamente pouco é conhecido acerca das propriedades coordenantes deste ânion. Em se tratando dos sais e complexos dos íons dos elementos da série lantanídica, menos ainda se conhece, e as pesquisas, até o momento, estão no campo das especulações.

O grupo CH_3SO_3^- , tem o potencial de se ligar aos íons metálicos como ligante mono, bi e tridentado, e ainda atuar como ponte entre centros metálicos. Em vista disso, pode-se prever as seguintes modificações no espectro vibracional do ânion MS^- em diferentes estereoisômeros:

- a) a simetria de um grupo CH_3SO_3^- isolado é C_{3v} e, como já vimos, é responsável por 6 modos de vibrações fundamentais ativas no infravermelho: 3 E (ν_{asSO} , δ_{asSO_3} e ω_{SO_3}) e 3 A_1 (ν_{SO} , ν_{CS} e δ_{SO_3}). Se o grupo estiver atuando como tridentado, a simetria é mantida e isto implica num espectro vibracional bastante similar aquele do íon livre. Este modo de coordenação foi observado em alguns metanossulfonatos de metais de transição bivalente /52/;
- b) no caso de atuar como ligante monodentado na coordenação, sua simetria é abaixada de C_{3v} para C_s . Com este abaixamento de simetria espera-se modificações perceptíveis no espectro vibracional do íon MS^- , os 3 modos de vibração E, são desdobrados para originar 6 bandas /55/, consequentemente um total de 9 bandas ativas no infravermelho podem aparecer.
- c) embora um grupo CH_3SO_3^- atuando como ponte tenha um número de bandas maior do que na possibilidade (a), a sua presença somente poderá ser reconhecida se outros dados suplementares estiverem à disposição /53/.
- d) o abaixamento da simetria C_{3v} do ânion MS^- evidenciada pelos desdobramentos dos modos ν_{asSO} e/ou δ_{asSO_3} pode resultar de uma forma de coordenação em que 2 átomos de oxigênio de cada

ânion estão mais fortemente ligado ao íon metálico do que o terceiro /50/.

- e) o aparecimento de mais de uma absorção na região do estiramento simétrico SO_3 , pode ser explicado apenas pela presença de ânions não equivalentes no retículo cristalino. Visto que este modo é não degenerado (A_1) e nenhum desdobramento seria esperado, mesmo em baixa simetria /52/.

Em relação aos sais e compostos de adição envolvendo metanossulfonatos dos íons Ln^{3+} , foram feitas as seguintes proposições sobre os modos de coordenação do grupo CH_3SO_3 :

- 1) $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /18/. Os espectros infravermelho apresentam bandas largas e são observados poucos desdobramentos (Figura 6.9 e 6.10; como o comportamento do sal é de não eletrólito em solução metanólica milimolar, sugeriu-se que o ânion MS^- mantém sua simetria C_{3v} e atua de forma tridentada.
- 2) $\text{Ln}(\text{MS})_3$ /17/. O sal de lantânio apresenta comportamento semelhante aos sais hidratados, enquanto que para os outros, são observados desdobramentos das bandas relativas às vibrações do grupo SO_3 . Em consequência disso, foi sugerido que os 3 oxigênios, do ânion estariam ligados ao íon metálico de forma não equivalente.
- 3) Para os compostos de adição: $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 3\text{TMSO}$ /19/, $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(2\text{-picNO})$, $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 4(2\text{-picNO})$ /5/, $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{HMPA}$,

$\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 3\text{HMPA}$ /21/, $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ /34/, $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{DMA}$, $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 1\text{DMA}$ /22/ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{DDPA}$ /23/, foi sugerido que o ânion atua como ligante bidentado. Em todos os casos são observados desdobramentos das bandas relativas ao estiramento e deformação assimétrica do grupo SO_3 , indicativos do abaixamento da simetria C_{3v} do grupo CH_3SO_3 . O espectro infravermelho do composto $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 3\text{TSD}$ /20/ mostrou um grande número de bandas na região de ν_{SO} e $\delta_{\text{AS}\text{SO}_3}$, sugerindo a presença de mais de um tipo de coordenação do ânion MS^- no retículo cristalino.

6.7.4. Dados Espectrais e Coordenação dos ligantes

Os ligantes neutros, pyO e 4-picNO , empregados neste trabalho pertencem à classe dos aminóxidos aromáticos. Nos complexos metálicos formados com estes agentes a ligação metal-ligante ocorre através do oxigênio do grupo N-O e pode ser avaliada pelos deslocamentos característicos de várias bandas dos ligantes no espectro dos complexos, na região do infravermelho.

As absorções mais intensas que se observam nos espectros infravermelho dos aminóxidos aromáticos ocorrem na região de 1200 à 1300 cm^{-1} , e são devidas à frequências de estiramento do grupo NO (ν_{NO}) /56/. Na coordenação do aminóxido ao íon metálico, esta absorção, em geral, aparece em regiões de menor frequência em relação ao ligante livre /57,58/, e o deslocamento dependerá da força da ligação metal-ligante. A formação da ligação $\text{O} \rightarrow \text{M}$ aumenta a demanda de elétrons do átomo

de oxigênio doador e por esse motivo conduz a um decréscimo no caráter de dupla ligação do grupo NO/57/, isto conduz a deslocamentos negativos para ν_{NO} . Nos complexos dos lantanídeos, esse deslocamento tem sido cerca de 40 cm^{-1} , enquanto que para os dos metais de transição do bloco d da ordem de 60 cm^{-1} /59/.

Para a frequência de deformação NO no plano (δ_{NO}) em complexos metálicos, deveríamos esperar notáveis deslocamentos em relação ao ligante livre. No entanto, a experiência tem mostrado pequenas variações ou praticamente nenhum deslocamento deste modo vibracional quando da coordenação. Isto pode ser explicado pelo fato desta vibração ser influenciada por 2 fatores opostos /57/: a) a ligação do átomo metálico ao grupo NO causa deslocamento vibracional para frequências maiores; b) o decréscimo no caráter de dupla ligação da interação N-O, devido a coordenação, conduz a deslocamentos para frequências mais baixas.

As bandas de deformação C-H fora do plano (γ_{CH}) são, geralmente, deslocadas para frequências mais altas na complexação. Tais deslocamentos são atribuídos ao decréscimo na densidade eletrônica do anel que ocorre em função da coordenação do ligante ao metal através do oxigênio do grupo NO/58/.

Ramakrishnan e Soundararajan /60/ observaram pequenos deslocamentos positivos para as vibrações relativas à respiração do anel quando da formação dos complexos $\text{Ln}(\text{pyO})_8\text{I}_3$. Porém, Harrison e Watson /61/ notaram deslocamentos negativos no caso dos complexos formados com percloratos de lantanídeos e o ligante 4-picNO.

Os modos vibracionais metal-ligante (ν_{M-O}) ocorrem na região de 500 à 200 cm^{-1} .

As Figuras 6.9 e 6.10 contêm os espectros da 4-picNO, em KBr, e da pyO, em dispersão de Nujol; em ambos os casos na faixa de 1800 à 400 cm^{-1} .

A Tabela 6.14 apresenta algumas frequências observadas em espectros de absorção da 4-picNO e pyO, na região do infravermelho, atribuídas neste trabalho e por alguns pesquisadores.

6.7.5. Discussão sobre os espectros infravermelho dos compostos de adição.

As Tabelas 6.15 e 6.16 apresentam, respectivamente, os valores numéricos (cm^{-1}) obtidos dos espectros de absorção dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$. As observações e atribuições das frequências seguiram as considerações explicativas nos itens: 6.7.2, 6.7.3 e 6.7.4.

O espectro do ligante, sal hidratado e composto de adição estão apresentados nas Figuras 6.9 e 6.10, respectivamente, relacionadas a 4-picNO e pyO. Comparando os espectros, em cada caso, podemos concluir que:

- a) na região correspondente as vibrações de estiramento ν_{NO} e ν_{asSO} são observadas várias bandas (≈ 1250 à 1170 cm^{-1}) de intensidade muito fortes porém foi impossível distingui-las. Entretanto, as absorções que estão em frequências mais baixas devem ser devidas à ν_{NO} , uma vez que na coordenação do aminóxido em complexos lantanídicos ela aparece deslocada para região de menor frequência por cerca de 40 cm^{-1} /59/. Em vista disso, podemos dizer que a coordenação dos ligantes, 4-picNO ou pyO, ao ion Ln^{3+} é feita através do átomo de oxigênio do grupo NO. Em relação ao ânion MS^- , o desdobramento da ν_{asSO} no espectro do composto de adição em comparação ao sal hidratado, indica que houve um abaixamento de sua simetria C_{3v} , provavelmente devido a uma alteração no seu modo de coordenação ao ion Ln^{3+} na formação do complexo.
- b) a banda relativa à δ_{NO} , nos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$, se desdobra em duas, uma deslocada para frequência maior e a outra para menor em relação ao ligante livre, e praticamente não se altera no caso daqueles compostos formados com a 4-picNO.
- c) as absorções relativas à γ_{CH} sofrem pequenas variações na coordenação do ligante, em ambas as séries de compostos.
- d) para os modos de deformação simétrico e assimétrico SO_3 (δ_{asSO_3} e δ_{sSO_3}) que aparecem na região de 570 à 520 cm^{-1} :
- não foi possível fazer atribuições de frequência nos espectros dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$, porque o ligante apresenta uma banda intensa nesta região (545 cm^{-1});

- no caso dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ as atribuições de frequências foram indicadas como $\delta_{\text{asSO}_3} + \delta_{\text{SO}_3}$, porque em determinados espectros ficou difícil distinguir entre um ou outro modo de deformação;
- em ambas as séries de compostos, observou-se desdobramentos, os quais são característicos do abaixamento de simetria do ânion MS^- .

e) os compostos de adição são anidros, uma vez que não são observadas as absorções características da molécula de água ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ e 1630 cm^{-1}).

As Figuras 6.11 e 6.12 apresentam os espectros dos compostos de adição de íons metálicos do início, meio e fim da série lantanídica, respectivamente, formados com 4-picNO e pyO. A semelhança existente entre os espectros de uma mesma série induz à similaridade estrutural, fato sustentado pelos difratogramas de raios-X, e permite agrupar os compostos numa única série espectral.

A análise dos espectros de absorção na região do infravermelho, permitem concluir que os ligantes, 4-picNO e 4pyO, estão coordenados aos íons Ln^{3+} através do átomo de oxigênio do grupo NO. Também permite sugerir que o ânion MS^- sofre alteração no seu modo de coordenação na formação dos compostos de adição, e possivelmente esteja atuando como ligante bidentado.

Tabela 6.14. Algumas frequências (cm^{-1}) observadas em espectros de absorção da 4-picNO e pyO, na região do infravermelho, e suas atribuições.

ATRIBUIÇÕES	4-picNO				pyO			
	ESTE TRABALHO		KATRITZKY & GARDNER/62/		HARRISON & WATSON /61/		ESTE TRABALHO (b)	KIDA E COLABORADORES /57/ (d)/(e)
	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(d)		
ESTIRAMENTO N-O (ν_{NO})	1259 1228 1212	1257 1230 1214	1247	1260	1238	1260	1240 1271 1265	1243 1265
VIBRAÇÃO C-H NO PLANO ($\beta_{\text{C-H}}$)	1190 1140	1190	1173 1112	1235	1180	1235	1168	1183 1078 1166
RESPIRAÇÃO DO ANEL	1047	1047	1041	1030	1050	1030	1012	1014 1025
VIBRAÇÃO C-H FORA DO PLANO ($\gamma_{\text{C-H}}$)	968 830 756	831 759	828	830	830	830	912 763	887 758 883 759
DEFORMAÇÃO N-O (δ_{NO})	860	858	855	855	855	855	834	840 842 841

(a) KBr; (b) dispersão em Nujol; (c) CHCl_3 ; (d) CS_2 ; (e) CCl_4

Tabela 6.15. Dados (cm^{-1}) dos espectros de absorção na região do infravermelho da 4-picNO e dos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$.

Ln	$\nu_{\text{asSO}} + \nu_{\text{NO}}$	ν_{SO}	ν_{CS}	$\delta_{\text{sSO}_3} + \delta_{\text{asSO}_3}$	C-H NO PLANO (β_{CH})	RESPIRAÇÃO DO ANEL	C-H FORA DO PLANO (γ_{CH})	δ_{NO}
La	1250vs 1245vs 1230m 1205m 1183vs 1175vs	1050vs	780sh 776s	565sh 555sh 550s 545m 538m 528w	1148vs 1118w	1030s	972sh 966w 820s 758m	860s 852m
Ce	1245vs 1230vs 1212m 1182vs 1170vs	1050vs	777sh 772s	561m 554sh 552s 545m 539m 532w	1142vs 1113w	1031s	975sh 970w 822s 815m 760m	860m 855sh
Pr	1245vs 1235vs 1215sh 1185vs 1172vs	1053vs	776sh 772s	556sh 552sh 550s 540m 534m 528m	1145vs 1114w	1035s	975sh 968w 825s 815m 765m	860m 852sh
Nd	1245vs 1235vs 1214sh 1185vs 1172vs	1053vs	776s	556sh 550s 542sh 537m 531m	1145vs 1114w	1035s	970w 824s 816m 761m	860m 856sh
Sm	1250vs 1238vs 1227vs 1210sh 1180vs 1171vs	1051vs	772s	558sh 554m 550s 545m 539w 532m	1141vs 1111w	1032s	968w 822s 815s 758m	862m 856sh
Eu	1250vs 1240vs 1230sh 1210sh 1182vs 1175vs	1052s	772s	553sh 550s 542sh 536m 532m	1142vs 1110m	1035s	968w 820s 815sh 758m	862m 858sh
Gd	1255vs 1245vs 1235sh 1215sh 1190vs 1181sh	1056vs	776s	556sh 552sh 550s 544sh 537m 532m	1150vs 1118m	1038s	968w 822s 815sh 762m	862m
Tb	1252vs 1242vs 1230vs 1211sh 1186vs 1178sh	1055vs	772s	553sh 550s 545sh 538m 533m	1145vs 1112m	1038s	968w 820s 815sh 760s	861m
Dy	1255vs 1242vs 1228vs 1210sh 1190vs 1178sh	1055vs	775s	551sh 549s 534m 530m	1145vs 1114s 1105sh	1038vs	970w 822s 818sh 760s	863m
Ho	1255vs 1242vs 1230vs 1212sh 1190vs 1180sh	1058vs	775s	554sh 551s 537sh 532m	1147vs 1112s 1100sh	1039vs	968w 825s 818sh 760s	863m
Er	1255vs 1237vs 1227vs 1212sh 1186vs 1175sh	1053vs	772s	553sh 550s 539sh 535m 530m	1144vs 1110m 1100sh	1036vs	968w 820s 814sh 758s	860m
Tm	1255vs 1240vs 1230vs 1212sh 1190vs 1180vs	1057vs	772s	553sh 550s 537sh 532m	1145vs 1112sh	1038vs 1022sh	967w 820s 815sh 758s	860m
Y	1255vs 1245vs 1232vs 1217sh 1193vs 1182sh	1060vs	772s	552sh 550s 535m 532m	1150vs 1118m 1105sh	1040vs	970w 819s 814sh 758s	860m
4-picNO	1259vs 1228m 1212s				1190vs 1140w	1048s 1035sh	968w 830m 756vs	860s

s = forte; m = média; v = muito; w = fraca; sh = ombro

Tabela 6.16. Dados (cm^{-1}) dos espectros de absorção na região do infravermelho da pyO e dos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$.

Ln	$\nu_{\text{asSO}} + \nu_{\text{NO}}$	ν_{SO}	$\nu_{\text{CS}} + \nu_{\text{CH}}$	C-H NO PLANO(δ_{CH})	RESPIRAÇÃO DO ANEL	C-H FORA DO PLANO (γ_{CH})	δ_{NO}
La	1245vs 1230vs 1218vs 1210sh 1175vs 1165vs	1055sh 1047vs	776vs 763sh	1145vs 1135vs	1032vs 1024sh	930sh 924m	839s 824s
Ce	1248vs 1235vs 1220s 1212sh 1180vs 1170sh	1060s 1050vs	780sh 773s 765sh	1150vs 1138s	1033vs 1025sh	930sh 922m	838s 820s
Pr	1250vs 1238vs 1218s 1182vs 1172sh	1059s 1050vs	780sh 775s 765sh	1151vs 1140s	1036vs 1025sh	928sh 920m	840s 824s
Nd	1250vs 1235vs 1217vs 1200sh 1182vs 1178sh	1060s 1050vs	783sh 776s 770sh	1148vs 1138sh	1035vs 1026sh	930sh 924m	839s 823s
Sm	1250vs 1240vs 1228vs 1185vs 1172sh	1061s 1051vs	785sh 777s 768sh	1153vs 1149sh 1140sh	1036s 1026sh	930sh 922m	840s 824s
Eu	1252vs 1241vs 1220vs 1190vs 1175sh	1066sh 1059vs	787sh 779s 770sh	1157vs 1150sh 1143sh	1042s 1029sh	935sh 928m	842s 828s
Gd	1250vs 1240vs 1218vs 1190vs 1182sh 1174sh	1061sh 1053vs	785sh 777s 768sh	1154vs 1148sh 1140sh	1040s 1027sh	930sh 923m	840s 824s
Tb	1249vs 1238vs 1216vs 1206sh 1190vs 1185sh	1060sh 1052vs	780sh 773s 765sh	1151vs 1147sh 1138sh	1038s 1025sh	925sh 920m	838s 822s
Dy	1250vs 1240vs 1216vs 1190vs 1180sh 1170sh	1062sh 1054vs	783sh 773s 768sh	1155vs 1148sh 1140sh	1040vs 1027sh	932sh 925m	839s 824s
Ho	1250vs 1242vs 1218vs 1195vs 1183sh 1173sh	1062sh 1058vs	785sh 776s 766s	1156vs 1148sh 1140sh	1040vs 1027sh	930sh 922m	840s 825s
Er	1255vs 1242vs 1218vs 1198vs 1180sh 1175sh	1065sh 1058vs	785sh 776s 767s	1154vs 1148sh 1140vs	1040vs 1028sh	935sh 928m	841s 824s
Tm	1248vs 1238vs 1220sh 1192vs 1178sh 1172sh	1060sh 1056vs	784sh 773s 765s	1150vs 1142sh 1132vs	1038vs 1027sh	930sh 925m	840s 822s
Y	1247vs 1238vs 1210sh 1190vs 1180sh 1170sh	1060sh 1054vs	780sh 772s 763s	1150vs 1145sh 1135sh	1038vs 1025sh	928sh 922m	838s 820s
pyO	1240vs		763s	1168s	1012s	912m	834s

s = forte; m = média; v = muito; w = fraco; sh = ombro

Figura 6.9. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos:

- a) 4-picNO
- b) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$
- c) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Figura 6.10. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos:

- a) pyO
- b) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$
- c) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Figura 6.11. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos:

- a) $\text{Y}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$
- b) $\text{Gd}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$
- c) $\text{Pr}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$

Figura 6.12. Espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos:

- a) $\text{Ce}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$
- b) $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$
- c) $\text{Tm}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$

6.8. ESPECTROS ELETRONICOS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL

6.8.1. Introdução

No capítulo 2 comentamos algumas características dos lantanídeos e mencionamos que determinados íons tripositivos apresentam bandas de absorção na região do visível. Dentre eles pode-se destacar o Nd^{3+} que absorve intensamente nesta região e por ser (juntamente com o Eu^{3+}) o mais estudado espectroscopicamente, será de particular importância em nosso trabalho, uma vez que foi possível a obtenção dos espectros dos compostos $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ no estado sólido e em solução metanólica. Tais espectros possibilitam obter informações quanto ao tipo de interação metal-ligante, e também sugerir se assimetria ao redor do íon metálico central é cúbica ou não cúbica (exceto no caso da simetria D_{4d}). Estas informações podem ser extrapoladas aos outros compostos da série se for constatado através dos difratogramas de raios-X o isomorfismo entre eles.

6.8.2. Considerações Espectroscópicas sobre os íons Ln^{3+}

Considerando as interações eletrostáticas e o acoplamento spin-órbita obtem-se os níveis energéticos das configurações $4f^n$ ou $4f^{14-n}$ dos íons Ln^{3+} , os quais são expressos por:

$$2S+1L_J$$

onde: $L \longrightarrow$ é o momento angular orbital total.

$S \longrightarrow$ é o momento angular de spin eletrônico total.

$J \longrightarrow$ é o momento angular total (é o vetor soma de L e S)

$2S + 1 \longrightarrow$ é a multiplicidade de spin.

A Tabela 6.17 /63/ contém: I) os termos possíveis provenientes das configurações $4f^n$ e $4f^{14-n}$, especificamente aqueles em que n varia de 1 a 13; II) o termo fundamental de cada espécie; III) os desdobramentos máximos Stark de cada termo fundamental.

A partir desta Tabela, observa-se que:

- a) os termos da configuração $4f^n$ (básica) são coincidentes com aqueles da configuração $4f^{14-n}$ (complementar), devido ao fato do número de elétrons numa dada configuração ser igual ao número de espaços vazios da outra (princípio de equivalência de elétrons e buracos) /64/;
- b) para configuração com número de elétrons ímpar a multiplicidade dos termos é par e vice-versa;
- c) o termo fundamental é aquele de máxima multiplicidade. No caso de 2 ou mais termos apresentarem o mesmo valor para $2S+1$, o termo de maior L será o mais estável;
- d) levando-se em conta o acoplamento spin-órbita, define-se como termo fundamental aquele com valor de J igual a:
 - d.1) $L - S \longrightarrow$ para as configurações básicas;

Tabela 6.17. Termos das configurações dos íons Ln^{3+}

Ln^{3+}	CONF. $4f^n$	TERMO FUND.	DEGENE- RESCÊNCIA J^*	T E R M O S $2s + 1 L$		DEGENE- RESCÊNCIA J^*	TERMO FUND.	CONF. $4f^{14-n}$	Ln^{3+}
				P O S S Í V E I S	Nº TOTAL				
Ce	f^1	$2F_{5/2}$	3	$2F$	1		$2F_{7/2}$	f^{13}	Yb
Pr	f^2	$2H_4$	9	$1(SDGI), 3(PFH)$	7		$2H_6$	f^{12}	Tm
Nd	f^3	$4I_{9/2}$	5	$2(PDFGHKIL), 4(SDFGI)$ 2222	17		$4I_{15/2}$	f^{11}	Er
Pm	f^4	$5I_4$	9	$1(SDFGHKILN), 3(PDFGHKILM), 5(SDFGI)$ 24 423 2 3243422	47		$4I_{18}$	f^{10}	Ho
Sm	f^5	$2H_{5/2}$	3	$2(PDFGHKILMNO), 4(SPDFGHKILM), 6(PFH)$ 457675532 2344332	73		$6H_{15/2}$	f^9	Dy
Eu	f^6	$7F_0$	1	$1(SPDFGHKILMNQ), 3(PDFGHKILMNO), 5(SPDFGHKIL), 7F$ 4 648473422 659796633 32322	119		$7F_6$	f^8	Tb
Gd	f^7	$8S_{7/2}$	4	$2(SPD F G HIKLMNOQ), 4(SPDFGHKILMN), 6(PDFGHI), 8S$ 25710 10 997542 226575533	119		$8S_{7/2}$	f^7	Gd

-(*) Número máximo de subníveis Stark no nível fundamental.

-Os números colocados abaixo dos termos indicam quantas vezes o mesmo aparece.

- d.2) $L = S \longrightarrow$ quando o número de elétrons for 7;
 d.3) $L + S \longrightarrow$ para as configurações complementares.

e) o número quântico de momento angular, J , assume valores inteiros para configurações em que o número de elétrons é par e valores fracionários para configurações com número ímpar de elétrons f .

Um átomo ou íon livre apresenta simetria esférica e cada nível é degenerado de um número de vezes igual a $2J+1$. Considerando o íon num ambiente químico, a simetria esférica é destruída, pois o campo eletrostático provocado pelos íons ou moléculas polares que o circundam produz pequenas perturbações nos níveis $2S+1L_J$ característicos do íon livre. Usualmente, o ambiente ao redor do íon Ln^{3+} é de uma microsimetria bem definida (mais baixa do que esférica) e os efeitos do campo cristalino são muito fracos, mas produzem um desdobramento desses níveis (efeito Stark) que dependerá da simetria pontual em volta do íon; no máximo podem ser obtidos $2J+1$ subníveis, se o número de elétrons f é par. O teorema de Kramer mostra que para sistemas com número de elétrons ímpar há uma degenerescência binária nos estados de energia, que não pode ser removida por qualquer campo elétrico, e então o número máximo de subníveis obtidos é $J+1/2$. Essa degenerescência remanescente pode ser removida somente pela aplicação de um campo magnético, ou por interações de troca entre íons paramagnéticos /64, 65/.

A diferença de energia entre os subníveis Stark é da ordem de 100 cm^{-1} , muito menor do que aquela existente

entre os níveis com diferentes valores de J . A Figura 6.13 ilustra as diversas energias para o íon Eu^{3+} , o qual apresenta:

a) configuração $[\text{Xe}]4f^6$;

b) termo fundamental 7F_J , onde J assume os valores compreendidos entre $L-S$ a $L+S$, ou seja, $0 \leq J \leq 6$;

c) J se desdobrando no máximo em $2J+1$ subníveis;

Figura 6.13. Diagrama esquemático das energias aproximadas devido as perturbações sofridas pelo íon Eu^{3+} /66/.

Nota-se ainda da Tabela 6.17 que o número de termos cresce com o aumento do número de elétrons equivalentes f , consequentemente o esquema dos níveis torna-se mais complexo. Em

algumas configurações, determinados termos aparecem mais de uma vez; por exemplo, para o íon Nd^{3+} cada um dos termos 2D , 2F , 2G e 2H ocorrem duas vezes, isto quer dizer que para um mesmo nível $^{2S+1}L_J$, tem-se 2 estados energéticos diferentes. Portanto, em casos como este, a designação dos termos Russel-Saunders por seus valores de L e S não é suficiente para especificar os diversos estados sugeridos e se faz necessários o uso de outros números quânticos /64/.

Racah /67/ mostrou como classificar os estados de uma configuração f^n de uma maneira sistemática, usando a teoria dos grupos. Segundo sua teoria há o aparecimento de outros 3 números quânticos $W(w_1, w_2, w_3)$, $U(u_1, u_2)$ e v ; no entanto, maiores discussões são dispensadas neste trabalho e podem ser encontradas no trabalho de Nascimento /64/.

Os espectros dos complexos lantanídicos diferem significativamente daqueles dos elementos de transição 3d. Enquanto nos espectros dos metais de transição 3d, as bandas são largas e difusas devido ao envolvimento direto dos orbitais d na complexação, nos complexos lantanídicos, de um modo geral, os espectros apresentam bandas finas e fracas, pois são originárias das transições que ocorrem entre os níveis 4f, blindados por $5s^2 5p^4$. Isto é melhor entendido examinando a grandeza das perturbações sobre os respectivos orbitais /68/:

i) complexos de metais de transição 3d $\longrightarrow$ repulsões intereletrônicas $\leq$ campo cristalino $\gg$ acoplamento spin-órbita $>$ energia térmica;

ii) complexos de metais de transição $f \rightarrow$ repulsões intereletrônicas $\gg$ acoplamento spin-órbita $>$ campo cristalino $\simeq$ energia térmica.

Comentamos anteriormente, que cada nível J pode ser desdobrado pela ação do campo cristalino em subníveis, e a partir da interpretação dos espectros, esses desdobramentos têm sido úteis no estudo da microssimetria do íon metálico dos complexos. As transições eletrônicas que podem ocorrer entre esses níveis Stark podem ser conhecidas observando os critérios estabelecidos por algumas das seguintes regras de seleção [69-71]:

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

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

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

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

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

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

As transições eletrônicas observadas nos espectros de absorção ocorrem principalmente pelos mecanismos de D.E. e D.M.; as transições de Q.E. têm sido admitidas [72] mas são muito fracas. Segundo as regras de seleção estabelecidas por Laporte, são proibidas as transições de D.E. entre estados de mesma paridade no interior da configuração f^n . No entanto, para

um íon em um ambiente químico, estas transições podem tornar-se possíveis através de algum mecanismo que envolva a remoção do centro de simetria do mesmo. Tais transições são chamadas "transições de dipolo elétrico induzido" e dois mecanismos são possíveis /69, 73/:

- i) Mecanismo Estático → ocorre no caso do grupo pontual do íon ou molécula não possuir centro de simetria;
- ii) Mecanismo Vibrônico → surge em função da existência de vibrações, pois o centro de simetria do íon central é deslocado de sua posição original e o sistema torna-se num dado instante não centrossimétrico.

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

- a) Variação na intensidade das bandas.
- b) Desdobramento das bandas de absorção.
- c) Pequenos deslocamentos das linhas espectrais para comprimentos de onda maiores.

Observou-se que algumas transições $f-f$ são mais intensas no espectro de alguns íons complexados do que naquele do respectivo cátion hidratado. Em certos casos, dependendo da natureza do ligante, a intensidade da banda pode aumentar de 10 a 100 vezes /74-76/. Estas transições são

denominadas hipersensitivas e tanto a forma quanto a intensidade das bandas é função do número de coordenação, da natureza do ligante, da simetria e concentração dos íons Ln^{3+} /77, 78/.

As intensidades das transições dos íons Ln^{3+} foram objeto de muitos estudos. Judd /79/ e Ofelt /80/, independentemente, propuseram uma teoria para explicá-las, a qual ajusta-se também para as transições hipersensitivas. Estas transições, geralmente, obedecem a regra de seleção $\Delta J = \pm 2$, que é correspondente ao processo de radiação quadrupolar elétrico. No entanto, é praticamente certo que elas são fundamentalmente de caráter dipolar elétrico. Seu mecanismo pode ser descrito por 2 caminhos fisicamente relacionados: a teoria da heterogeneidade do dielétrico /81/ e o modelo de polarização ligante /82/. Os componentes dipolares do campo de radiação induz a um conjunto de dipolos elétricos momentâneos no ambiente ligante que pode acoplar com os elétrons 4f através das interações de quadrupolo eletrostático(Ln)-dipolo(ligante). Num complexo não centrossimétrico, ou num centrossimétrico, sujeito a um modo vibracional ímpar, amplificações grandes das transições $4f \rightarrow 4f$ podem ser obtidas a partir dessas interações quadrupolar-dipolar induzida, as quais, muito frequentemente, são atribuídas como pseudoquadrupolar. Uma discussão mais detalhada sobre o assunto é fornecida por Judd /83/.

Dos íons $\text{Pr}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Dy}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ que apresentam hipersensitividade, os mais estudados são os dos elementos Nd e Eu, para os quais o estudo espectral permite obter informações quanto à natureza das ligações, simetria e geometria

das espécies. Na tabela 6.18 estão apresentadas as transições hipersensitivas dos íons Ln^{3+} /84/.

Henrie e colaboradores /84/, discutiram a hipersensitividade fazendo correlação entre a força do oscilador e a basicidade do ligante. Eles estabeleceram três generalizações úteis:

- a) um aumento no caráter básico do ligante resulta num aumento na intensidade da absorção;
- b) o decréscimo na distância de ligação metal-ligante resulta em intensidades maiores;
- c) quanto maior o número de ligantes coordenados maior será o aumento da intensidade.

Tabela 6.18. Transições hipersensitivas dos íons Ln^{3+} .

Ln^{3+}	T R A N S I Ç Ã O	NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})
Pr	$^3\text{H}_4 \longrightarrow ^3\text{P}_2$	22500
	$^3\text{H}_4 \longrightarrow ^1\text{D}_2$	17000
Nd	$^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow ^4\text{G}_{7/2}, ^3\text{K}_{13/2}$	19200
	$^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow ^2\text{G}_{7/2}, ^4\text{G}_{5/2}$	17300
Sm	$^6\text{H}_{5/2} \longrightarrow \begin{cases} ^6\text{P}_{7/2} \\ ^4\text{D}_{1/2} \\ ^4\text{F}_{9/2} \end{cases}$	26600
	$^6\text{H}_{5/2} \longrightarrow ^6\text{F}_{1/2}$	6200
Eu	$^7\text{F}_0 \longrightarrow ^5\text{D}_2$	21500
Dy	$^6\text{H}_{15/2} \longrightarrow ^6\text{F}_{11/2}$	7700
	$^6\text{H}_{15/2} \longrightarrow ^4\text{G}_{11/2}, ^4\text{I}_{15/2}$	23400
Ho	$^5\text{I}_8 \longrightarrow ^3\text{H}_6$	28000
	$^5\text{I}_8 \longrightarrow ^5\text{G}_6$	22200
Er	$^4\text{I}_{15/2} \longrightarrow ^4\text{G}_{11/2}$	26500
	$^4\text{I}_{15/2} \longrightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	19200
Tm	$^3\text{H}_6 \longrightarrow ^3\text{H}_4$	12600

6.8.3. Espectros de Absorção na Região do Visível dos Compostos $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$.

6.8.3.1. Aspectos Gerais

O termo do nível fundamental do íon Nd^{3+} é o $^4\text{I}_{9/2}$. Geralmente, os estudos espectroscópicos na região do visível dos complexos desse íon são desenvolvidos para as bandas que aparecem por volta de 17000 cm^{-1} e 23000 cm^{-1} correspondentes às transições $^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$ e $^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow ^2\text{P}_{1/2}$, respectivamente [70, 85].

Comumente, as transições hipersensitivas $^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow ^2\text{G}_{7/2}$ e $^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ não podem ser distinguidas uma das outras, aparecem compostas, porque ocorrem em regiões muito próximas. Entretanto, à baixa temperatura as transições estão melhor resolvidas e aparentemente, pode-se fazer uma distinção entre elas.

A transição $^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ não é hipersensitiva, mas torna-se muito útil porque não se desdobra num campo cristalino ($J + 1/2$), independente do ambiente de simetria em que o íon se encontra e pode, portanto, permitir o cálculo do baricentro do nível $^4\text{I}_{9/2}$.

O íon Nd^{3+} possui número de elétrons f ímpar (J fracionário) e dependendo do tipo de simetria que o envolve há duas possibilidades de desdobramento dos níveis de energia $^{2S+1}\text{L}_J$ (quanto ao número de componentes) [65]:

- 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 $J+1/2$ /65/.

A Tabela 6.19 /86/ apresenta as duas possibilidades de desdobramentos dos níveis de energia para $J = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ e $9/2$.

Observa-se desta tabela que para transição $^4I_{9/2} \longrightarrow ^2P_{1/2}$ podem aparecer no espectro no máximo três bandas (simetria cúbica) ou cinco bandas (simetria não cúbica), Figura 6.14. No caso das transições $^4I_{9/2} \longrightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}$, na temperatura de 4 K, como provavelmente apenas o componente Stark inferior do nível de base está populado, poder-se-á observar no máximo cinco bandas (simetria cúbica) e sete bandas (simetria não cúbica), Figura 6.15.

Tabela 6.19. Classificação dos grupos de pontos e desdobramentos dos níveis J(fracionário) nas várias simetrias (*).

S I S T E M A	V A L O R D E J				
	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2
1. CÚBICO					
1.1 O_h, O, T_d	1	1	2	3	3
1.2 T_h, T	1	1(2)	2(3)	3(4)	3(5)
2. NÃO CÚBICO					
2.1 Hexagonal					
2.1.1 $D_{6h}, D_6, C_{6v}, D_{3h}$	1	2	3	4	5
2.1.2 C_{3v}, D_3, D_{3d}	1	2(3)	3(4)	4(5)	5(7)
2.1.3 $C_{6h}, C_6, C_{3h}, C_{3i}, C_3$	1(2)	2(4)	3(6)	4(8)	5(10)
2.2 Tetragonal					
2.2.1 $D_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{2d}$	1	2	3	4	5
2.2.2 S_4, C_4, C_{4h}	1(2)	2(4)	3(6)	4(8)	5(10)
2.3 Simetrias mais baixas					
2.3.1. C_{2v}, D_2, D_{2h}	1	2	3	4	5
2.3.2 $C_1, C_i, C_s, C_2, C_{2h}$	1(2)	2(4)	3(6)	4(8)	5(10)

(*) Os números entre os parênteses indica o número de subníveis campo magnético para a dada simetria.

Figura 6.14. Número máximo de transições $4I_{9/2} \longrightarrow 2P_{1/2}$ para o íon Nd^{3+} em simetria não cúbica.

Figura 6.15. Transições $4I_{9/2} \longrightarrow 2G_{7/2}$, $4G_{5/2}$ e $4I_{9/2} \longrightarrow 2P_{1/2}$ do íon Nd^{3+} , onde somente o nível Stark de base está populado (temperatura do He líquido).

6.8.3.2. Análise e Dados dos Espectros de Absorção dos Compostos de Adição.

Os espectros de absorção registrados no estado sólido, à temperatura ambiente (298 K) e do nitrogênio líquido (77 K), e em solução metanólica dos compostos $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ estão, respectivamente, apresentados nas Figuras 6.16 e 6.17. Nota-se, em ambos os casos, que o espectro registrado à baixa temperatura aparece melhor resolvido e com maior número de bandas em relação ao espectro obtido à temperatura ambiente. No entanto, não fizemos qualquer atribuição por não termos conseguido dados suficientes da transição $^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow ^2\text{P}_{1/2}$, em ambos os casos, que permitissem calcular o baricentro do nível $^4\text{I}_{9/2}$.

Observa-se através dos espectros que as transições $^4\text{I}_{9/2} \longrightarrow ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$ apresentam um número de bandas superior a cinco, sugerindo que provavelmente o íon Nd^{3+} nos compostos de adição está envolvido numa simetria não cúbica, fato que poderia ser confirmado caso o espectro fosse registrado à 4 K. Os espectros de emissão dos compostos de Eu foram interpretados como mais característicos em termos de uma simetria C_{3v} para o íon metálico central, o que reforça nossa sugestão de simetria não cúbica ao redor do íon Nd^{3+} , uma vez que em ambas as séries verifica-se pelos difratogramas de raios-X o fenômeno do isomorfismo.

Foi possível determinar, a partir dos espectros, os valores dos parâmetros espectroscópicos β , $b^{1/2}$, δ

Figura 6.16. Espectro de absorção na região do visível do composto $\text{Nd}(\text{MS})_2 \cdot 2(4\text{-picNO})$: a) em solução metanólica; b) no estado sólido a 77 K; c) no estado sólido a 298 K

Figura 6.17. Espectro de absorção na região do visível do composto $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$:
 a) em solução metanólica; b) no estado sólido a 77 K; c) no estado sólido a 298 K

e P. A seguir foram apresentadas algumas considerações sobre cada um dos parâmetros, os valores obtidos e algumas conclusões para os compostos em estudo.

a) Parâmetro nefelauxético (β)

O parâmetro β fornece informações sobre o "efeito nefelauxético" que está relacionado com a eletronegatividade dos ligantes, ou seja, com o grau de covalência nas ligações metal-ligante /87/. Com aumento do caráter covalente da interação metal-ligante ocorrem deslocamentos das linhas espectrais para regiões de menor frequência. Esses deslocamentos para os metais de transição d, estão relacionados ao parâmetro de repulsão intereletrônica de Racah (B), que é função do ligante, do íon metálico central e da estereoquímica /88/. À medida que a ligação metal-ligante torna-se parcialmente covalente, espera-se uma diminuição dos parâmetros de repulsão, como resultado da expansão da nuvem eletrônica devido à sua participação direta nas ligações.

O parâmetro β é dado por:

$$\beta = \frac{B}{B_0} \quad (2)$$

onde B e B_0 são, respectivamente, os parâmetros de repulsão intereletrônica de Racah do íon no complexo e do íon livre. A expressão (2) é válida apenas no caso dos íons dos metais de transição do bloco d; pois para os íons Ln^{3+} a separação dos níveis $^2S + ^1L_J$ depende do parâmetro de repulsão

intereletrônica e do acoplamento spin-órbita e como não se conhece os dados espectrais para o íon livre, exceto os do Pr^{3+} /89, 90/, o parâmetro nefelauxético β é calculado experimentalmente pela expressão:

$$\beta = \frac{\bar{\nu}_{\text{complexo}}}{\bar{\nu}_{\text{íon aquo}}} \quad (3)$$

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

Pelo fato da grande maioria dos complexos lantanídicos serem instáveis em solução aquosa, Caro e Derouet /91/ discutiram detalhadamente a determinação experimental de β para os compostos no estado sólido, com ênfase para os compostos de Nd^{3+} . Propuseram que tal determinação deve ser realizada usando-se como referência uma matriz LaF_3 dopada com Nd^{3+} , empregando-se a equação 4. Este padrão foi escolhido porque possui estrutura conhecida, bandas de absorção finas, e por apresentar pequeno deslocamento nefelauxético quando comparado a outros compostos de lantanídeos.

$$\beta = \frac{G \left| {}^{2S+1}L_J \text{ (complexo)} \right|}{G \left| {}^{2S+1}L_J (\text{Nd}^{3+}): \text{LaF}_3 \right|} \quad (4)$$

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

No entanto, a equação (4) é limitada, pois dependendo de como se calcula o baricentro da banda, pode-se obter valores diferentes para β . Por exemplo, Caro e Derouet /91/ sugerem para o cálculo do baricentro dos níveis a expressão (5):

$$E_{\text{baricentro}} = E\left(2S+1L_{J(1)}\right) + \frac{\sum_{n=1}^{n=J+1/2} \left| \left(E^{2S+1L_{J(n)}} \right) - \left(E^{2S+1L_{J(1)}} \right) \right|}{J+1/2} \quad (5)$$

a qual corresponde a média aritmética nos cálculos dos subníveis energéticos, sem levar em conta os pesos das representações irredutíveis. Porém, no desdobramento de um determinado nível para uma dada simetria, deve-se considerar os respectivos pesos das representações. Desse modo, para o cálculo do baricentro utilizar-se-à a seguinte relação /64/:

$$E_{\text{baricentro}} = \frac{\sum_i E(\Gamma_i) \cdot \chi_{\Gamma_i}(\Gamma_i)}{\sum_i \chi_{\Gamma_i}(\Gamma_i)} \quad (6)$$

onde:

$E(\Gamma_i)$ = energia do subnível i cuja representação no grupo teórico é Γ_i ;

$\chi(\Gamma_i)$ = caráter da operação identidade na representação Γ_i , corresponde à multiplicidade do subnível i .

A soma se estende para todos os subníveis.

Frequentemente, a determinação do baricentro das bandas (G) é feita por integração numérica da curva, utilizando-se a regra de Simpson /92/.

Caro e Derouet /91/ calcularam o β , baseados no estudo espectroscópico da espécie $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$, desenvolvido por Caspers e colaboradores /93/. Em tal estudo, considerando apenas

a média aritmética dos níveis, determinou-se que a estabilização do campo cristalino do nível $^4I_{9/2}$ é $-195,4 \text{ cm}^{-1}$.

Para o cálculo do baricentro do $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$, Caspers e colaboradores /93/ consideram a média aritmética da posição dos baricentros das duas transições $^2G_{7/2}$ e $^4G_{5/2}$ do $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ em relação ao nível fundamental, mais a energia de estabilização do campo cristalino (centro de gravidade do nível $^4I_{9/2}$) e obtiveram o valor 17329 cm^{-1} . No caso da transição $^4I_{9/2} \longrightarrow ^2P_{1/2}$ segue-se a orientação de Caro e Derouet /91/, os quais admite a banda de absorção de maior intensidade para o composto em estudo como correspondente à posição do baricentro do nível Stark de base, e esta é relacionada ao valor da absorção 23468 cm^{-1} , do mesmo nível, do padrão de referência $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$.

O parâmetro nefelauxético, mais provável, pode ser obtido considerando os β_i calculados para as várias transições:

$$\bar{\beta} = \frac{\sum \beta_i}{n} \quad (7)$$

onde:

$\bar{\beta}$ = valor médio do coeficiente nefelauxético

n = número de níveis

i = índice de um nível particular

b) Fator de covalência ($b^{1/2}$)

Este fator é calculado a partir de β . Ele expressa a quantidade de mistura dos orbitais 4f do íon Ln^{3+} com os orbitais do ligante, ou seja, o caráter covalente da interação Ln-L. É dado pela expressão (8) /94/:

$$b^{1/2} = [1/2 \cdot (1-\beta)]^{1/2} \quad (8)$$

Quanto maior o valor de $b^{1/2}$ tanto mais covalente o caráter da ligação metal-ligante. Para os complexos lantanídicos, $b^{1/2}$, é geralmente muito baixo.

c) Parâmetro de Sinha (δ)

Está diretamente relacionado com β e expressa o grau de covalência de uma ligação. Porcentualmente, δ é expresso por:

$$\delta = \frac{1 - \beta}{\beta} \times 100 \quad (9)$$

Segundo Sinha /95/, quando : $\delta < 1,5$ o caráter covalente é fraco
 $\delta > 1,5$ o caráter covalente é forte

Na Tabela 6.20 encontra-se os parâmetros espectroscópicos calculados a partir dos espectros dos compostos $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$, registrados no estado sólido à temperatura ambiente.

Tabela 6.20. Parâmetros espectroscópicos para os compostos de fórmula geral $\text{Nd}(\text{M5})_3 \cdot 2\text{L}$ no estado sólido, à temperatura ambiente.

L	Transição	Transição		$\bar{\beta}$	$b^{1/2}$	δ (%)
	$4\text{I}_{9/2} \rightarrow 2\text{G}_{7/2}, 4\text{G}_{5/2}$	$4\text{I}_{9/2} \rightarrow 2\text{P}_{1/2}$				
	$\bar{G}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{G}(\text{cm}^{-1})$	β			
4-picNO	17192	23305	0,993	0,993	0,059	0,705
pyO	17173	23293	0,993	0,992	0,063	0,806

Em ambos os casos, os valores obtidos permitem afirmar que a interação entre o íon Nd^{3+} e o ligante aminóxido aromático é essencialmente eletrostática indicando pequena participação dos orbitais 4f na ligação.

d) Força do Oscilador (P)

Este parâmetro é usado para quantificar as intensidades das absorções. A força do oscilador de uma transição hipersensitiva sofre uma variabilidade muito maior com as mudanças que possam ocorrer ao redor do cátion central do que a de uma transição não hipersensitiva.

As transições hipersensitivas tem sido estudadas numa variedade de sistemas ligantes: sólidos, fundidos, aquosos, não aquosos e no estado de vapor /84/.

No nosso caso, a partir das transições hipersensitivas $^4I_{9/2} \longrightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}$ para o íon Nd^{3+} determinou-se a força do oscilador (P) para os compostos de adição, considerando os espectros de absorção em solução metanólica, aproximadamente, 0,02 M. As intensidades foram encontradas medindo-se a área sob a curva de absorção e calculando P pela expressão /77/:

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

onde:

η = índice de refração da solução, à temperatura em que se registrou o espectro

$\tilde{\nu}$ = energia de transição em número de ondas (cm^{-1})

ϵ = coeficiente de absortividade molar

$$\int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{A}{b \cdot c} \quad \left\{ \begin{array}{l} b \rightarrow \text{caminho óptico} \\ c \rightarrow \text{concentração molar da amostra (mols/L)} \end{array} \right.$$

$A \rightarrow$ área total da banda (cm^{-1}), determinada pela integração numérica da curva, empregando-se a Método de Simpson /92 /.

P = força do oscilador

Na Tabela 6.21 estão apresentados os dados obtidos para os compostos $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$.

Tabela 6.21. Força do Oscilador (P) para os compostos de fórmula geral $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2L$, em solução metanólica.

L	C (mols/L)	η	A (cm^{-1})	$P \times 10^6$
4-picNO	0,0210	1,338	197,72	17,04
2pyO	0,0198	1,329	182,94	16,82

Observando as Figuras 6.16 e 6.17 nota-se que os espectros de absorção em solução metanólica, dos compostos de adição de Nd, são significativamente diferentes em relação àqueles registrados para os compostos no estado sólido. A partir disso, é possível sugerir que as moléculas do ligante aminóxido não estão coordenadas ao íon Ln^{3+} em solução, devido aos efeitos interativos provocados pelo metanol, uma vez que os dados de condutância (página 83) evidenciam modificações no comportamento eletrolítico do complexo, $\text{Pr}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$, com a diminuição da concentração da solução.

Nota-se também, que os espectros dos complexos em solução são similares quanto a forma, quando comparados com aqueles dos sais hidratados /18/ e anidros /17/ (Figura 6.18), registrados nas mesmas condições. No entanto, a força do oscilador dos compostos de adição é aproximadamente o dobro daquela encontrada para os referidos sais. Esta variação provavelmente, deve-se às espécies existentes em solução, pois enquanto na solução dos sais tem-se $\text{Nd}(\text{MS})_3$ e moléculas do solvente, para os compostos de adição além dessas espécies estão também as moléculas do ligante que influenciam o cátion Nd^{3+} o suficiente para aumentar a intensidade da banda na região das transições hipersensitivas.

Analogamente, comparando-se os espectros dos compostos de adição obtidos com os ligantes 3-picNO /96/, 4-picNO, pyO e 2-picNO /5/, apresentados nas Figuras 6.19 e 6.20 observa-se uma grande semelhança. Os valores de P apresentam a mesma magnitude, que associados à similaridade existente entre os espectros, evidenciam que o ambiente químico ao redor do íon Nd^{3+}

deve ser o mesmo em solução metanólica independente do ligante aminóxido.

Figura 6.18. Espectro de absorção na região do visível, em solução metanólica, dos compostos:
a) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /18/; b) $\text{Nd}(\text{MS})_3$ /17/.

Figura 6.19. Espectro de absorção na região do visível, em solução metanólica, dos compostos:
 a) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$; b) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$; c) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$

Figura 6.20. Espectro de absorção na região do visível, em solução metanólica, dos compostos:
 a) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(2\text{-picNO})$; b) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 4(2\text{-picNO})$.

6.9. ESPECTROS DE EMISSÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL

6.9.1. Considerações Teóricas

Nos últimos anos tem aumentado o interesse dos pesquisadores em relação à espectroscopia de luminescência /97/. No campo da química de coordenação, é um instrumento que auxilia na caracterização dos complexos sintetizados, uma vez que os espectros de emissão podem fornecer informações relacionadas ao número de coordenação, natureza da ligação e simetria ao redor do centro metálico /98/.

A fluorescência e a fosforescência são processos em que a radiação é emitida por moléculas ou átomos que foram excitados por absorção de energia. Antes da excitação, a espécie está usualmente no estado fundamental singlete, S_0 . Como resultado da emissão de estados eletrônicos excitados a molécula retorna ao nível fundamental, embora muitas vezes para uma forma vibracionalmente excitada desse estado /99/.

Na Figura 6.21 representa-se esquematicamente o processo da fluorescência e fosforescência molecular.

A natureza do processo de emissão depende das multiplicidades de estado. Na fluorescência, os estados envolvidos na emissão de energia apresentam a mesma multiplicidade, comumente ocorrendo entre o primeiro estado excitado singlete, S_1 , e o estado fundamental singlete, S_0 . No entanto, se os estados envolvidos na emissão diferirem em spin ($\Delta S \geq 1$) o processo é

- a. —→ absorção
- b. —→ conversão interna (transição não radiante)
- c. —→ fluorescência
- d. —→ conversão interna (transição não radiante)
- e. —→ transição não radiante-transferência intersistema
- f. —→ absorção (proibida)
- g. —→ fosforescência
- h. —→ absorção triplete-triplete
- i. —→ conversão interna (transição não radiante)

Figura 6.21. Diagrama esquemático de nível do estado de energia :
S é singlete e T é triplete.

O estado S_0 é o estado fundamental e os números subscritos identificam os estados individuais /99/.

denominado fosforescência, geralmente ocorre do estado excitado triplete mais baixo, T_1 , ao estado singlete fundamental, S_0 (Fig. 6.21).

Os intervalos de tempo entre excitação e emissão no processo fluorescente são de 10^{-7} a 10^{-10} segundos, porém no processo fosforescente são superiores a 10^{-3} segundos.

Da Figura 6.21 observa-se que além do processo radiante ocorrem aqueles não radiantes, os quais são devidos à conversão de energia eletrônica em vibracional envolvendo estados excitados de multiplicidades iguais ou diferentes. O processo não radiante que ocorre entre o primeiro estado excitado e o estado triplete mais baixo é conhecido como transferência intersistema.

Uma grande variedade de complexos metálicos incluindo porfirinas, clorofilas, hidroxiquinolinas, ftalocianinas, e outros, fluorescem e fosforescem.

Levando-se em conta a espécie de emissão a ser esperada de um complexo metálico, vários fatores devem ser considerados. Os principais são:

- a) natureza do ligante;
- b) natureza do metal;
- c) natureza da perturbação provocada pelo metal sobre os níveis do ligante, ou pelo ligante sobre os níveis do metal;
- d) processos de transferência de energia intramolecular;

- e) interação do solvente;
- f) temperatura.

Os complexos dos íons lantanóides formam uma classe muito importante de espécies envolvidas nos processos de emissão. Em tais complexos há geralmente uma grande probabilidade de transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico. Este processo em complexos de Eu^{3+} está esquematicamente representado na Figura 6.22 e foi primeiro observado por Weissman em 1942 /100/.

Figura 6.22. Representação esquemática do processo de transferência de energia intramolecular em complexos de Eu^{3+} /101/.

Quando os complexos lantanídicos são convenientemente excitados, uma variedade de emissões espectrais podem surgir: a) linha de emissão do íon Ln^{3+} ; b) banda molecular fluorescente ou fosforescente; c) combinação de ambas bandas e linhas de emissão. No entanto, a emissão principal depende tanto do íon metálico tripositivo como do tipo de ligante no complexo.

As linhas fluorescentes características originam-se das transições dentro dos níveis 4f. Os cloretos anidros de todos os íons Ln^{3+} mostram uma linha fluorescente por excitação direta na região do ultravioleta próximo. Se, no entanto, os cristais hidratados são excitados, somente cinco dos íons apresentam emissão, sendo que Gd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} fluorescem fortemente, e Sm^{3+} e Dy^{3+} fracamente, e todos os outros mostram apenas muito fraca ou nenhuma fluorescência /102/.

A excitação dos quelatos dos lantanídeos na região do espectro de absorção do ligante também resulta em linha de emissão do íon correspondente.

O número possível de transições do íon lantanídico depende de sua configuração eletrônica, o que permite agrupá-los de acordo com o número de transições possíveis:

GRUPO I $\longrightarrow$ La^{3+} e Lu^{3+} ; para os quais os orbitais f vazios e totalmente preenchidos, respectivamente, impossibilitam a ocorrência de transições.

Gd^{3+} ; com configuração $4f^7$ não apresenta transições nas regiões do visível e infravermelho próximo.

GRUPO II $\longrightarrow$ Ce^{3+} e Yb^{3+} ; o único elétron ou buraco, respectivamente, possibilita a ocorrência de uma única transição.

GRUPO III $\longrightarrow$ Todos os outros íons Ln^{3+} . Neste grupo podem ocorrer múltiplas transições devido à grande quantidade de estados originados, sendo possível muitas emissões. No entanto, sabe-se que isto não é verdade e as emissões são originadas somente de alguns estados designados como níveis de ressonância. Esta particularidade proporciona uma situação favorável para interpretação dos resultados finais nos complexos quelatos.

Da Figura 6.23 observa-se que para os íons Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} os vários níveis de energias originados da configuração $4f^n$ são pouco espaçados um em relação ao outro, aumentando a probabilidade da ocorrência de transições não radiantes e conseqüentemente a linha de emissão para os complexos desses íons será muito fraca ou não existirá. No caso do Gd^{3+} o estado excitado mais baixo (32066 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 a subsequente fluorescência. Porém a forte fluorescência exibida pelos complexos de Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} justifica-se devido ao maior espaçamento existente entre o nível fundamental do íon e aquele excitado de menor energia, e também por esse estado emitente (nível de ressonância) estar próximo em energia do nível triplete dos ligantes estudados, o que não ocorre com os complexos de Gd^{3+} .

Crosby e colaboradores /102/ estudaram a transferência de energia intramolecular em quelatos dos íons Ln^{3+} e a função do estado triplete. Relataram os níveis de ressonância dos íons Ln^{3+} apresentados por diversos pesquisadores e também a localização média do nível triplete mais baixo de alguns complexos.

Esses níveis de ressonância estão listados na Tabela 6.22 e foram colocados no gráfico da Figura 6.24 juntamente com os níveis do estado triplete de alguns quelatos.

Os íons mais estudados são Eu^{3+} e Tb^{3+} . Em ambos, há uma grande diferença de energia entre os níveis ^7F e ^5D (Figura 6.23.) os quais correspondem, respectivamente, a emissão nas regiões do vermelho e verde do espectro visível. Entre os dois íons, os complexos de Tb^{3+} apresentam fluorescência mais intensa, porém seus valores elevados de J para o estado excitado mais baixo ($^5\text{D}_4$) e o fundamental ($^7\text{F}_J$; $J = 6, 5, 4 \dots 0$) responsáveis pelas transições eletrônicas, provocam o aparecimento de um número enorme de linhas pouco espaçadas, o que dificulta a sua contagem para o uso da teoria de grupo /103/. 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 (Figura 6.22), facilitando a interpretação dos espectros.

O íon Eu^{3+} possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$. O primeiro nível imediatamente superior ao fundamental, $^7\text{F}_J$, é o D_J , entre eles são possíveis as transições

Tabela 6.22. Posições aproximadas dos níveis de ressonância (N_r), em cm^{-1} , dos íons Ln^{3+} /102/.

Ln^{3+}	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Tm	Yb
N_r	17800	17250 19020	32066	20430	20958	21222 21300 20946 21268	10300

Figura 6.24. Níveis de ressonância dos íons Ln^{3+} ( ) e níveis de energia do estado triplete para os complexos (—). As linhas tracejadas conectam os níveis de energia para uma série de quelatos com o mesmo ligante /102/.

${}^7F_J \longleftarrow {}^5D_{J'}$ ($J = 0, 1, \dots, 6$ e $J' = 0, 1, 2, 3$). A tabela 6.23 apresenta as energias aproximadas para as transições que podem ocorrer em espectros de emissão dos complexos do referido íon.

As linhas de emissão são originadas principalmente, dos níveis de ressonância 5D_0 e 5D_1 para os vários multipletes do nível fundamental (Figura 6.22). No entanto, apenas aquelas provenientes do estado 5D_0 são normalmente observadas nos espectros de emissão dos complexos.

O estado emitente 5D_0 é não degenerado e é sempre totalmente simétrico no grupo de ponto de sítio de coorde-

Tabela 6.23. Transições e comprimentos de onda que podem ocorrer num espectro de emissão de Eu^{3+} /104/.

TRANSIÇÃO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	MECANISMO DOMINANTE
${}^7F_0 \longleftarrow {}^5D_0$	578 - 582	DE
${}^7F_1 \longleftarrow {}^5D_0$	588 - 596	DM
${}^7F_2 \longleftarrow {}^5D_0$	610 - 620	DE , QE
${}^7F_3 \longleftarrow {}^5D_0$	~650	DE
${}^7F_4 \longleftarrow {}^5D_0$	687 - 703	-
${}^7F_0 \longleftarrow {}^5D_1$	~530	DM
${}^7F_1 \longleftarrow {}^5D_1$	~540	DE
${}^7F_2 \longleftarrow {}^5D_1$	~560	DM
${}^7F_3 \longleftarrow {}^5D_1$	585 - 588,5	DE
${}^7F_4 \longleftarrow {}^5D_1$	618 - 629	-
${}^7F_5 \longleftarrow {}^5D_1$	~510	DM
${}^7F_6 \longleftarrow {}^5D_1$	605 - 610	-

nação do Eu(III) . O multiplete 7F_0 é também não degenerado e totalmente simétrico, de modo que a transição ${}^7F_0 \leftarrow {}^5D_0$ deve sempre consistir de uma única linha, cuja a intensidade ou o seu aparecimento depende exclusivamente da simetria. Essa transição não é observada para simetria octaédrica regular, mas aparece em alguns complexos devido a falta de centro de simetria. A ocorrência de mais que uma linha nesta região espectral indicará a presença de mais que um sítio do Eu^{3+} , sugerindo a existência de isômeros ou uma mistura de complexos de európio /105/.

O multiplete 7F_1 pode se desdobrar no máximo em três $(2J+1)$ componentes (Tabela 6.24) na presença de um campo ligante ou de um campo magnético aplicado externamente, e o mecanismo dominante para uma transição radiante ${}^7F_1 \leftarrow {}^5D_0$ em sistemas Eu(III) é conhecida como sendo de dipolo magnético (DM). Esta transição é permitida por DM no "íon livre" (pela regra de seleção, $\Delta J = 0, \pm 1$, excluindo $J = J' = 0$), de modo que sua força do oscilador é esperada como independente do ambiente ligante. Entretanto, o tipo de desdobramento e distribuição de intensidade na região da transição ${}^7F_1 \leftarrow {}^5D_0$ pode fornecer informação detalhada acerca da força do campo ligante e simetria /106/.

A transição ${}^7F_2 \leftarrow {}^5D_0$ pode exibir no máximo cinco subníveis no campo cristalino (ou cinco subníveis Zeeman num campo magnético externamente aplicado), de modo que sua interpretação acerca das perturbações estruturais no íon Eu(III) ainda é relativamente simples. Porém, o maior interesse nesta transição como uma sonda estrutural deriva de seu comportamento "hipersensitivo", isto é, a força do oscilador desta transição é conhecida por ser extraordinariamente sensível aos detalhes do

Tabela 6.24. Classificação dos grupos de pontos e desdobramentos dos níveis J(inteiros) nas várias simetrias (*) /86/.

S I S T E M A	V A L O R D E J					
	0	1	2	3	4	5
1. CÚBICO						
1.1 O_h, O, T_d	1	1	2	3	4	4
1.2 T_h, T	1	1	2(3)	3	4(5)	4(5)
2. HEXAGONAL						
2.1 $D_{6h}, D_6, D_{6v}, C_{3v}, D_{3h}, D_3, D_{3d}$	1	2	3	5	6	7
2.2 $C_6, C_{6h}, C_{3h}, C_3, C_{3i}, S_6$	1	2(3)	3(5)	5(7)	6(9)	7(11)
3. TETRAGONAL						
3.1 $D_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{2d}$	1	2	4	5	7	8
3.2 C_{4h}, C_4, S_4	1	2(3)	4(5)	5(7)	7(9)	8(11)
4. SIMETRIA MAIS BAIXA						
4.1 $D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_s$ $(C_{1h}), S_2, (C_i), C_1$	1	3	5	7	9	11

(*) Os números entre os parenteses indica o número de subníveis num campo magnético para a dada simetria.

ambiente ligante ao redor do íon Eu^{3+} /106/. O mecanismo de intensidade dominante para a transição ${}^7\text{F}_2 \leftarrow {}^5\text{D}_0$ é o de dipolo elétrico, e o campo ligante exerce o papel essencial de fornecer um potencial não centrossimétrico (estático ou dinâmico) para quebrar a conservação de paridade nos processos de transição $4f \leftrightarrow 4f$. O caráter hipersensitivo da transição ${}^7\text{F}_2 \leftarrow {}^5\text{D}_0$ também foi discutido por Sinha /107/. Esse pesquisador observou que essa transição, no complexo $[\text{Eu}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$, aumenta em intensidade aproximadamente 100 vezes em relação ao íon aquo, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, Figura 6.25. A sua maior intensidade em relação à transição ${}^7\text{F}_1 \leftarrow {}^5\text{D}_0$ indica a ausência de centro de inversão na simetria do composto em estudo /108/.

Os tipos de desdobramento e distribuição de intensidade tornam-se progressivamente mais complicados nas transições ${}^7\text{F}_{3,4,5,6} \leftarrow {}^5\text{D}_0$, e as correlações espectro-estruturas ficam muito difíceis de serem obtidas.

Figura 6.25. Comparação entre os espectros de emissão das espécies $[\text{Eu}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

6.9.2. Interpretação dos Espectros de Emissão dos Compostos de Adição.

A interpretação dos espectros de emissão dos compostos de Eu^{3+} permite chegar, com base na teoria de grupo, na microsimetria do íon metálico central. A partir das transições ${}^7\text{F}_J \leftarrow {}^5\text{D}_0$, geralmente para $J = 0, 1$ e 2 , observa-se o número de linhas de emissão em cada caso e compara-se com os possíveis desdobramentos dos níveis J nas diversas simetrias, podendo-se então sugerir a mais provável entre os 32 grupos pontuais.

Os espectros de emissão registrados na faixa de 565-715 nm, no estado sólido, à temperatura ambiente (298 K) e do nitrogênio líquido (77 K) dos compostos $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ estão apresentados nas Figuras 6.26 e 6.27. A comparação entre os espectros de um mesmo composto obtidos em temperaturas diferentes mostra uma melhor resolução para aquele registrado à baixa temperatura; isto é devido ao aumento da população eletrônica nos níveis de menor energia, diminuindo deste modo a probabilidade de acoplamentos vibrônicos. Entretanto, não se observa qualquer indício que pudesse sugerir a modificação no sítio de simetria do íon Eu^{3+} por influência do ambiente químico ao seu redor devido alteração da temperatura; é nítido que corresponde ao mesmo espectro.

De acordo com as correlações de Forsberg /98/, analisou-se os espectros registrados à 77 K e foram elaborados as atribuições que estão compiladas na Tabela 6.25, para os compostos $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$.

Tabela 6.25. Correlação entre as atribuições para as transições ${}^7F_{0,1,2} \longleftarrow {}^5D_0$ nos compostos $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{L}$ e aquelas previstas por Forsberg para compostos de Eu^{3+} .

Transição	Região Prevista (nm)	Posição do Pico (nm)	
		L = 4-picNO	L = pyO
${}^7F_0 \longleftarrow {}^5D_0$	580,0	577,3	578,1
${}^7F_1 \longleftarrow {}^5D_0$	590,0-596,0	587,1 589,4 592,8	588,2 590,4 593,4
${}^7F_2 \longleftarrow {}^5D_0$	610,0-620,0	608,8 610,3 613,5 617,4	610,2 611,0 614,6 618,5

Estão apresentados na Tabela 6.26 /109/ os desdobramentos dos níveis 7F_J e a atividade das transições ${}^7F_{0,1,2} \longleftarrow {}^5D_0$ para o íon Eu^{3+} .

A transição ${}^7F_0 \longleftarrow {}^5D_0$ aparece nitidamente em ambos os espectros dos compostos, $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{picNO})$ e $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$; indicando que a simetria ao redor do íon Eu^{3+} deve estar contida na Tabela 6.26, uma vez que lá só foram relacionados os casos de simetria em que é ativa a transição ${}^7F_0 \longleftarrow {}^5D_0$.

Transição ${}^7F_1 \longleftarrow {}^5D_0$, de menor intensidade em relação à transição ${}^7F_2 \longleftarrow {}^5D_0$ indica a ausência de centro de simetria no composto /98/. Para ambos os compostos aparecem três picos bem definidos, podendo-se atribuir aos dois de maior intensidade como característicos de uma espécie E ou duas

espécies não degeneradas. O terceiro pico, de menor intensidade, foi atribuído à espécie A_2 . Em vista disso pode-se sugerir as simetrias C_{2v} , C_{3v} ou C_{4v} .

A análise da transição ${}^7F_2 \leftarrow {}^5D_0$ permite eliminar a simetria C_{2v} como provável, pois em ambos os espectros observa-se um pequeno desdobramento para o pico de maior intensidade, característico de uma espécie E. A somatória do número de picos e ombro é igual a quatro isto descarteriza a simetria C_{4v} , para a qual o número máximo seria três. Portanto, sugere-se que o íon Eu^{3+} esteja envolvido numa simetria mais próxima da C_{3v} , tanto para o composto $Eu(MS)_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ como para $Eu(MS)_3 \cdot 2pyO$. O mesmo fato foi verificado para $Eu(MS)_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ /3,4/.

Figura 6.26. Espectro de fluorescência do composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picND})$ no estado sólido e à temperatura de : a) 298 K ; b) 77 K

Figura 6.27. Espectros de fluorescência do composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ no estado sólido e à temperatura de: a) 77 K; b) 298 K

Tabela 6.26. Desdobramentos dos níveis 7F_J ($J = 0, 1, 2$) e atividade (a) das transições ${}^7F_J \leftarrow {}^5D_0$ do Eu^{3+} para as simetrias C_n , C_{nv} , C_{nh} e C_s /109/.

SIMETRIA	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_{4h}	A_g	-	+	A_g	-	+	A_g	-	+
				E_g	+	+	2 B_g	-	-
							E_g	-	+
C_{3h}	A'_1	-	+	A'	-	+	A'	-	+
				E''	-	+	E''	+	-
							E''	-	+
C_s	A'	+	+	A'	+	+	3 A'	+	+
				2 A''	+	+	2 A''	+	+

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

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

6.9.3. Parâmetros do Campo Cristalino para os Compostos

A partir do espectro de emissão, analisando as transições ${}^7F_{0,1,2} \longleftarrow {}^5D_0$, pode-se sugerir que nos compostos citados o íon Eu^{3+} está, provavelmente, envolvido numa simetria C_{3v} . Uma vez escolhida a simetria, é possível obter os parâmetros do campo cristalino B_q^k e B_k^q , os quais podem ser calculados, respectivamente, pelos métodos dos operadores tensoriais e operadores equivalentes. Tais parâmetros permitem determinar as energias do desdobramento produzido pelo campo cristalino sobre os níveis 7F_J do íon Eu^{3+} , para a simetria mais provável/110/.

6.9.3.1. Método dos Operadores Tensoriais

Segundo Wybourne/65/, o Hamiltoniano, H , para o íon colocado num campo cristalino pode ser escrito como:

$$H = H_0 + V \quad (11)$$

onde:

- H_0 : corresponde ao Hamiltoniano do íon livre, caracterizada pelos parâmetros de Racah (E_1 , E_2 e E_3), constante de acoplamento spin-órbita (ξ) e pelos parâmetros de interação de configuração α , β e γ .
- V : é o potencial do campo cristalino, considerado como uma perturbação.

O potencial, V , pode ser desenvolvido em termos dos operadores tensoriais C_q^k para dar:

$$V = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i \quad (12)$$

onde:

- A somatória envolvendo i é sobre todos os elétrons do íon de interesse.
- B_q^k , são os parâmetros do campo cristalino que dependem do ambiente do íon em estudo. Determinados empiricamente a partir dos dados experimentais.
- C_q^k , são os operadores tensoriais que se transformam como harmônicas esféricas.

Os B_q^k são desenvolvidos em termos de operadores tensoriais; desse modo, para a configuração f^n , os elementos matriciais são calculados a partir da expressão:

$$V = H_{ij} = \sum_{q,k} B_q^k \left[(-1)^{J-M_j} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_j & q & M_j' \end{pmatrix} D_j^k \right] \quad (13)$$

onde:

$$D_j^k = (-1)^{S+L'+J+k} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \langle W_L || U^k || W' U' L' \rangle (-1)^L [(2L+1)(2L'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} L & k & L' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_j & q & M_j \end{pmatrix} \Longrightarrow \text{símbolo } 3j$$

$$\begin{Bmatrix} J & J' & k \\ L' & L & S \end{Bmatrix} \Longrightarrow \text{símbolo } 6j$$

$$W, W' ; U, U' \Longrightarrow \text{números quânticos adicionais, diferen} \\ \text{tes dos já conhecidos/111/}$$

$$(WUL || U^k || W'U'L') \Longrightarrow \text{elemento de matriz duplamente barrado}$$

$$\begin{pmatrix} \ell & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Longrightarrow \text{símbolo } 3j \text{ de Wigner}$$

Os símbolos 3j, 6j e 3j de Wigner foram tabelados por Landoldt-Bornstein/112/ e os elementos de matriz duplamente barrada são encontrados nas Tabelas de Weber/113/ ou de Nielson e Koster/114/.

Os valores de k e q serão limitados pela simetria pontual do íon Ln^{3+} , visto que o Hamiltoniano não deve variar sob as operações do grupo de simetria pontual. No nosso caso, a simetria C_{3v} foi sugerida como a mais provável para os 3 compostos citados. Portanto, o Hamiltoniano do campo cristalino para essa simetria é dado por/115/:

$$H_{cc} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_0^6 C_0^6 + B_3^4 (C_{-3}^4 - C_3^4) + B_3^6 (C_{-3}^6 - C_3^6) + B_6^6 (C_6^6 + C_{-6}^6) \quad (14)$$

$$B_q^k \Rightarrow B_0^2 \quad (k = 2) ; \quad B_0^4 \text{ e } B_3^4 \quad (k = 4) ; \quad B_0^6, B_3^6 \text{ e } B_6^6 \quad (k = 6)$$

O símbolo $3j$ é expresso de uma forma mais geral como

$$\begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M_j & q & M_j' \end{pmatrix}, \text{ o qual é nulo, exceto quando}$$

$M_j - M_j' = q$ [16], e se as condições triangulares impostas:

$$\begin{aligned} J + k - J' &\geq 0 \\ J - k + J' &\geq 0 \\ J + k + J' &\geq 0 \end{aligned} \quad \text{são satisfeitas.}$$

O íon Eu^{3+} tem configuração eletrônica $4f^6$, então:

$$\ell = 3 ; L = 3 ; S = 3$$

$$L - S \leq J \leq L + S, \text{ portanto: } 0 \leq J \leq 6$$

Os símbolos $3j$ e $6j$ determinam para este íon as seguintes condições para os valores de k e q :

$$k \leq 2\ell \Rightarrow k \leq 6 \quad (k \text{ é par})$$

logo, k assume os valores 0, 2, 4 e 6. O q limita-se em $-k \leq q \leq k$.

Nos casos em que o valor de q for ímpar deve-se utilizar a relação:

$$B_{-q}^k = (-1)^q B_q^k \quad (15)$$

Para os compostos em estudo não obteve-se dados relativos aos níveis 7F_3 e 7F_4 por isso só foi possível determinar, os parâmetros B_0^2 , B_0^4 e B_3^4 , contidos no Hamiltoniano da matriz do campo cristalino para $J = 1$ e $J = 2$, respectivamente, dos níveis 7F_1 e 7F_2 .

Na determinação desses parâmetros, necessita-se conhecer os valores dos níveis de energia para a simetria em questão. Esses valores são encontrados em função dos B_q^k obtidos, adicionando-se $-E$ aos elementos da diagonal principal da matriz e igualando o determinante a zero.

De maneira geral, para as transições ${}^7F_{1,2} \leftarrow {}^5D_0$ na simetria C_{3v} , adota-se o seguinte procedimento:

a) No nível 7F_1 temos: $J = J' = 1$

As condições triangulares impõe:

$$0 \leq k \leq 2 \quad (k \text{ é par}) \quad \text{e} \quad -k \leq q \leq k$$

Portanto, para esse nível, pelo potencial, só podemos calcular:

$$B_0^2 \quad (k = 2 \quad \text{e} \quad q = 0)$$

Pelo valor de J e J' , os valores de M_j serão: -1 , 0 e 1 . Então devemos diagonalizar uma matriz de $(2J + 1) \times (2J + 1)$, ou seja, 3×3 .

Nesse caso, pelos valores de k e q , os elementos matriciais vêm dados por:

$$H_{ij} = \sum B_0^2 \left[(-1)^{J-M_j} \begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 \\ -M_j & 0 & M_j' \end{pmatrix} D_1^2 \right] \quad (16)$$

Desenvolvendo-se os cálculos /117/, obtem-se:

$$\text{para: } M_j = M_j' = 1 \implies H_{11} = H_{-1-1} = -0,100000 B_0^2 \quad e$$

$$M_j = M_j' = 0 \implies H_{00} = -0,200000 B_0^2$$

Então, no caso do nível 7F_1 , escrevendo-se o determinante teremos:

$M_j' \backslash M_j$	1	-1	0	
1	$H_{11} - E$	0	0	= 0
-1	0	$H_{11} - E$	0	
0	0	0	$(H_{00} - E)$	

Determinante secular para o nível 7F_1

A partir do determinante representado acima, pode-se calcular os autovalores da seguinte maneira:

$$1) (H_{11} - E) \cdot (H_{11} - E) = 0 \implies (H_{11})^2 - 2 \cdot H_{11} \cdot E + E^2 = 0$$

$$E = \frac{2 \cdot H_{11} + \sqrt{4(H_{11})^2 - 4 \cdot (H_{11})^2}}{2} \Rightarrow E = H_{11} = E_1$$

$$ii) H_{00} - E = 0 \Rightarrow E = H_{00} = E_2$$

$$E_1 = -0,100000 B_0^2 \quad e \quad E_2 = 0,200000 B_0^2$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0,300000 B_0^2$$

$$B_0^2 = \frac{\Delta E}{0,300000}$$

b) No nível 7F_2 , temos: $J = J' = 2$

As condições triangulares impõe:

$$0 \leq k \leq 4 \quad (k \text{ é par}) \quad e \quad -k \leq q \leq k$$

Portanto, pelo potencial, para esse nível na simetria C_{3v} , pode-se calcular:

$$B_0^2 \quad (k = 2 \quad e \quad q = 0)$$

$$B_0^4 \quad (k = 2 \quad e \quad q = 0)$$

$$B_3^4 \quad (k = 4 \quad e \quad q = 3)$$

Como $J = J'$, os valores de M_j serão: -2, -1, 0, 1 e 2. Portanto, originam-se três matrizes de $(2J+1) \times (2J+1)$, ou seja, 5×5 .

Os elementos matriciais vêm dados por:

1ª MATRIZ (k = 2 e q = 0)

$$H_{ij} = \sum B_0^2 \left[(-1)^{2-M_j} \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ -M_j & 0 & M_j' \end{pmatrix} D_2^2 \right] \quad (17)$$

Desenvolvendo-se os cálculos/117/, obtem-se:

$$\text{Para: } M_j = M_j' = 2 \Rightarrow H_{22}' = H_{-2-2}' = -0,104761 B_0^2$$

$$M_j = M_j' = 1 \Rightarrow H_{11}' = H_{-1-1}' = 0,0523802 B_0^2$$

$$M_j = M_j' = 0 \Rightarrow H_{00}' = 0,104761 B_0^2$$

2ª MATRIZ (k = 4 e q = 0)

$$H_{ij} = \sum B_0^4 \left[(-1)^{2-M_j} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -M_j & 0 & M_j' \end{pmatrix} D_2^4 \right] \quad (18)$$

Desenvolvendo-se os cálculos/117/, obtem-se:

$$\text{Para: } M_j = M_j' = 2 \Rightarrow H_{22}'' = H_{-2-2}'' = -0,015873 B_0^4$$

$$M_j = M_j' = 1 \Rightarrow H_{11}'' = H_{-1-1}'' = 0,063491 B_0^4$$

$$M_j = M_j' = 0 \Rightarrow H_{00}'' = -0,095237 B_0^4$$

3ª MATRIZ (k = 4 e q = 3)

$$H_{ij} = \sum B_3^4 \left[(-1)^{2-M_j} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -M_j & 3 & M_j' \end{pmatrix} D_2^4 \right] \quad (19)$$

tem-se os seguintes elementos matriciais:

$$H_{-12} = -0,0939048 B_3^4$$

$$H_{-21} = -0,0939048 B_3^4$$

Então para o nível 7F_2 o determinante pode ser escrito como:

$M_j \backslash M_j'$	2	-1	-2	0	1
2	$a - E$	$-d$	0	0	0
-1	$-d$	$b - E$	0	0	0
-2	0	0	$a - E$	0	d
0	0	0	0	$c - E$	0
1	0	0	d	0	$b - E$

$$= 0$$

Determinante secular para o nível 7F_2

Os elementos matriciais da interação $M_j \rightleftharpoons M_j'$ são dados por:

$$a = H_{22}' + H_{22}'' = -0,104761 B_0^2 - 0,015873 B_0^4$$

$$b = H_{11}' + H_{11}'' = +0,052380 B_0^2 + 0,063491 B_0^4$$

$$c = H_{00}' + H_{00}'' = +0,104761 B_0^2 - 0,095237 B_0^4$$

$$d = H_{-21} = H_{-12} = -0,0939048 B_3^4$$

Portanto, calcula-se que as equações de energias do determinante vêm dadas por:

$$E(2, -1) \Rightarrow E^2 - \underbrace{(a + b)}_s E + \underbrace{ab - d^2}_t = 0 \quad (20)$$

$$s = a + b \quad e \quad t = ab - d^2 = E_2 \cdot E_3$$

$$E(-2, 0, 1) \Rightarrow E^3 + \underbrace{[-(a + b + c)]}_p E^2 + \underbrace{(ab + bc + ac - d^2)}_q E + \underbrace{d^2 c - abc}_r = 0 \quad (21)$$

ou

$$E^3 + pE^2 + qE + r = 0$$

$$p = -(a + b + c) = -(E_1 + E_2 + E_3)$$

$$q = ab + bc + ac - d^2 = E_1 E_2 + E_2 E_3 + E_1 E_3$$

$$r = d^2 c - abc = -(E_1 E_2 E_3)$$

O valor de B_0^4 é dado por:

$$a + b + c = E_1 + E_2 + E_3$$

$$B_0^4 = \frac{-(E_1 + E_2 + E_3) + 0,052380 B_0^2}{0,047419}$$

Obtem-se o valor de B_3^4 encontrando d :

$$ab - d^2 = E_2 E_3 \Rightarrow d = \sqrt{ab - E_2 E_3} \quad (\text{da equação 20})$$

$$\text{ou} \quad d = \sqrt{\frac{abc - (E_1 E_2 E_3)}{c}} \quad (\text{da equação 21})$$

6.9.3.2. Cálculo dos Parâmetros B_q^k para os Compostos de adição

A partir dos dados obtidos nos espectros de emissão (Figura 6.26 e 6.27), construiu-se os diagramas de energia apresentados nas Figuras 6.28 e 6.29 respectivamente, para os compostos $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$. Nesses diagramas, considerou-se as transições ${}^7F_{0,1,2} \leftarrow {}^5D_0$ pois as transições ${}^7F_{3,4} \leftarrow {}^5D_0$ não forneceram informações úteis.

Da Tabela 6.26 observa-se que os desdobramentos dos níveis J, na simetria C_{3v} , são dados por:

$$J = 0 \Rightarrow A_1 ({}^1\Gamma_1)$$

$$J = 1 \Rightarrow A_2 + E ({}^1\Gamma_2 + {}^2\Gamma_3)$$

$$J = 2 \Rightarrow A_1 + 2E ({}^1\Gamma_1 + 2 {}^2\Gamma_3)$$

As energias dos baricentros (E_{Bar}) dos níveis 7F_1 e 7F_2 foram calculados levando-se em conta os pesos das representações irredutíveis (A_1 e A_2 peso 1 e E peso 2), pela expressão 6.

a) No composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$

a.1- Para o nível 7F_1

$$J = 1 \left\{ \begin{array}{l} E(\pm 1) = H_{11} = -0,100000 B_0^2 \\ E(0) = H_{00} = +0,200000 B_0^2 \end{array} \right.$$

$$E_2 - E_1 = \Delta E = 0,200000 B_0^2 - (-0,100000 B_0^2) = 0,300000 B_0^2$$

$$E_{\text{Bar}} = \frac{332 \times 2 + 454 \times 1}{3} = 372,7 \text{ cm}^{-1}$$

Pelo diagrama da Figura 6.28 tem-se que:

$$E_1 = -40,7 \text{ cm}^{-1} \quad \text{e} \quad E_2 = 81,3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{logo:} \quad B_0^2 = \frac{81,3 + 40,7}{0,300000} \implies \boxed{B_0^2 = 407 \text{ cm}^{-1}}$$

a.2- Para o nível 7F_2

$$J = 2 \implies \Delta E = E_1 + E_2 + E_3 = a + b + c$$

$$E_{\text{Bar}} = \frac{910 \times 2 + 1022 \times 2 + 1126 \times 1}{5} = 998 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_1 = 128 \text{ cm}^{-1}, \quad E_2 = 24 \text{ cm}^{-1} \quad \text{e} \quad E_3 = -88 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_0^4 = \frac{-(E_1 + E_2 + E_3) + 0,052380 B_0^2}{0,047619} = \frac{-64 + 21,32}{0,047619} \implies \boxed{B_0^4 = -896 \text{ cm}^{-1}}$$

Pela equação do 2º grau tem-se que:

$$d = \sqrt{ab - E_2 E_3} = \sqrt{1011 - (-2112)} \implies d = 55,88$$

$$\text{como:} \quad d = -0,093904 B_3^4 \implies \boxed{B_3^4 = -595 \text{ cm}^{-1}}$$

b) No composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$

Por desenvolvimento análogo ao do composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ encontrou-se os valores:

$$B_0^2 = 380 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_0^4 = -884 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_3^4 = -572 \text{ cm}^{-1}$$

6.9.3.3. Parâmetros B_q^k do composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$

Os parâmetros do campo cristalino do composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ relatados anteriormente/4/ foram recalculados.

A Figura 6.30 apresenta o espectro de emissão do composto registrado no estado sólido à temperatura de 77 K. A partir dos dados desse espectro construiu-se o diagrama da Figura 6.33.

Procedendo os cálculos, como realizado no item anterior, encontrou-se para o composto em questão os seguintes valores para os parâmetros B_q^k :

$$B_0^2 = 430 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_0^4 = -976 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_3^4 = -599 \text{ cm}^{-1}$$

Figura 6.28. Diagrama de energia (cm⁻¹) para o composto de fórmula Eu(MS)₃·2(4-picNO).

Figura 6.29. Diagrama de energia (cm^{-1}) para o composto de fórmula $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$.

Figura 6.30. Espectro de fluorescência do composto de fórmula $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ no estado sólido e à 77 K.

Figura 6.31. Diagrama de energia (cm^{-1}) para o composto de fórmula $\text{Eu}(\text{M5})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$.

6.9.3.4. Parâmetro Escalar de Força do Campo Cristalino

Azuel e Malta/118/ relataram em 1982 que a pesquisa relacionada aos cálculos dos B_q^k voltaram-se para maiores refinamentos no método. Porém, o uso desses parâmetros em predizer o comportamento era usualmente limitado a um dado sítio de simetria. Sentiram então, que os parâmetros B_q^k publicados, apesar de precisos, eram por demais especializados, e portanto sem uma utilização geral. Preocupados com o problema em prognosticar o "self-quenching" do Nd^{3+} em qualquer tipo de estrutura cristalina e simetria, propuseram o parâmetro escalar de força do campo cristalino (N_V), que é dado pela expressão:

$$N_V = \left[\sum_{k,q} \{ B_q^k \}^2 \left(\frac{4\pi}{2k + 1} \right) \right]^{1/2} \quad (22)$$

onde, N_V é um número que pode caracterizar a força do campo cristalino em qualquer tipo de simetria.

Em nosso caso, para os três compostos estudadados, sugeriu-se como mais provável a simetria C_{3v} . Uma vez escolhida a simetria, calculou-se os parâmetros B_0^2 , B_0^4 e B_3^4 .

Pela expressão 22 encontrou-se, para cada composto, o valor de N_V , os quais estão listados na Tabela 6.27, juntamente com os valores de ΔE para o nível 7F_2 , obtidos diretamente do diagrama de energia.

Os valores de N_V para os compostos de fórmula

$\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{L}$ crescem com o ΔE e se alteram com o ligante. A ordem de magnitude é a seguinte: 3-picNO > 4-picNO > pyO. Este resultado sugere que o ligante 3-picNO é o que mais influencia os níveis $^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} . Isso é concordante com o fato de que a introdução do radical metila no anel aromático aumenta a capacidade coordenante do aminóxido, um fator dominante em relação ao impedimento estérico. E ainda, deve-se considerar que a posição desse radical no anel também altera a capacidade coordenante do aminóxido aromático/119/.

A partir dos dados experimentais observa-se que quanto mais distante está o radical CH_3 em relação ao grupo NO, menor é a força de interação metal-ligante.

A Figura 6.32 apresenta a regressão linear dos dados de N_V em função de ΔE , os quais possibilitaram correlacionar para os compostos em estudo uma equação do tipo:

$$\Delta E_{\text{calc.}} = 0,1513 \cdot N_V$$

Tabela 6.27 Valores de B_q^k , N_v e ΔE do nível 7F_2 do íon Eu^{3+} nos compostos de fórmula geral $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{L}$ de simetria C_{3v}

L	$B_q^k (\text{cm}^{-1})$			N_v (cm^{-1})	$\Delta E_{{}^7F_2}$ (cm^{-1})
	B_0^2	B_0^4	B_3^4		
3-picNO	430	-976	-599	1515	229
4-picNO	407	-896	-595	1425	216
pyO	380	-884	-572	1382	209

Figura 6.32 Regressão linear de N_v em função de ΔE para os compostos de fórmula geral $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{L}$ de simetria C_{3v} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VAN LEEUWEN, P.W.N.M.; GROENEVELD, W.L.; Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1967, 3, 145-6.
2. STARKE, K.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 11, 77-8.
3. ZINNER, L.B.; MATOS J.R.; Anais do VIII Simpósio Anual da ACIESP, QUÍMICA DA TERRAS RARAS, 1983, 1, 104-14.
4. ZINNER, L.B.; MATOS, J.R.; NASCIMENTO, A.B.; Inorg. Chim. Acta, 1988, 141, 305-8.
5. VICENTINI, G.; FELICISSIMO, A.M.P.; ZINNER, L.B.; An. Acad. Bras. Ciênc. 1981, 53, 323-7.
6. PEARSON, R.G.; J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 3533-9.
7. DE MATOS, J.E.X.; NIINISTO, L.; MATOS, J.R.; VICENTINI, G.; ZINNER, L.B.; Acta Chem. Scand. 1988, A42, 111-6.
8. HUHEEY, J.E.; Inorganic Chemistry, pg 361, 3ª ed. Harper Internacional SI Edition (1983).
9. GEARY, W.J.; Coord. Chem. Rev., 1971, 7, 81-122
10. WADDINGTON, T.C.; Non-Aqueous Solvents Systems, Academic Press, New York, (1965).

11. LAGOWSKI, J.J.; The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, Academic Press, New York (1966).
12. GUTMANN, V.; WYCHERA, E.; Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1966, 2, 257-60.
13. GUTMANN, V.; SCHMID, R.; Coord. Chem. Rev., 1974, 12, 263-93.
14. GUTMANN, V.; Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solution. Wien, Springer-Verlag (1968).
15. GUTMANN, V.; Electrochim. Acta, 1976, 21, 661-70.
16. BORGESS, R.K.; ZATRO, D.A.; J. Chem. Educ. 1975, 52, 649-51.
17. ZINNER, L.B.; An. Acad. Bras. Ciênc., 1980, 52, 715-22.
18. ZINNER, L.B.; An. Assoc. Bras. Quim. 1979, 30, 27-32.
19. ZINNER, L.B.; VICENTINI, G.; J. Inorg. Nucl. Chem. 1980, 42, 1349-53.
20. ZINNER, L.B.; CASTRO E SILVA, E.; J. Less. Common. Met., 1983, 94, 309-16.
21. FELICÍSSIMO, A.M.P.; VICENTINI, G.; ZINNER, L.B.; An. Acad. Bras. Ciênc., 1982, 54, 65-9.

22. MIDTTI, R.D.; "Compostos de Adição entre Metanosulfonatos de Lantanídeos e Ítrio e a N,N-Dimetilacetamida", Dissertação de Mestrado, IQ.-SP, São Paulo, (1985).
23. FELICISSIMO, A.M.P.; DE OLIVEIRA, W.; An. Acad. Bras. Ciên. 1987, 59, 155-8.
24. HANAWALT, J.D.; RINN, H.W.; FREVEL, L.K.; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1938, 10, 457.
25. AZAROFF, L.V.; BUEGER, M.J.; The powder method in x-ray crystallography, McGraw-Hill Book Company, USA, (1958).
26. BOER, F.P.; JORDAN, T.H.; J. Chem. Ed., 1965, 42, 76.
27. Tables for Conversion of x-ray diffraction angles to interplanar spacing. U.S.A., Ed. National Bureau of Standard, (1950).
28. BERTHOUD, A.; Helv. Chim. Acta, 1929, 12, 859-65.
29. PROELL, W.A.; ADAMS, C.E.; SHOEMAKER, B.H.; Indust. Eng. Chem., 1948, 40, 1129-32.
30. DAWSON, L.R.; LEADER, G.R.; ZIMMERMAN Jr, H.K.; J. Phys. Colloid. Chem., 1951, 55, 447-55.
31. DAWSON, L.R.; GOLBEN, M., LEADER, G.R.; ZIMMERMAN Jr.H.K.; J. Phys. Colloid. Chem., 1951, 55, 1499-502.

32. DAWSON, L.R.; KEELY, Wn. M.; DAVIDSON, H.I.; LEADER, G.R.; ZIMMERMAN JR, H.R.; J. Phys. Colloid. Chem. 1951, 55, 1547-50.
33. CRAIG, R.A.; GARRETT, A.B.; NEWMAN, M.S.; J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 163-6.
34. SANDEMAN, I.; J.Chem. Soc.; 1953, 1135-8.
35. HASZELDINE, R.N.; KIDD, J.M.; J. Chem. Soc., 1954, 4428-32.
36. HASZELDINE, R.N.; KIDD, J.M.; J. Chem. Soc., 1955, 2901-10.
37. GRAMSTAD, T.; HASZELDINE, R.N.; J. Chem. Soc., 1956, 173-80.
38. SIMON, A.; KRIEGSMANN, H.; Chem. Ber., 1956, 89, 1718-26.
39. GERDING, H.; MAARSEN, J.W.; Rec. Trav. Chim. 1958, 77, 374-82.
40. BRANDON, J.K. BROWN, I.D.; Can. J. Chem. 1967, 45, 1385-90.
41. CAPWELL, R.J.; RHEE, K.H.; SESHADRI, K.S.; Spectrochim. Acta, 1968, 24A, 955-8.

42. FUJIMORI, K.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 1959, 32, 621-3.
43. FUJIMORI, K.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 1959, 32, 850-2.
44. GILLESPIE, R.J.; ROBINSON, E.A.; Can. J. Chem., 1962, 40, 644-57.
45. FLETT, M.St. C.; Spectrochim. Acta, 1962, 18, 1537-56.
46. CHACKALACKAL, S.M. STAFFORD, F.E.; J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 4815-9.
47. MILES, M.G.; DOYLE, G.; COONEY, R.P.; TOBIAS, R.S.; Spectrochim. Acta, 1969, 25A, 1515-26.
48. THOMPSON, W.K.; Spectrochim. Acta. 1972, 28A, 1479-84.
49. BURGER, H.; BUREZYK, K.; BLASCHETTE, A.; Monatsh. Chem. 1970, 101, 102-19.
50. ARDUINI, A.L.; GARNETT, M.; THOMPSON, R.C.; WONG, T.C.T.; Can. J. Chem., 1975, 53, 3812-9.
51. PAUL, R.C.; KAPILA, V.P.; MAHAJAN, R.K.; SHARMA, S.K.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, 42, 281-2.
52. HAYNES, J.S.; SAMS, J.R.; THOMPSON, R.C.; Can. J. Chem. 1981, 59, 669-78.

53. SHARMA, S.K.; MAHAJAN, R.K.; KAPILA, B.; KAPILA, V.P.;
Polyhedron, 1983, 2, 973-5.
54. HAYNES, J.S.; RETTING, S.J.; SAMS, J.R.; THOMPSON, R.C.;
TROTTER, J.; Can. J. Chem. 1986, 64, 429-41.
55. JOHNSON, N.C.; TURK, J.T.; BULL, W.E.; MAYFIELD Jr,
H.G.; Inorg. Chim. Acta, 1977, 25, 235-39.
56. SHINDO, H.; Pharm. Bull., 1956, 4, 460-9.
57. KIDA, S.; QUAGLIANO, J.V.; WALMSLEY, J.A.; TYRRE, S.Y.;
Spectrochim. Acta, 1963, 19, 189-99.
58. KAKIUTI, Y.; KIDA, S.; QUAGLIANO, J.V.; Spectrochim.
Acta, 1963, 19, 201-11.
59. DE OLIVEIRA, W.; "Compostos de Adição entre Nitratos,
Cloretos e Percloratos de Ítrio e alguns Lantanídeos
(III) e a Lutidina-N-Óxido", Tese de Doutorado, IQ-
USP, São Paulo, (1975).
60. RAMAKRISHNAN, L.; SOUNDARARAJAN, S.; Monatsh. Chem.
1975; 106, 625-32.
61. HARRISON, C.H.; WATSON, W.H.; J. Inorg. Nucl.
Chem., 1970, 32, 2255-63.
62. KATRITZKY, A.R.; GARDNER, J.N.; J. Chem. Soc., 1958,
2192-5.

63. GIBBS, R.C.; WILBER, D.J.; WHITE, H.E.; Phys. Rev. 1927, 29, 790-3.
64. NASCIMENTO, A.B.; "Compostos de Adição de Percloratos dos Lantanídeos e Isoniazida (INH)", Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, (1977).
65. WYBOURNE, B.G.; Spectroscopic properties of rare-earths, New York, Interscience (1985).
66. BUNZLI, J.C.G.; Inorg. Chim. Acta, 1987, 139, 219-22.
67. RACAH, G.; Phys. Rev. , 1949, 76, 1352-65.
68. FIGGIS, B.N. - Introduction to Ligand Field, New York, Interscience Publishers, pág. 324-5, 1966.
69. BROER, L.J.F.; GORTER, C.J.; HOOGSCHENGEN, J.; Physica, 1945, 11, 231-50.
70. YATSIMIRSKII, K.B.; DAVIDENKO, N.K.; Coord. Chem. Rev. 1979, 27, 223-73.
71. RICHARDSON, F.S.; Inorg. Chem., 1980, 19, 2806-12.
72. PEACOCK, R.D.; Struct. Bonding. 1975, 22, 83-122.
73. MASON, S.F.; PEACOCK, R.D.; STEWART, B.; Chem. Phys. Lett., 1975, 29, 149-53.

74. CHOPPIN, G.R.; HENRIE, D.E.; BUIJS, R.; Inorg. Chem., 1966, 5, 1743-48.
75. KARRAKER, D.G.; J. Chem. Educ., 1970, 47, 424-30.
76. DAVIS, S.A.; RICHARDSON, F.S.; Inorg. Chem., 1984, 23, 184-9.
77. KARRAKER, D.G.; Inorg. Chem., 1967, 6, 1863-8.
78. KARRAKER, D.G.; Inorg. Chem., 1968, 7, 473-9.
79. JUDD, B.R.; Phys Rev., 1962, 127, 750-61.
80. OFELT, G.S.; J. Chem. Phys., 1962, 37, 511-520.
81. JORGENSEN, C.K.; JUDD, B.R.; Mol. Phys., 1964, 8, 281.
82. MASON, S.F.; Struct. Bonding, 1980, 39; 43-81.
83. JUDD, B.R.; Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy, ed. N.M. Edelstein, American Chemical Society, Washington, D.C., 1980, p. 267.
84. HENRIE, D.E.; FELLOWS, R.L.; CHOPPIN, G.R.; Coord. Chem. Rev., 1976, 18, 199-224.
85. WYBOURNE, B.G.; J. Chem. Phys. 1960, 32, 639-42.

86. VICENTINI, G.; NASCIMENTO, A.B.; An. Acad. Bras. Ciênc., 1986, 58, 199-200.
87. JORGENSEN, C.K.; Prog. Inorg. Chem., 1962, 4, 73-124.
88. LEVER, A.B.B.; Inorganic Eletronic Spectroscopy, Amsterdam, Elsevier (1968).
89. SUGAR, J.; J.opt. Soc. Am. 1965, 55, 1058-6.
90. SUGAR, J.; Phys. Rev. Lett., 1965, 14, 731-2.
91. CARO, P.; DERDUET, J.; Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 1, 46-54.
92. McCRAKEN, D.D.; DORN, W.S.; Numerical Methods and Fortran Progranning, New York, Wiley, Int. Ed. (1966).
93. CASPER, H.H.; RAST, H.E.; BUCHANAN, R.A.; J. Chem. Phys., 1965, 42, 3214-7.
94. HENRIE, D.E.; CHOPPIN, G.R.; J. Chem. Phys. 1968, 49, 477-81.
95. SINHA, S.P.; Spectrochim. Acta, 1966, 22, 57-62.
96. MATOS, J.R.; "Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e a 3-picolina-N-óxido (3-picNO)", Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo (1984).
97. RICHARDSON, F.S.; Chem. Rev. 1982, 82, 541-52.

98. FORSBERG, J.H.; Coord. Chem. Rev., 1973, 10, 195-226.
99. BECKER, R.S.; Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence, Wiley Interscience, U.S.A., (1969).
100. WEISSMAN, S.I.; J. Chem. Phys., 1942, 10, 214-7.
101. SINHA, S.P.; Europium, Springer-verlag New York Inc. (1967).
102. CROSBY, G.A., WHAN, R.E., ALIRE, R.M.; J. Chem. Phys. 1961, 34, 743-8.
103. SERRA, O.A.; "Algumas Informações Estruturais de Compostos de Eu^{3+} Através do Estudo de Espectros de Fluorescência", Tese de Livre Docência, IQ-USP, São Paulo (1976).
104. BRAGA, L.S.P.; "Compostos de Adição entre Hexafluorofosfatos de Lantanídeos (III) e de Ítrio (III) e a N,N-Dimetilformamida (DMF)", Tese de Doutorado, São Paulo, (1983).
105. MELBY, L.R.; ROSE, N.J.; ABRANSON, E.; CARIS, J.C.; J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 5117-25.
106. FOSTER, D.R.; RICHARDSON, F.S.; Inorg. Chem. 1983, 22, 3996-4002.

107. SINHA, S.P.; Systematics and the Properties of the Lanthanides, 451-500, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, (1983).
108. PORCHER, R.; CARO, P.; Seminaire de Chimie de l'état Solide, 1972, 5, 141-63.
109. OLIVEIRA, M.A.S.; "Investigações Espectrofotométricas de Compostos de Adição entre Percloratos e Hexafluorofosfatos de Neodímio (III) e Európio (III) e Ligantes Cíclicos Contendo Dois Oxigênios em Posições Opostas", Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, (1986).
110. DE BRITO, H.F.; "Estudo Espectroscópico de Complexos de Terras Raras com a N,N,N',N'-Tetrametiluréia (TMU)", Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, (1988).
111. NASCIMENTO, A.B.; VICENTINI, G.; Anais do VIII Simposio Anual da ACIESP, 1984, 1, 185-204.
112. LANDOLDT-BORSTEIN, Numerical Tables for 3j, 6j and 9j Symbols F and Coefficients, Springer-Verlag, Berlin (1968).
113. WEBER, J.J.; Phys. Rev., 1968, 171, 283-91.
114. NIELSON, C.W.; KOSTER, G.F.; Spectroscopic Coefficients for p^n , d^n and f^n configurations, MIT Press, Cambridge, Mass (1964).

115. NASCIMENTO, A.B.; Algumas considerações sobre orbitais atômicos e teoria do campo cristalino. Apostila mimeografiada na UFPb, João Pessoa, (1985).
116. CARO, P.; Structure électronique des éléments de transition, Press Universitaires de France, França, (1976).
117. CUNHA, M.C.F.; "Compostos de Adição entre Isotiocianatos de Lantanídeos (III) e a 3-picolina-N-óxido (3-picNO)", Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo, (1988).
118. AZUEL, F.; MALTA, O.L.; J. Phys. 1983, 44, 201-6.
119. KARAYANNIS, N.M.; PYTLEWSKI, L.L.; MIKULSKI, C.N.; Coord. Chem. Rev., 1973, 11, 93-159.

7. COMPARAÇÃO E CONCLUSÕES FINAIS

Os Fluxogramas 7.1 e 7.2 apresentam, respectivamente, para os compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ as técnicas empregadas na caracterização e uma síntese das conclusões em cada caso.

A análise dos resultados permite as seguintes observações:

a) Os compostos de adição apresentam a seguinte fórmula química:

b) Comparando-se as duas séries de compostos apresentadas no presente trabalho com aquelas obtidas anteriormente com os

ligantes 2-picNO /1/ e 3-picNO /2/ sugere-se para as últimas as fórmulas:

- c) Os três ânions metanossulfonatos não devem estar ligados aos íons Ln^{3+} de forma monodentada, pois isto levaria a um número de coordenação igual a cinco, o que é pouco provável para essa classe de cátions /3/. Foi proposto que os ânions MS^- coordenam-se de maneira bidentada, podendo até um dos três estar ligado de forma monodentada ou por ponte entre dois centros metálicos. Isto conduziria a um número de coordenação igual a sete, mais compatível para a simetria C_{3v} /4,5/.
- d) Os espectros de absorção na região do visível, à temperatura ambiente, para os compostos de Nd (Figura 7.1) aliados aos espectros de emissão dos compostos de Eu (apresentados no item 6.9) e aos difratogramas de raios-X evidenciam que provavelmente o arranjo em volta do íon metálico central nas três séries de compostos (com os ligantes pyO, 3-picNO e 4-picNO) é o mesmo.
- e) Comparativamente, pode-se dizer que a 2-picNO é o ligante mais coordenante, pelo fato de não terem sido obtidos compostos de adição com um número de ligantes superior a dois para os aminóxidos pyO, 3-picNO e 4-picNO, uma vez que foram obtidos compostos com fórmula geral $Ln(MS)_3.4(2\text{-picNO})$. Esses resultados evidenciam que o impedimento estérico do grupo CH_3 pouco influencia na coordenação nos casos dos compostos de adição em

que o ânion está coordenado ao íon Ln^{3+} como o metanossulfonato.

A Tabela 7.1 apresenta os dados e as informações obtidas para os metanossulfonatos de lantanídeos dos diferentes aminóxidos considerados no presente trabalho.

Figura 7.1. Espectros de absorção na região do visível, no estado sólido e na temperatura de 298 K, dos compostos: a) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$; b) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$; c) $\text{Nd}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$

Fluxograma 7.1. Caracterização dos Compostos de Adição de Fórmula Geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$.

Fluxograma 7.2. Caracterização dos Compostos de Adição de Fórmula Geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$.

Tabela 7.1. Dados Comparativos dos Metanossulfonatos de Lantanídeos dos Diferentes Aminóxidos Aromáticos.

FÓRMULA GERAL DADOS	Ln(MS) ₃ .2(L)	Ln(MS) ₃ .4(L)	Ln(MS) ₃ .2(L)	Ln(MS) ₃ .2(L)	Ln(MS) ₃ .2(L)
LANTANÍDEOS (Ln)	Ce-Sm	La-Lu, Y	La-Lu, Y	La-Tm, Y	La-Tm, Y
LIGANTE (L)	2-picNO	2-picNO	3-picNO	4-picNO	pyO
HIGROSCÓPICOS	sim	sim	sim	sim	sim
FUSÃO OU DECOMPOSIÇÃO	não fundem até 300°C	não fundem até 300°C	diminui ao longo da série (faixa entre 248-115°C)	diminui ao longo da série (faixa entre 242-118°C)	diminui ao longo da série (faixa entre 242-134°C)
Λ_M (em metanol) ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	69 $\pm$ 4,5	69 $\pm$ 4,5	64 $\pm$ 4	65,5 $\pm$ 3,5	62 $\pm$ 2
DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X	todos isomorfos	4 séries isomorfas	todos isomorfos	todos isomorfos	todos isomorfos
INFRATERMELHO	L coordenado pelo oxigênio do grupo N--O. Abaixamento da simetria C _{3v} do ânion.	idem	idem	idem	idem
$\bar{\rho}$	0,9907	0,9887	0,991	0,993	0,992
$b^{1/2}$	0,0682	0,0752	0,067	0,059	0,063
δ	0,94	1,14	0,91	0,71	0,81
$P \times 10^6$	14,0	15,9	16,2	17,0	16,8
SIMETRIA	não cúbica	não cúbica (C ₃)	não cúbica (C _{3v})	não cúbica (C _{3v})	não cúbica (C _{3v})
B_0^2, B_0^4, B_2^4 (cm ⁻¹)	-	-	430, -976, -599	407, -896, -595	380, -884, -572
ΔE_{7F_2} (cm ⁻¹)	-	-	229	216	209
N_V (cm ⁻¹)	-	-	1515	1425	1380

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VICENTINI, G.; FELICISSIMO, A.M.P.; ZINNER, L.B.; An. Acad. Bras. Ciênc., 1981, 53, 323-7.
2. MATOS, J.R.; "Compostos de Adição entre Metanossulfonatos de Lantanídeos (III) e a 3-picolina-N-óxido (3-picNO)", Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo, (1984).
3. SINHA, S.P.; Struct. Bonding, 1976, 25, 69-147.
4. MUETTERTIES, E.L.; WRIGHT, C.N.; Q. Rev., 1967, 21, 109-94.
5. DREW, M.G.B.; Coord. Chem. Rev., 1977, 24, 179-275.

8. PROPOSTAS PARA AMPLIAÇÃO DOS ESTUDOS

- a) É interessante a preparação e caracterização dos metanossulfonatos de lantanídeos com os aminóxidos aromáticos contendo 2 ou 3 grupos CH_3 no anel. Por exemplo com 2,6-lutidina-N-óxido, se o impedimento estérico dos grupos CH_3 não influenciar, poder-se-à obter facilmente compostos de adição na proporção sal-liqante 1:4.
- b) Os estudos calorimétricos e de decomposição térmica poderão fornecer informações valiosas quanto a estabilidade e força de ligação dos compostos de adição entre os metanossulfonatos de lantanídeos e os diferentes aminóxidos aromáticos.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é dar continuidade e ampliar os estudos quanto a preparação e caracterização dos compostos de adição obtidos pela reação entre metanossulfonatos de lantanídeos e aminóxidos aromáticos como ligantes, mais especialmente a piridina-N-óxido (pyO) e as metil piridinas-N-óxidos monossustituídas, ou seja, as picolinas-N-óxidos (2-picNO, 3-picNO e 4-picNO); e estabelecer um estudo comparativo.

Anteriormente, foram sintetizados e caracterizados os compostos de adição: $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(2\text{-picNO})$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Sm}$), $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 4(2\text{-picNO})$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$) e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu-Y}$). Nesta tese, preparou-se as outras duas séries de compostos contendo como ligante 4-picNO e pyO. Similarmente aos anteriores, utilizou-se nas sínteses, como "meio de interação" acetona, orformiato de trietila ou 2,2-dimetoxipropano, partindo-se de soluções metanólicas do sal e do ligante. A caracterização foi feita via 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 dos compostos de Nd e espectros de emissão dos compostos de Eu.

Os compostos obtidos são sólidos, de aspecto cristalino e pulverulento, de leve odor, característico do aminóxido correspondente, de coloração semelhante à dos cátions hidratados e uma dificuldade de preparação e higroscopicidade crescente através da série. Estas, aliadas aos intervalos de decomposição térmica, que decrescem com o aumento do número

atômico do lantanídeo, sugeriram um relacionamento com o raio médio do íon Ln^{3+} e uma diminuição na estabilidade dos complexos com a contração lantanídica devido ao enfraquecimento da ligação metal-ligante. A comparação entre os compostos de adição mostrou que $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ e $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ foram obtidos com maiores dificuldades do que aqueles sintetizados e caracterizados anteriormente, em que se utilizou o ligante 3-picNO. Em ambas as séries, não foram isolados na forma sólida os compostos de Yb e Lu.

Os resultados analíticos (%Ln, %C, %H e %N), foram consistentes com a fórmula geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{L}$, semelhante aos compostos obtidos com a 3-picNO, porém diferentes daqueles formados com a 2-picNO que apresentaram duas estequiometrias distintas. Este resultado evidenciou que a posição grupo metila no anel aromático influencia na capacidade coordenante do aminóxido aromático.

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

Os difratogramas de raios-X indicaram que em cada série de compostos ocorre o fenômeno de isomorfismo, que parece ser uma característica dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{L}$ (L = 2-picNO, 3-picNO, 4-picNO e pyO).

Nos espectros de absorção na região do IV observam-se deslocamentos das bandas relativas ao estiramento NO (ν_{NO}) para frequências menores em relação ao ligante livre. Porém não foi possível avaliar a extensão do deslocamento uma vez

que o ânion MS^- apresenta bandas de absorção na mesma região. Observam-se deslocamentos positivos dos modos γ_{C-H} em relação ao ligante livre, característicos do decréscimo da densidade eletrônica no anel devido a coordenação do aminóxido aromático através do oxigênio. Verificou-se desdobramentos para as bandas ν_{asSO} e δ_{SO_2} característicos do abaixamento da simetria do ânion e indicativos da alteração no seu modo de coordenação; enquanto no sal hidratado admitiu-se o ânion atuando como tridentado, nos compostos de adição foi sugerido que o grupo CH_3SO_3 atue como bidentado.

Os espectros eletrônicos dos compostos de neodímio no estado sólido, à temperatura ambiente, permitiram determinar os parâmetros espectroscópicos : $\bar{\beta}$, $b^{1/2}$ e δ , os quais indicaram a interação metal-ligante como essencialmente eletrostática, com os orbitais 4f participando muito pouco da ligação. Os espectros registrados à baixa temperatura evidenciaram que os íons Nd^{3+} estão envolvidos em simetria não cúbica. A força do oscilador, P , foi determinada a partir dos espectros dos compostos de Nd em solução metanólica e analogamente aos compostos formados com 3-picND e 2-picND o valor é praticamente o dobro em relação aqueles determinados para os metanossulfonatos de lantanídeos anidros e hidratados.

Os espectros de emissão dos compostos de európio no estado sólido à temperatura ambiente e do N_2 líquido foram registrados na região do visível. A partir das linhas de emissão características das transições ${}^7F_{0,1,2} \leftarrow {}^5D_0$ sugeriu-se que tanto no composto $Eu(MS)_3 \cdot 2(4\text{-picND})$ como no $Eu(MS)_3 \cdot 2pyD$ o íon Eu^{3+} está envolvido numa simetria próxima da C_{3v} ; fato

semelhante foi apontado para o composto $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$. A partir desta sugestão e com os dados obtidos destes espectros foram calculados os parâmetros do campo cristalino B_0^2 , B_0^4 e B_3^4 , os quais possibilitaram a obtenção do parâmetro escalar de força do campo cristalino (N_V).

ABSTRACT

The main goal of this thesis is to further develop the studies on the preparation and characterization of addition compounds obtained from the reaction of lanthanide methanesulphonates and aromatic aminoxides as ligands, specifically pyridine-N-oxide (pyO) and monosubstituted methyl pyridine-N-oxides as the picoline-N-oxides (2-picNO, 3-picNO and 4-picNO) in order to make a comparative study.

Addition compounds of the series: $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(2\text{-picNO})$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Sm}$); $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 4(2\text{-picNO})$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$) and $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$) had already been synthesized and characterized. We now prepared two series of compounds using 4-picNO and pyO as ligands. As in earlier cases we employed acetone, triethyl-orthoformate or 2,2-dimethoxypropane as "interaction medium" when using methanolic salt and ligand solutions. Characterization was made via elementary analysis, melting point intervals, electrolytic conductance in methanol, X-ray diffractograms, absorption spectra in the infra-red region, electronic spectra of the Nd^{3+} and emission spectra of Eu^{3+} compounds.

The compounds are solid, crystalline and powdered with a light scent characteristic of the corresponding aminoxide. The colours are similar to those of hydrated cations. The difficulties on preparation and tendency to be hygroscopic increase along the series. These difficulties as well as the thermal decomposition intervals (decreasing with the lanthanide's

atomic number) led to the suggestion of a relationship with the mean ionic radius of the Ln^{3+} ion and the decrease in stability being due to the weakening of the metal-ligand bond. As compared to earlier results it was noted that compounds with 4-picNO and pyO are more difficult to synthesize since Yb and Lu compounds could not be isolated.

The analytical results (%Ln, %C, %H and %N) are consistent with a general formula $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{L}$ as was also the case with 3-picNO but different from 2-picNO compounds which showed two distinct stoichiometries. This result is a further evidence that the methyl group position on the aromatic ring definitively has influence on the coordinating capacity of the aromatic aminoxide.

Conductance measurements in methanol indicate a non-electrolyte behaviour, suggesting coordination of the MS^- ion to Ln^{3+} .

The X-ray diffraction patterns are indicative of isomorphism in each serie, which seems also to be characteristic of the compounds of general formula $\text{Ln}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{L}$ (L = 2picNO, 3-picNO 4-picNO and pyO).

The IR absorption spectra permit the observation that NO stretching (ν_{NO}) shifts to lower frequencies were observed as compared to the free ligand. It was impossible to evaluate the extension of the shift due to the fact that MS^- anion presents absorption bands at the same region. Positive shifts of the $\gamma_{\text{C-H}}$ modes are observed, characteristic of

electronic density decrease on the ring due to the coordination of the aromatic aminoxide through the oxygen. The ν_{asSO} and δ_{SO_3} bands shifts are characteristic of anion lowering symmetry and indicative of an alteration in the coordination mode; whereas in the hydrated salt the anion is admitted as tridentate, we suggest a bidentate behaviour for the addition compounds.

The neodymium compounds electronic spectra in the solid state at room temperature permitted us the determination of the $\bar{\beta}$, $b^{1/2}$ and δ spectroscopic parameters which are indicative of an essentially electrostatic metal-ligand interaction with a very low participation of 4f orbitals. Spectra registered at low temperature present evidences of Nd^{3+} ions involvement in a non cubic symmetry. The oscillator strength, P, was determined from compounds in methanolic solution and, in similar way 3-picNO and 2-picNO compounds, the value is practically twice the value of those determined for the methanesulphonates of anhydrous or hydrated lanthanides.

The emission spectra of the europium compounds were obtained in the visible region. From the characteristic emission lines of the ${}^7\text{F}_{0,1,2} \leftarrow {}^5\text{D}_0$ transitions we suggest that both in the $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(4\text{-picNO})$ and in the $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{pyO}$ compounds the Eu^{3+} ion is involved in a near C_{3v} symmetry; a similar situation was found for the $\text{Eu}(\text{MS})_3 \cdot 2(3\text{-picNO})$ compound. From this suggestion and from obtained from the spectra the B_0^2 , B_0^4 and B_3^4 crystal field parameters were calculated and related to the scalar crystal field parameter N_v .