BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
t. 19 737
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

NÃO LILACS

25006

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO TÉRMICO DOS COMPLEXOS
DE PICRATOS DE LANTANÍDEOS HIDRATADOS COM GLICINA**

TEREZA DA SILVA MARTINS

Dissertação de Mestrado

PROF. DR. GERALDO VICENTINI

Orientador

SÃO PAULO

17/08/2001

4
68

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Martins, Tereza da Silva
M386s Síntese, caracterização e estudo térmico dos complexos de
picratos de lantanídeos hidratados com glicina / Tereza da
Silva Martins. -- São Paulo, 2001.
108p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Vicentini, Geraldo

1. Terras raras : Química inorgânica 2. Picratos de lantanídeos :
Química inorgânica 3. Análise térmica : Química analítica 4.
Aminoácidos : Bioquímica I. T. II. Vicentini, Geraldo,
orientador.

546.4 CDD

**"Síntese, Caracterização e Estudo
Térmico dos Complexos de Picratos de
Lantanídeos Hidratados com Glicina"**

TEREZA DA SILVA MARTINS

*Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área:
Química Inorgânica.*

Aprovado por:

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

Profa. Dra. VIKTÓRIA KLARA LAKATOS OSÓRIO
IQ - USP

Profa. Dra. ELIZABETH BERWERTH STUCCHI
IQ – UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
17 DE AGOSTO 2001.

A Deus por me conceder a vida.

*Aos meus queridos pais, José e Evani,
pela dedicação, amor, compreensão,
apoio e exemplo de vida.*

*Aos meus irmãos, minha cunhada e meu
querido sobrinho Robert, pelo carinho.*

*Às minhas avós, tios, tias e primos pelo
estímulo e exemplo de vida .*

*Ao Edmundo pelo incentivo, amizade e
carinho.*

*Aos meus avôs, Jovino e Benedito, in
memorian.*

*Ao Professor Dr. Geraldo Vicentini,
meu sincero agradecimento pela
orientação segura, incentivo, dedicação,
conhecimentos transmitidos e interesse no
desenvolvimento deste trabalho. É
principalmente pelo grande carinho
demonstrado.*

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa e auxílios concedidos;

Ao Prof. Dr. Paulo Celso Isolani pela obtenção dos espectros, sugestões e pela amizade;

Ao Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito (LATING), em particular ao Adriano pela obtenção das curvas de: Termogravimetria/Termogravimetria Derivada e Calorimetria Exploratória Diferencial;

Ao Laboratório do Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader e Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani, em particular a Sandra pela obtenção do espectro de emissão do európio;

Aos funcionários da Central Analítica do Instituto de Química pelos resultados de análise elementar e obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho;

À Perpétua pelos difratogramas de raios-X, amizade e agradável convívio;

À Malu pelas valiosas sugestões e discussões dos resultados de análise térmica. E principalmente pela amizade e convivência;

À Kiyoe e Cris por ter contribuído com enriquecedoras discussões, valiosas sugestões, amizade e agradável convívio;

À Profa. Creusa pelo exemplo de grande profissional que é, ensinamentos e amizade;

Aos Profs. Drs. Jivaldo, Júlio, Lea e Lucildes pelo convívio e amizade;

Aos colegas: Antônio, Omara, Alexandre, Marcelo, Nássia, Carlinhos, Luiz, Graziela,

Mauro, Cida, Patrícia, Pedro, Duclé, Meri, Floripes e Hubert pela amizade e ajuda em todos os momentos.

Aos Professores e funcionários do Instituto de Química pela atenção e serviços prestados;

A todos os meus amigos, principalmente Elsa que esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis da minha vida;

A querida D. Fátima e minha amiga Rosana em especial;

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho,

Os meus sinceros agradecimentos.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	viii
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Referências Bibliográficas	3
CAPÍTULO 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS	4
2.1. Terras Raras	4
2.1.1. Aspectos Gerais	4
2.1.2. Configurações Eletrônicas, Propriedades Físicas e Químicas	5
2.1.3. Considerações Espectroscópicas sobre os Íons Ln^{3+}	9
2.1.4. Sistemas Biológicos	9
2.2. Ácido Pírico e Íon Picrato	11
2.3. Aminoácidos	13
2.3.1. Glicina (Gly)	14
2.4. Referências Bibliográficas	16
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1. Substâncias Utilizadas	22
3.2. Síntese	24
3.2.1. Preparação dos Carbonatos Básicos Hidratados de Lantanídeos	24
3.2.2. Síntese dos Picratos de Lantanídeos Hidratados	24
3.2.3. Preparação dos Compostos de Adição	25
3.3. Caracterização	27
3.3.1. Análise Elementar de C, H e N	27
3.3.2. Titulação Complexométrica dos Íons Lantanídeos	27
3.3.3. Testes de Solubilidade	27
3.3.4. Condutância Eletrolítica Molar	28
3.3.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	28

3.3.6. Espectros de Absorção na Região do Visível do composto de Nd	28
3.3.7. Espectro de Emissão na Região do Visível do Composto de Európio	29
3.3.8. Difratometria de Raios-X pelo Método do Pó	29
3.3.9. Análise Térmica	29
3.3.9.1. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	29
3.3.9.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	30
3.3.9.3. Processos de Desidratação	30
3.4. Referências Bibliográficas	31
CAPÍTULO 4. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS TÉCNICAS ANALÍTICAS DE CARACTERIZAÇÃO	32
4.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	32
4.2. Condutância Eletrolítica Molar	32
4.3. Espectroscopia de Absorção e Emissão na Região do Visível	34
4.3.1. As Transições Hipersensitivas	34
4.3.2. Regras de Seleção	35
4.3.2.1. Transição de Dipolo Elétrico (D. E.)	35
4.3.2.2. Transição de Dipolo Magnético (D. M.)	36
4.3.2.3. Quadrupolo Elétrico (Q. E.)	36
4.3.3. Efeito Nefelauxético	37
4.3.4. Fator de Covalência	39
4.3.5. Parâmetro de Covalência de Sinha (δ)	39
4.3.6. Algumas Considerações sobre o Espectro de Absorção do Íon Nd ³⁺	40
4.3.7. Espectros de Emissão na Região do Visível	41
4.3.7.1. Mecanismo de Luminescência	41
4.3.7.2. O Caso Específico do Íon Európio	44
4.4. Difração de Raios-X pelo Método do Pó	47
4.5. Análise Térmica	48
4.5.1. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	49
4.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	50
4.6. Referências Bibliográficas	52
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1. Aspectos Gerais e a Estequiometria dos Compostos de Adição	55

5.2.	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	57
5.3.	Condutância Eletrolítica Molar	65
5.4.	Espectroscopia de Absorção na Região do Visível para o Composto de Neodímio	66
5.5.	Espectro de Emissão do Composto de Adição $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	68
5.6.	Difratogramas de Raios-X pelo Método do Pó dos Compostos de Adição $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	70
5.7.	Análise Térmica	76
5.7.1.	Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	76
5.7.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	77
5.7.3.	Processos de Desidratação	77
5.7.4.	Análise dos Resíduos	78
5.8.	Referências Bibliográficas	103
CAPÍTULO 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS		106
CAPÍTULO 7. PERSPECTIVAS FUTURAS		108
CURRICULUM VITAE		109

RESUMO

Os complexos de picratos de lantanídeos com a glicina foram sintetizados e caracterizados. As análises de carbono, hidrogênio, nitrogênio e dados da análise térmica sugeriram a fórmula geral $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, Y; pic = picrato; Gly = glicina; $x = 5$ para La – Eu e $x = 4$ para Gd – Lu, Y). Os espectros na região do infravermelho indicam a presença de moléculas de água e sugerem que a glicina está coordenada ao íon lantanídeo através do átomo de nitrogênio do grupo amino. As bandas devidas aos íons picratos também indicam que, pelo menos em parte, eles estão coordenados ao íon lantanídeo de forma bidentada, através de um oxigênio do grupo fenólico e um oxigênio de um dos grupo orto-nitro. Medidas de condutância eletrolítica em acetona mostram que os complexos comportam-se como não eletrólitos. Os dados obtidos dos difratogramas de raios-X pelo método do pó, mostram a existência de duas séries isomorfas: La – Eu e Gd – Lu e Y. Os parâmetros obtidos no espectro de absorção do composto de Nd no estado sólido para as transições $^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$, indicam que a ligação metal – ligante apresenta pequeno caráter covalente. As bandas devidas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 4$) no espectro de emissão do composto de Eu, sugerem a simetria C_{2v} .

Os resultados da análise térmica indicam que todos os compostos têm comportamentos similares. Os resíduos obtidos na termogravimetria à 900°C foram identificados e confirmados como sendo óxidos de lantanídeos, através dos resultados da difração de raios-X pelo método do pó.

ABSTRACT

Complexes of lanthanide picrates with glycine were synthesized and characterized. Analysis of carbon, hydrogen, nitrogen and thermal analysis data suggest a general formula $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ and Y ; pic = picrate; Gly = glycine; $x = 5$ for $\text{La} - \text{Eu}$ and $x = 4$ for $\text{Gd} - \text{Lu}$, Y). Infrared spectra indicate the presence of water molecules and suggest that glycine is coordinated to the central ion through the nitrogen of the amine group. Bands due to picrate ions also indicate that at least in part they are coordinated as bidentate through the phenoxo group and one oxygen of an ortho-nitro group. Conductance measurements in acetone show that the complexes behave as non-electrolytes. X-ray powder data show the existence of two isomorphous series: $\text{La} - \text{Eu}$ and $\text{Gd} - \text{Lu}$, Y . The parameters obtained from the absorption spectrum of the Nd compound indicated that the metal-ligand bonds present weak covalent character. The bands due to the transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 4$) in the emission spectra of the Eu compound were interpreted in terms of C_{2v} symmetry.

Thermal analyses results indicated that all the compounds present a similar behavior. The residues after thermal decomposition at 900°C were found to be lanthanide oxides, results further confirmed by X-ray diffraction powder patterns.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Fórmula estrutural do ácido pícrico	11
Figura 2.2.	Estruturas a) dos aminoácidos (geral) e b) glicina (neutra)	13
Figura 3.1.	Fluxograma de preparação dos complexos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$)	26
Figura 4.1.	Diagrama de caminhos possíveis de dissipação de energia em complexos de íon lantanídeos. $\rightarrow$ transição radiante, $\sim\sim\sim$ transição não radiante	43
Figura 5.1.	Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico registrado em pastilhas de KBr	59
Figura 5.2.	Espectro de absorção na região do infravermelho da glicina registrado em pastilhas de KBr	60
Figura 5.3.	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{La}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol	61
Figura 5.4.	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol	61
Figura 5.5.	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol	62
Figura 5.6.	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Y}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol	62
Figura 5.7.	Espectro de absorção na região do visível do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido à temperatura ambiente	67
Figura 5.8.	Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido à temperatura do nitrogênio líquido ($\cong 77 \text{ K}$), $\lambda_{\text{exc.}} = 394 \text{ nm}$	68
Figura 5.9.	Difratogramas de raios-X dos compostos de $\text{La} - \text{Eu}$	71
Figura 5.10.	Difratogramas de raios-X dos compostos de $\text{Gd} - \text{Lu}$ e Y	72
Figura 5.11.	Curvas TG/DTG do complexo $\text{La}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	79

Figura 5.12. Curva DSC do complexo $\text{La}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$	79
Figura 5.13. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Ce}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	80
Figura 5.14. Curva DSC do complexo $\text{Ce}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.	80
Figura 5.15. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Pr}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	81
Figura 5.16. Curva DSC do complexo $\text{Pr}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$	81
Figura 5.17. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	82
Figura 5.18. Curva DSC do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$	82
Figura 5.19. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Sm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	83
Figura 5.20. Curva DSC do complexo $\text{Sm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.	83
Figura 5.21. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	84

Figura 5.22. Curva DSC do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$	84
Figura 5.23. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	85
Figura 5.24. Curva DSC do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$	85
Figura 5.25. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	86
Figura 5.26. Curva DSC do complexo $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$	86
Figura 5.27. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Dy}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).	87
Figura 5.28. Curva DSC do complexo $\text{Dy}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$	87
Figura 5.29. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	88
Figura 5.30. Curva DSC do complexo $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$	88
Figura 5.31. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Er}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	89

Figura 5.32. Curva DSC do complexo $\text{Er}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$	89
Figura 5.33. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Tm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	90
Figura 5.34. Curva DSC do complexo $\text{Tm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$	90
Figura 5.35. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Yb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	91
Figura 5.36. Curva DSC do complexo $\text{Yb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$	91
Figura 5.37. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Lu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	92
Figura 5.38. Curva DSC do complexo $\text{Lu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$	92
Figura 5.39. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Y}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1})	93
Figura 5.40. Curva DSC do complexo $\text{Y}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$	93
Figura 5.41. Curvas TG para o composto de Nd em atmosfera de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 5°C min^{-1} e 2°C min^{-1} e, em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 5°C min^{-1}	94

Figura 5.42. Curvas TG/DTG do composto $\text{La}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera estática e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , referentes ao processo de desidratação	95
Figura 5.43. Curva DSC do composto $\text{La}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , referente ao processo de desidratação	95
Figura 5.44. Curvas TG/DTG do composto $\text{Er}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera estática e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , referentes ao processo de desidratação	96
Figura 5.45. Curva DSC do composto $\text{Er}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , referente ao processo de desidratação	96
Figura 5.46. Difrátograma de raios-X do resíduo obtido à 900°C da termogravimetria do complexo $\text{La}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	97
Figura 5.47. Difrátograma de raios-X do La_2O_3 comercial (99%)	97
Figura 5.48. Difrátograma de raios-X do resíduo obtido à 900°C da termogravimetria do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.	98
Figura 5.49. Difrátograma de raios-X do Nd_2O_3 comercial (99%)	98
Figura 5.50. Difrátograma de raios-X do resíduo obtido à 900°C da termogravimetria do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99
Figura 5.51. Difrátograma de raios-X do Gd_2O_3 comercial (99%)	99
Figura 5.52. Difrátograma de raios-X do resíduo obtido à 900°C da termogravimetria do complexo $\text{Y}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100
Figura 5.53. Difrátograma de raios-X do Y_2O_3 comercial (99%).	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Configurações eletrônicas e Termos espectroscópicos dos átomos e íons Ln (Ln = La - Lu, Y) no estado fundamental.	8
Tabela 3.1.	Principais substâncias utilizadas nos experimentos	23
Tabela 4.1.	Regras de seleção para as transições eletrônicas	37
Tabela 4.2.	Correlações aproximadas entre as transições e comprimentos de onda num espectro de emissão de Eu^{3+} [35]	45
Tabela 4.3.	Desdobramento dos níveis $^7\text{F}_J$ e atividade das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ para o íon do Eu(III) em campo ligante sem centro de simetria [35]	46
Tabela 5.1.	Resultados calculados e experimentais das porcentagens de Ln(III), C, H, N, água e óxidos para os compostos de adição de fórmula $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.	56
Tabela 5.2.	Algumas frequências vibracionais (cm^{-1}) observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico, glicina e dos complexos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	63
Tabela 5.3.	Valores das condutâncias eletrolíticas molares dos compostos de adição $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em acetona	65
Tabela 5.4.	Parâmetros obtidos para o complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido à temperatura ambiente ($\cong 294\text{K}$)	66
Tabela 5.5.	Correlação entre as atribuições para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2$ e 4) no composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e as previstas na literatura [36]	69
Tabela 5.6.	Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos de adição $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (La - Eu)	73
Tabela 5.7.	Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos de adição $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Gd - Lu e Y)	74

Tabela 5.8. Resultados obtidos das curvas TG/DTG e DSC para os compostos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 101

Tabela 5.9. Valores das posições angulares (2θ), intensidade relativas (I/I_0) e distâncias interplanares (d) extraídos dos difratogramas de raios-X (método do pó) para os resíduos da decomposição térmica obtidos à 900°C dos compostos (La, Nd, Gd e Y) e dos óxidos comerciais (99%) 102

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

A química de coordenação de complexos de lantanídeos é uma área de pesquisa cujo estudo tem sido motivado pelas diversas aplicações desses compostos, tais como: sondas luminescentes, lasers, processos catalíticos, dispositivos eletroluminescentes, entre outras [1].

O uso de terras raras em sistemas biológicos tem atraído a atenção de muitos pesquisadores, principalmente porque as interações de terras raras com enzimas e outras biomoléculas têm sido usadas como sondas luminescentes. Os aminoácidos são muito importantes nestes sistemas, pois eles participam em muitos processos bioquímicos essenciais aos sistemas vivos [2,3].

Os picratos de lantanídeos hidratados têm sido usados na síntese de complexos com diferentes ligantes contendo oxigênio como átomo doador [4-10].

Os estudos de decomposição térmica têm possibilitado avanços significativos para o desenvolvimento dos processos de sínteses de novos materiais e da produção de bens de consumo com qualidades diferenciadas, assim como a caracterização de materiais diversos. A termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são técnicas comumente utilizadas em estudos de decomposição térmica.

A presente dissertação trata de estudos relacionados às interações entre picratos de terras raras e a glicina. Este trabalho irá contribuir com os trabalhos que vêm sendo desenvolvidos por Vicentini e colaboradores ao longo dos últimos anos.

1.2. Objetivos

- ❖ Sintetizar os complexos de picratos de terras raras hidratados com glicina;
- ❖ Caracterizar os complexos obtidos através das técnicas de: análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, condutância eletrolítica molar, espectroscopia de absorção e emissão na região do visível e difração de raios-X pelo método do pó;
- ❖ Estudar o comportamento térmico dos complexos de picratos de terras raras hidratados e a glicina, à partir das técnicas TG/DTG e DSC.

1.3. Referências Bibliográficas

- [1] J-C. G. Bünzli and G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences – Theory and Practice*, Elsevier Science Publisher B. V. (1989).
- [2] H. B. Silber, R. L. Campbell, N. Nguyen, T. Parker, S. P. Sibley, *J. Alloys Comp.* **225** (1995) 291.
- [3] K. Burger, *Biocoordination Chemistry: coordination equilibria in biologically active systems*, Ellis Horwood Limited, England (1990).
- [4] L. B. Zinner, J.D. Ayala, M.A. Andrade da Silva, G. Bombieri and A. Del Pra, *J. Cryst. & Spectroscopic Res.* **24** (1994) 445.
- [5] L. B. Zinner, J.R. Matos, M.A. Andrade da Silva and J.E.X Matos, *Thermochim. Acta.* **242** (1994) 253.
- [6] J. D. Ayala, G. Vicentini, A. Del Pra and G. Bombieri, *Acta Cryst.* **C50** (1994) 1458.
- [7] J. R. Matos, L.B. Zinner and G. Vicentini, *Thermochim. Acta* **214** (1993) 361.
- [8] J. D. Ayala, L.B. Zinner, G. Vicentini, A. Del Pra and G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta* **211** (1993) 161.
- [9] G. Vicentini, L.B. Zinner and K. Zinner, *Koord. Khim.* **17** (1991) 422.
- [10] S. A. Jardino, P.C. Isolani and G. Vicentini, *J. Alloys Comp.* **249** (1997) 91.

Capítulo 2

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1. Terras Raras

2.1.1. Aspectos Gerais

Os elementos conhecidos como terras raras, para os quais se utiliza o símbolo **Ln**, correspondem aos elementos do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$), entre os quais se inclui o ítrio (Y, $Z = 39$) e alguns autores consideram também o escândio (Sc, $Z = 21$), foram descobertos em 1751, pelo mineralogista suíço A. F. Cronstedt, quando obteve um mineral pesado, a cerita [1]. Existem controvérsias quanto a este fato e atribui-se o ano de 1787 como o início da história das terras raras, quando Lientenaut Karl Axel Arrhenius encontrou um mineral escuro, a iterbita (também conhecido como gadolinita), em uma pequena vila, Ytterby, próxima a Estocolmo [2].

Por constituírem uma família que apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes, exigindo um trabalho imenso para separá-los com a obtenção de espécies relativamente puras, este grupo de elementos foi pouco explorado durante anos [3] e, somente em 1907, é que praticamente todas as terras raras naturais foram conhecidas.

Segundo recomendações da IUPAC [4] usam-se os termos lantanídeos para designar os elementos do **La** ao **Lu** e terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o **Sc** e o **Y**.

A expressão terras raras é imprópria para designar estes elementos. Receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos em forma de

seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. Além da expressão “terras” não ser apropriada à denominação de tais elementos, a expressão “raras” também não está de acordo, pois os lantanídeos são mais abundantes do que muitos elementos, como estanho (Sn, $Z = 50$), prata (Ag, $Z = 47$), bromo (Br, $Z = 35$), e o cobalto (Co, $Z = 27$) [1,5].

2.1.2. Configurações Eletrônicas, Propriedades Físicas e Químicas

As propriedades químicas e físicas dos lantanídeos são muito semelhantes e, isto é uma consequência de suas estruturas eletrônicas. Todos eles possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível $4f$, com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental. A ocupação dos orbitais $4f$, com o aumento do número atômico, não é regular e surgem dois tipos de configurações eletrônicas: $4f^{n-1}5d^16s^2$ e $4f^n6s^2$, estando associadas, principalmente, à estabilidade adicional conferida pelas subcamadas semi-preenchida ($4f^7$) e preenchida ($4f^{14}$) [5,6]. Este mesmo efeito caracteriza os íons mono e bivalentes, entretanto desaparece para aqueles triplos, para os quais é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ (Tabela 2.1) [6].

O estado de oxidação +3 é o mais estável termodinamicamente e característico da grande maioria dos compostos de lantanídeos. Este estado de oxidação não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções. O estado de oxidação +2, embora notado para todos os elementos, nos haletos binários, é limitado em solução e em complexos devido a fácil oxidação para o estado +3. No estado tetravalente, o cério é o único elemento suficientemente estável, podendo ser encontrado

no estado +4 em alguns compostos com alto poder oxidante. Térbio, praseodímio e neodímio também são encontrados no estado tetravalente, mas são todos instáveis [6].

Na série lantanídica observa-se que a blindagem do núcleo por um elétron f é muito pequena comparada à outra do mesmo nível, devido à forma dos orbitais f. Por isso, com o aumento do número atômico e da carga nuclear, a carga efetiva do núcleo sobre os elétrons 4f aumenta, provocando uma diminuição dos raios atômicos ou iônicos quando se passa do La ao Lu. A este fenômeno dá-se o nome de contração lantanídica. Este efeito é mais acentuado nos íons trivalentes e tal é a sua magnitude que o Ho^{3+} ou Er^{3+} apresentam raios comparáveis ao do Y^{3+} . Desta forma o ítrio ocorre na natureza junto com os lantanídeos mais pesados e seus compostos apresentam similaridade muito grande com os dos elementos do final da série, em quase todas as propriedades, que podem ser determinadas por relações carga/raio, estrutura cristalina, grau de covalência e estabilidade das espécies complexas [1,6]. Por outro lado, uma série de compostos de coordenação com os mesmos ligantes pode ser isomorfa ou até mesmo isoestrutural, pois as diferenças nos raios cristalinos dos centros metálicos são insuficientes para produzir variações em suas estruturas cristalinas, no entanto, a contração lantanídica é suficiente para provocar diferenças em algumas propriedades dos complexos associadas a um dado estado de oxidação [6].

Como consequência do decréscimo do raio iônico médio dos íons Ln^{3+} pode-se verificar o aumento na estabilidade termodinâmica, aumento no caráter covalente da ligação metal-ligante, diminuição no número de coordenação, decréscimo na temperatura de decomposição térmica e alterações na solubilidade dos complexos ao longo da série.

Nos íons Ln^{3+} , exceto o íon La^{3+} , os níveis de valência 4f estão protegidos do ambiente químico pelos subníveis $5s^2 5p^6$, fazendo com que os estados de energia

sofram poucas influências. Observa-se isto, à partir de seus espectros característicos de bandas estreitas e de baixa intensidade (transições $f - f$, proibidas por Laport), medidas de susceptibilidade magnética (contribuição do momento angular orbital e spin dos elétrons de valência), e fortes evidências da natureza eletrostática de suas ligações, que indicam pequeno envolvimento destes níveis com os dos ligantes, com raríssimas exceções [1-3,5,6].

Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln^{3+} são bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes, devido à diferença de tamanho entre as duas séries. Como os íons Ln^{3+} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo que os números de coordenação 8 e 9 são mais comuns [6,7]. Outros fatores atuam na definição do número de coordenação e geometria dos complexos de Ln, tais como: as características dos ligantes (tamanho, natureza, etc.), a interação entre os grupos doadores, a competição destes com os solventes, e a força de empacotamento em cristais [6,8-10].

Como os lantanídeos são ácidos duros, de acordo com os conceitos de Pearson [11], geralmente, estes coordenam-se preferencialmente a bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio e nitrogênio como átomos doadores.

Tabela 2.1. Configurações eletrônicas e termos espectroscópicos dos átomos e íons**Ln (Ln = La - Lu, Y) no estado fundamental [5].**

Nº atômico	Símbolo	Configuração eletrônica (termo espectroscópico)			
		Ln ⁰	Ln ⁺	Ln ²⁺	Ln ³⁺
39	Y	4d ¹ 5s ² (² D _{3/2})	4d ¹ 5s ¹ (³ D ₁)	4d ¹ (² D _{3/2})	4d ⁰ (¹ S ₀)
57	La	5d ¹ 6s ² (² D _{3/2})	5d ² (³ F ₂)	5d ¹ (² D _{3/2})	4f ⁰ (¹ S ₀)
58	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ² (¹ G ₄)	4f ¹ 5d ¹ 6s ¹ (² G _{7/2})	4f ² (³ H ₄)	4f ¹ (² F _{5/2})
59	Pr	4f ³ 6s ² (⁴ I _{9/2})	4f ³ 6s ¹ (⁵ I ₄)	4f ³ (⁴ I _{9/2})	4f ² (³ H ₄)
60	Nd	4f ⁴ 6s ² (⁵ I ₄)	4f ⁴ 6s ¹ (⁶ I _{7/2})	4f ⁴ (⁵ I ₄)	4f ³ (⁴ I _{9/2})
61	Pm	4f ⁵ 6s ² (⁶ H _{5/2})	4f ⁵ 6s ¹ (⁷ H ₂)	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})	4f ⁴ (⁵ I ₄)
62	Sm	4f ⁶ 6s ² (⁷ F ₀)	4f ⁶ 6s ¹ (⁸ F _{1/2})	4f ⁶ (⁷ F ₀)	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})
63	Eu	4f ⁷ 6s ² (⁸ S _{7/2})	4f ⁷ 6s ¹ (⁹ S ₄)	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})	4f ⁶ (⁷ F ₀)
64	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ² (⁹ D ₂)	4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹ (¹⁰ D _{5/2})	4f ⁷ 5d ¹ (⁹ D ₂)	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})
65 ^a	Tb	4f ⁹ 6s ² (⁶ H _{15/2})	4f ⁹ 6s ¹ (⁷ H ₈)	4f ⁹ (⁶ H _{15/2})	4f ⁸ (⁷ F ₆)
66	Dy	4f ¹⁰ 6s ² (⁵ I ₈)	4f ¹⁰ 6s ¹ (⁶ I _{17/2})	4f ¹⁰ (⁵ I ₈)	4f ⁹ (⁶ H _{15/2})
67	Ho	4f ¹¹ 6s ² (⁴ I _{15/2})	4f ¹¹ 6s ¹ (⁵ I ₈)	4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})	4f ¹⁰ (⁵ I ₈)
68	Er	4f ¹² 6s ² (³ H ₆)	4f ¹² 6s ¹ (⁴ H _{13/2})	4f ¹² (³ H ₆)	4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})
69	Tm	4f ¹³ 6s ² (² F _{7/2})	4f ¹³ 6s ¹ (³ F ₄)	4f ¹³ (² F _{7/2})	4f ¹² (³ H ₆)
70	Yb	4f ¹⁴ 6s ² (¹ S ₀)	4f ¹⁴ 6s ¹ (² S _{1/2})	4f ¹⁴ (¹ S ₀)	4f ¹³ (² F _{7/2})
71	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² (² D _{3/2})	4f ¹⁴ 6s ² (¹ S ₀)	4f ¹⁴ 6s ¹ (² S _{1/2})	4f ¹⁴ (¹ S ₀)

^a O estado fundamental do Tb⁰ e Tb⁺ pode ser 4f⁸5d¹6s² e 4f⁸5d¹6s¹, respectivamente

2.1.3. Considerações Espectroscópicas sobre os Íons Ln^{3+}

Considerando-se o íon lantanídeo em um ambiente químico, o campo eletrostático dos íons ou moléculas polares circundantes produz pequenas perturbações nos níveis $^{2S+1}L_J$, característicos do íon livre. Os efeitos de campo cristalino são muito fracos e produzem um desdobramento desses níveis, o chamado efeito Stark, que depende da simetria pontual do íon, e no máximo podem ser obtidos $2J + 1$ subníveis, se o número de elétrons f é par. Se o número de elétrons f é ímpar, há a degenerescência binária e o número máximo de subníveis é obtido por $J + \frac{1}{2}$ [12].

2.1.4. Sistemas Biológicos

Em sistemas biológicos naturais, os íons lantanídeos são encontrados em pequenas quantidades, somente em forma de traços. Por exemplo, a concentração média de lantanídeos é de 0,5 e 10,3 $\mu\text{g/g}$ em tecido ósseo e fígado, respectivamente. Além disso, as terras raras são consideradas pouco tóxicas [13,14]. O interesse em aplicar lantanídeos na investigação das propriedades e funções de sistemas bioquímicos e na determinação de substâncias biologicamente ativas tem aumentado. Os elementos deste grupo têm sido empregados em muitos métodos e técnicas de investigação, tais como: espectroscopia luminescente, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia Mössbauer, análise de ativação de nêutrons e microscopia. Os métodos luminescentes são particularmente importantes para o estudo em sistemas bioquímicos, devido às possíveis aplicações em vários campos da bioquímica e por requerer equipamentos e instrumentação relativamente simples [14].

Os lantanídeos podem formar complexos com muitas substâncias biológicas, principalmente, as que contêm grupos doadores de átomos de oxigênio carregados negativamente; ex. grupos carboxílicos (aminoácidos) ou grupos fosfatos (nucleotídeos) como ligantes [13].

Os íons lantanídeos, devido as suas propriedades espectroscópicas e magnéticas, são amplamente utilizados como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, especialmente proteínas que se ligam ao cálcio. Esses íons, todavia, interagem com materiais biológicos em caminhos específicos, substituindo os íons cálcio, bem como outros íons, tais como $Zn(II)$, $Mg(II)$, $Fe(II)$ e $Fe(III)$; fornecendo informações sobre esses materiais e os processos químicos ocorridos neles [13,14].

Estudos sobre a interação de lantanídeos com sistemas biológicos adquire particular importância em vista da similaridade nos tamanhos dos íons $Ca(II)$ e $Ln(III)$, da natureza de ligação na formação de sistemas biológicos, das geometrias de coordenação e de preferências por grupos contendo $O > N > S$ como átomos doadores na formação de complexos. Além disso, os raios dos íons lantanídeos são similares ao do íon cálcio, observando-se que nos íons $Ln(III)$ o raio varia entre 106 pm(La) e 85 pm(Lu), enquanto que o raio do íon cálcio é 100 pm (considerando-se o número de coordenação 6). Este fato deixa claro a semelhança entre os raios do íon $Ca(II)$ e dos lantanídeos intermediários. Ambos os íons $Ca(II)$ e $Ln(III)$ são caracterizados por uma coordenação flexível e suas ligações são principalmente de natureza eletrostática [13-15].

Diferenças significativas entre o cálcio e os lantanídeos são reveladas em suas propriedades espectroscópicas. O íon cálcio é incolor, diamagnético e não apresenta luminescência, enquanto que certos elementos da série dos lantanídeos são coloridos, paramagnéticos e emitem radiação característica. As propriedades físicas e químicas dos

lantânídeos fazem com que eles sejam úteis em estudos de sistemas bioquímicos e isto é uma consequência de suas estruturas eletrônicas [13-16].

A carga positiva extra dos íons lantanídeos, comparadas com a do íon Ca(II) , na maioria dos casos, contribui para uma maior estabilidade dos complexos formados com proteínas. Em vista disso, os íons de terras raras inibem a maioria das enzimas cálcio dependentes. Os múltiplos aspectos das terras raras em relação a sistemas biológicos estão descritos em capítulos de coleção de livros pelos autores Brown, Rathjen, Grahnan e Tribe [16].

2.2. Ácido Pícrico e Íon Picrato

O ácido pícrico, também denominado 2,4,6-trinitrofenol, ácido carbazóico, ácido nitroxâtrico ou ácido picronítrico, foi descoberto em 1799. Sua fórmula molecular é $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ e apresenta massa molar $229,1\text{g mol}^{-1}$. Pode ser representado pela fórmula estrutural mostrada na Figura 2.1 [17].

Figura 2.1. Fórmula estrutural do ácido pícrico.

O ácido pícrico possui aspecto de agulhas amarelas, explode por percussão ou aquecimento a 300°C. Apresenta solubilidade de 1,4g/100gH₂O a 25°C, intervalo de fusão entre 122 e 123°C e índice de refração à 25°C de 1,6. É um ácido forte de pK_a = 0,25, capaz de formar sais também de propriedades explosivas, quando aquecidos ou submetidos a choques mecânicos [17]. Sua acidez diminui de acordo com a capacidade doadora dos substituintes introduzidos nas posições 3 e 5 [18].

O ácido pícrico é muito utilizado em indústrias bélicas como explosivo e propelente para foguetes, como corante para sedas, nas indústrias de beneficiamento de couros, vidros e baterias. Também pode ser utilizado como reagente em análises químicas qualitativa e quantitativa, em componentes eletrônicos, combustão catalítica [19], separação de terras raras e outros [20].

O ácido pícrico pode ser obtido a partir do fenol sulfonado por tratamento com ácido nítrico; por tratamento do benzeno com ácido nítrico e nitrato de mercúrio; e por nitração do 2-terciobutil-4,6-dinitrofenol [21].

Quando reage com bases orgânicas fortes o ácido pícrico forma picratos. Esses sais diferem sutilmente do ácido de partida apenas na coloração. Quando reage com bases orgânicas fracas forma compostos de caráter molecular com propriedades significativamente diferentes daquelas apresentadas pelos sais. Basicamente três teorias explicam a formação de compostos com derivados orgânicos que no caso do ácido pícrico, recebem indistintamente, a denominação de picratos [22]:

- 1) Forma-se uma ligação coordenada covalente, a partir do átomo doador de par eletrônico e do átomo receptor ou através de um par de elétrons π de uma ligação dupla de um anel aromático;
- 2) Forma-se um agregado por polarização, que satura mutuamente a valência residual oriunda dos efeitos indutivos dos grupos substituintes do anel;

3) Forma-se uma ligação iônica, essencialmente pela transferência de um elétron de uma das espécies constituintes do composto para outra.

Com relação a síntese de picratos, Silberrad e Phillips [23] em 1908, sintetizaram vários picratos metálicos, à partir de carbonatos e ácido pícrico em solução aquosa. Foram sintetizados picratos de metais alcalinos, alcalinos terrosos, alumínio, alguns elementos de transição d, cério e outros.

Vicentini e colaboradores há alguns anos, vem estudando sais de picratos de lantanídeos e complexos com vários ligantes, envolvendo síntese, caracterização, algumas propriedades físicas e estruturais [24-51].

2.3. Aminoácidos

Os aminoácidos são blocos de construção a partir dos quais são construídos moléculas gigantes, de importância fundamental para a vida, as proteínas. A fórmula geral para os aminoácidos está apresentada na Figura 2.2 (a) [52]:

a)

b)

Figura 2.2. Estruturas a) dos aminoácidos (geral) e b) da glicina (neutra).

Os aminoácidos, que constituem as biomoléculas primordiais, precursoras das proteínas, são vinte. Delas há 38 enantiomorfos, ou seja, 38 isômeros especulares cabendo dois para cada espécie, sendo a forma **L** e uma forma **D**.

Na forma cristalina, seu ponto de fusão é superior a 200°C. São muito mais solúveis na água do que em solventes menos polares [53].

Todos os aminoácidos, à exceção da glicina, contém, pelo menos, um centro quiral. Verifica-se de fato, que todos os aminoácidos exceto a glicina, quando obtidos por hidrólise ácida, ou enzimática, das proteínas, se apresentam opticamente ativos [52].

Os aminoácidos são de profundo interesse biológico, porque eles participam em muitos processos bioquímicos, essenciais para os sistemas vivos. As interações “in vivo” de aminoácidos com íons metálicos de transição são de grande importância biológica. Assim, as interações metal-aminoácidos têm sido extensivamente estudadas, devido as proteínas possuírem os mesmos tipos de grupos doadores. Desta forma, estas interações podem portanto, servir como modelos simples para reações metal-proteína e também para sistemas biológicos em que as propriedades das proteínas são modificadas quando se introduzem íons metálicos [54-62].

2.3.1. Glicina (Gly)

A glicina é o mais simples dos vinte aminoácidos naturais que fazem parte da composição das proteínas, pode ser classificada como um aminoácido estrutural, sendo responsável pela constituição de aproximadamente um terço do colágeno [63,64]. Este aminoácido mostra-se com características únicas entre os demais, por não possuir grupo **R** volumoso (Figura 2.2.), já que o átomo de hidrogênio é de fato de dimensões reduzidas para poder exercer influência sobre a polaridade elevada dos grupos α -amino e α -carboxila. Por outro lado, ao estar presente na cadeia polipeptídica e por não contar com cadeia lateral **R** volumosa, a glicina pode determinar grau elevado de flexibilidade

nos pontos em que ocorre na cadeia peptídica, influenciando, assim de modo decisivo sua conformação [53].

A glicina ($^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$), tem sido o centro das atenções de muitas investigações [65-69]. Apresenta-se como um “zwitterion” (íon dipolar) em virtude da presença de um grupo ácido ($\text{pK}_a = 1,9$) e um grupo básico ($\text{pK}_a = 9,76$) na molécula. Coordena-se com praticamente todos os íons metálicos de transição, formando complexos geralmente quelatos, bastante estáveis [54].

Numerosos complexos de aminoácidos com lantanídeos têm sido descritos na literatura [70-85]. Os aminoácidos, em geral, possuem átomos de oxigênio e de nitrogênio através dos quais são feitas as ligações. Os lantanídeos trivalentes apresentam propriedades magnéticas e espectroscópicas altamente favoráveis ao estudo das interações com aminoácidos, os quais poderão ser utilizados como modelos para outros sistemas biológicos envolvendo proteínas, que são sistemas muito mais complexos. Vale ressaltar que, não foram encontradas até o momento, referências relativas à síntese de complexos de picratos de lantanídeos e aminoácidos.

2.4. Referências Bibliográficas

- [1] N. M. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Great Britain (1984).
- [2] K. A. Gschneidner Jr. and C. H. Ivans, *Two Hundred Years of Rare Earths*, K. A. Gschneidner Jr. and J. Capellen editors, North - Holland - Amsterdam (1987).
- [3] L. B. ZINNER, *Produção e Aplicações das Terras Raras - Um Campo Pouco Explorado no Brasil*, Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP (1982).
- [4] IUPAC *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990*, Leigh, G. J. ed., Blackwell Scientific, Oxford (1990) 43.
- [5] J. D. Lee, *Química Inorgânica* – Tradução de H. Macedo, Livros Técnicos e Científicos S. A. (1982).
- [6] T. Moeller, *The Chemistry of the Lanthanides*, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, New York (1975).
- [7] S. P. Sinha, *Struct. Bonding*, **25** (1976) 69.
- [8] S. P. Sinha, *Complexes of the Rare Earths*, Pergamon Press, N. Y. (1966).
- [9] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3533.
- [10] R.G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **100** (1990) 403.
- [11] R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45** (1968) 581.
- [12] A. B. Nascimento, *Compostos de Adição entre Percloratos dos Lantanídeos e Isoniazida (INH)*, Tese de Doutorado IQ-USP, São Paulo (1977).
- [13] M. Elbanowski and B. Makowska, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **99** (1996) 85.
- [14] J.-C.G. Bünzli and G.R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989).
- [15] H.G. Brittain, F.S. Richardson and R.B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 8255.

- [16] P.H. Brown, A.H. Rathjen, R.D. Graham and D.E. Tribe, *Rare Earth Elements in Biological Systems*, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*: vol. 13, editado por K.A. Gschneidner e L. Eyring, Elsevier Science Publisher B.V., capítulo 92 (1990).
- [17] H. A. Bernthsen, *A Textbook of Organic Chemistry*, D. Van Nostrand Company Inc. N.Y. (1943).
- [18] K. C. Volhardt, *Organic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, (1987).
- [19] B. Carre, and J. Devynck, *Bull. Soc. Chim. France*, **7-8** (1981) 309.
- [20] K. Nakagawa, K. Amita, H. Mizuno, Y. Inoue and T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60** (1987) 2037.
- [21] F. Olsen, J. C. Goldsteins, *Ind. & Eng. Chem.* **16** (1924) 66.
- [22] L. B. Clapp, *Organic Molecular Compound*, cap.17, Ed. J. C. Baillar Jr., Reinhold Publishing Co., New York (1956).
- [23] O. Silberrad and H.A. Phillips, *J. Chem. Soc.* **93** (1908) 474.
- [24] M.A. Andrade da Silva, J.R. Matos, M.H. Zaim, L.B. Zinner, *An. Assoc. Bras. Quim.* **46** (1997) 1.
- [25] M.A. Andrade da Silva, M.H. Zaim, P.C. Isolani, B. Wladislaw, L.B. Zinner and K. Zinner, *J. Coord. Chem.* **36** (1995) 311.
- [26] W.C. Melo, M.H. Zaim, J.R. Matos, P.C. Isolani, K. Zinner and L.B. Zinner, *J. Alloys Comp.* **225** (1995) 344.
- [27] W.C. Melo, R.E. Barrentos Astigarraga, P.C. Isolani, L.B. Zinner, M.H. Zaim, G. Vicentini, K. Zinner, *An. Assoc. Bras. Quim.* **44** (1995) 18.
- [28] W.C. Melo, M.H. Zaim, J.R. Matos, P.C. Isolani, B. Wladislaw, L.B. Zinner and K. Zinner, *J. Coord. Chem.* **225** (1995) 444.
- [29] L. B. Zinner, J.D. Ayala, M.A. Andrade da Silva, G. Bombieri and A. Del Pra, *J. Cryst. & Spectroscopic Res.* **24** (1994) 445.

- [30] L. B. Zinner, J.R. Matos, M.A. Andrade da Silva and J.E.X Matos, *Thermochim. Acta* **242** (1994) 253.
- [31] J.D. Ayala, G. Vicentini, A. Del Pra and G. Bombieri, *Acta Cryst.* **C50** (1994) 1458.
- [32] J.R. Matos, L.B. Zinner and G. Vicentini, *Thermochim. Acta* **214** (1993) 361.
- [33] J.D. Ayala, L.B. Zinner, G. Vicentini, A. Del Pra and G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta* **211** (1993) 161.
- [34] G. Vicentini, L.B. Zinner and K. Zinner, *Koord. Khim.* **17** (1991) 422.
- [35] S.A. Jardino, P.C. Isolani and G. Vicentini, *J. Alloys Comp.* **249** (1997) 91.
- [36] S. Braun, L.B. Zinner, G. Vicentini, *An. Assoc. Bras. Quim.*, **41/42** (1993) 20.
- [37] E.P. Marinho, D.M.A. Melo, L.B. Zinner, G. Vicentini, J. Zukerman-Schpector and K. Zinner, *J. Alloys Comp.* **303** (2000) 116.
- [38] L.C. Fernandes, J.R. Matos, L.B. Zinner, G. Vicentini and J. Zukerman-Schpector, *Polyhedron* **19** (2000) 2313.
- [39] P. Miranda, C.C. Carvalho, J. Zukerman-Schpector, P.C. Isolani, G. Vicentini and L.B. Zinner, *J. Alloys Comp.* **303** (2000) 162.
- [40] E.P. Marinho, W.S.C De Sousa, D.M.A. Melo, L.B. Zinner, K. Zinner, L.P. Mercuri and G. Vicentini, *Thermochim. Acta* **344** (2000) 67.
- [41] C.C.F. Nunes, K. Zinner, L.B. Zinner, C.C. Carvalho, J. Zukerman-Schpector and G. Vicentini, *Inorg. Chim. Acta* **292** (1999) 249.
- [42] F.J.S. Lima, P.C. Isolani, G. Vicentini, *An. Assoc. Bras. Quim.* **43** (1994) 22.
- [43] G. Vicentini and F. J. S. Lima, *J. Alloys Comp.* **192** (1993) 277.
- [44] G. Vicentini, E. Meira da Silva, J. R. Matos and K. Zinner, *Thermochim. Acta* **195** (1992) 39.
- [45] C. V. P. de Melo, G. Vicentini, P. C. Isolani, J. Zukerman-Schpector and E. E. Castellano, *J. Alloys Comp.* **275-277** (1998) 242.

- [46] E. Meira da Silva, G. C. L. Araujo, G. Vicentini, P.C. Isolani, C. V. P. de Melo, *An. Assoc. Bras. Quim.* **45** (1996) 138.
- [47] C. V. P. de Melo, G. Vicentini, E.E. Castellano and J. Zukerman-Schpector, *J. Alloys Comp.* **225** (1995) 350.
- [48] C. Barberato, E. E. Castellano, G. Vicentini, P. C. Isolani and M. I. R. Lima, *Acta Cryst.* **C50** (1994) 351.
- [49] A. G. Silva, G. Vicentini, J. Zukerman-Schpector and E. E. Castellano, *J. Alloys Comp.* **225** (1995) 354.
- [50] A. G. Silva, G. Vicentini, J. D. Ayala, C. Barbarato, E. E. Castellano, *An. Assoc. Bras. Quim.* **44** (1995) 1.
- [51] E. P. Marinho, D. M. Araujo Melo, L. B. Zinner, K. Zinner. E. E. Castellano, J. Zukerman-Schpector, P. C. Isolani and G. Vicentini, *Polyhedron* **16**, 20 (1997) 3519.
- [52] R. Morrison, R. Boyd, *Química Orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, 11^a ed., Lisboa (1994).
- [53] G. G. Villela, et. al., *Bioquímica*, 4^a ed., Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, (1978).
- [54] K. Burger, *Biocoordination Chemistry: coordination equilibria in biologically active systems*, Ellis Horwood Limited, England (1990).
- [55] S. Yano, *Coord. Chem. Rev.* **92** (1988) 113.
- [56] D. M. Whitfield, S. Stojkovski and B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **122** (1993) 171.
- [57] E. Sabio-Rey, F. J. García-Barros, A. Bernalte-García, M. A. Díaz-Díez and M. J. Bernalte-García, *Thermochim. Acta* **342** (1999) 85.
- [58] C. Yan, Y. Zhang, B. Li, T. Jin and G. Xu, *Polyhedron*, **15**, 17 (1996) 2895.
- [59] H. Laila, Abdel-Rahman and L.P. Battaglia, *Polyhedron* **15**, 2 (1996) 327.
- [60] R.F. Farias, H. Scatena Júnior and C. Aioldi, *J. Inorg. Biochim.* **73** (1999) 253.

- [61] T.T. Tominaga, H. Imasato, O.R. Nascimento and M. Tabak, *Analytica Chim. Acta* **315** (1995) 217.
- [62] S. Höhmann, A. Erxleben, T. Wienkötter and B. Lippert, *Inorg. Chem. Acta* **247** (1996) 79.
- [63] J. J. R. F. Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Oxford University Press, Oxford (1994).
- [64] R. H. Garret, C. M. Grisham, *Biochemistry*, Harcourt Brace College Publishers, Orlando (1995).
- [65] A. Vijay and D. N. Sathyanarayana, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 10735.
- [66] A. G. Csaszar, *J. Chem. Soc.* **114** (1992) 9568.
- [67] Y. C. Tse, M. D. Newton, S. Vishveshwara and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4329.
- [68] K. Chung, R. M. Hedges and R. D. Macfarlane, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7523.
- [69] S. M. Barlow, K. J. Kitching, S. Haq and N. V. Richardson, *Surface Science*, **401**, 3 (1998) 322.
- [70] J. Fernández-Bertrán, E. Reguera, A. Dago and C. López-Hernández, *Polyhedron*, **15**, 2 (1996) 315.
- [71] E. Huskowska, I. Turowska-Tyrk, J. Legendziewicz and T. Glowiak, *J. Alloys Comp.* **275-277** (1998) 852.
- [72] H. B. Silber and Y. Nguyen, *J. Alloys Comp.* **275-277** (1998) 811.
- [73] H. Tamiaki, N. Matsumoto and H. Tsukube, *Tetrahedron Letters*, **38**, 24 (1997) 4239.
- [74] S. Tong-Shan, X. Yu-Mei, W. Da-Qing, W. Feng-Lian and Z. Yu-Ting, *Themochim. Acta* **287** (1996) 299.
- [75] H. B. Silber, R. L. Campbell, N. Nguyen, T. Parker and S. P. Sibley, *J. Alloys Comp.* **225** (1995) 291.

- [76] J. Legendziewicz, Z. Ciunik, P. Gawryszewska and J. Sokolnicki, *J. Alloys Comp.* **225** (1995) 372.
- [77] T. Glowiak, J. Legendziewicz, E. Huskowska and P. Gawryszewska, *Polyhedron*, **15**, 17 (1996) 2939.
- [78] J. Legendziewicz, T. Glowiak, E. Huskowska and D. C. Ngoan, *Polyhedron*, **7**, 24 (1988) 2495.
- [79] K. Aparna, S. S. Krishnamurthy, M. Nethaji and P. Balaram, *Polyhedron*, **16**, 3 (1997) 507.
- [80] K. Aparna, S. S. Krishnamurthy and M. Nethaji, *Polyhedron*, **13**, 21 (1994) 2993.
- [81] H. B. Silber, N. Ghajari, V. Maraschin, *J. Alloys Comp.* **303-304** (2000) 112.
- [82] H. B. Silber, T. Parker and N. Nguyen, *J. Alloys Comp.* **180** (1992) 369.
- [83] H. B. Silber, Y. Nguyen, R. L. Campbell, *J. Alloys Comp.* **249** (1997) 99.
- [84] H. Tamiaki, N. Matsumoto, S. Unno, S. Shinoda and H. Tsukube, *Inorg. Chim. Acta* **300-302** (2000) 243.
- [85] Z. Hnatejko, S. Lis and M. Elbanowski, *J. Alloys Comp.* **300-301** (2000) 38.

Capítulo 3

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Substâncias Utilizadas

As principais substâncias empregadas como reagentes, solventes ou matérias primas, são listadas na Tabela 3.1, juntamente com suas respectivas procedências.

Tabela 3.1. Principais substâncias utilizadas nos experimentos

Substâncias	Procedência
Óxidos de terras raras	Sigma
Ácido clorídrico	Merck
Uréia	Reagen
Nitrato de prata	ABC Ltda.
Ácido pícrico	Merck
Glicina	Fluka Biochemika
Etanol	Aldrich
EDTA	Aldrich
Alaranjado de ortoxilenol	J.T.Baker
Ácido acético	Carlo Erba
Acetato de sódio	Merck
Piridina	Merck
Metanol	Merck
Acetonitrila	Aldrich
Clorofórmio	Merck
Nitrometano	Aldrich
Éter etílico	Synth
Acetona	Merck
Dimetilsulfóxido	Aldrich

3.2. Síntese

3.2.1. Preparação dos Carbonatos Básicos Hidratados de Lantanídeos

Os carbonatos básicos foram preparados segundo D'Assunção [1]. Foram preparadas suspensões aquosas contendo aproximadamente 10,0g de óxido de lantanídeo. Sob aquecimento e agitação constante, adicionou-se ácido clorídrico concentrado, gota a gota, até a dissolução quase que completa do óxido. Neste estágio o pH da solução deve estar em torno de 2 e 3, porque um pH muito ácido interferirá na reação de hidrólise da uréia. Filtrou-se a solução para que o óxido não dissolvido fosse retido e o filtrado foi diluído à aproximadamente 800 mL, em seguida aquecida até a ebulição. Foi-se adicionando uréia lentamente até pH 7,0. O início da precipitação foi notado através de uma leve turvação da solução. Continuou-se o aquecimento por mais alguns minutos e o pH 7,0 foi confirmado, cessou-se o aquecimento e a agitação e deixou-se o precipitado decantar. O precipitado formado foi separado por filtração e lavado com água destilada até eliminação dos íons cloretos. A presença ou não dos íons Cl^- é verificada fazendo teste com íons prata em meio nítrico.

Com uma alíquota do filtrado (água de lavagem) fez-se o teste com ácido oxálico para verificar se a precipitação dos íons Ln^{3+} foi completa. Os carbonatos básicos assim obtidos foram secos ao ar.

3.2.2. Síntese dos Picratos de Lantanídeos Hidratados

Os picratos de lantanídeos foram preparados pela reação entre os respectivos carbonatos básicos e o ácido pícrico [2,3].

A partir de aproximadamente dois gramas do carbonato básico de lantanídeo, preparou-se uma suspensão aquosa que foi aquecida em banho-maria por volta de 80°C. O ácido pícrico foi adicionado lentamente sob agitação, controlando-se o pH entre 4 e 5, até dissolução quase que completa da espécie em suspensão. A mistura foi filtrada, ainda a quente e o filtrado foi mantido em repouso à temperatura ambiente. Após cerca de 24 horas observa-se a formação de cristais de picratos de lantanídeos hidratados. Os cristais obtidos foram secados ao ar e mantidos em frascos fechados.

3.2.3. Preparação dos Compostos de Adição

Os compostos de adição foram obtidos através da reação dos correspondentes picratos de lantanídeos hidratados e o ligante (glicina).

Após vários testes preliminares, foi desenvolvida uma rota de síntese específica para obtenção desses complexos. A rota de síntese constitui em: a partir de aproximadamente 0,30g de picrato de lantanídeo hidratado, calculou-se estequiometricamente a massa do ligante na proporção 1 : 2 (sal : ligante). Dissolveu-se o sal em pequena quantidade de etanol P.A, suficiente para solubilizá-lo, e o ligante em uma pequena quantidade de água, separadamente. Posteriormente, adicionou-se o ligante ao sal, a mistura foi agitada e em seguida houve formação do precipitado. O precipitado formado foi seco em um dessecador a vácuo sob cloreto de cálcio.

Na Figura 3.1, encontra-se o fluxograma que ilustra as sínteses dos carbonatos básicos, picratos hidratados e compostos de adição em estudo.

Figura 3.1. Fluxograma de preparação dos complexos $\text{Ln(pic)}_3.2\text{Gly}.x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$).

3.3. Caracterização

3.3.1. Análise Elementar de C, H e N

A determinação quantitativa de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada utilizando um aparelho Microanalisador Perkin Elmer Modelo 2400 do Laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.3.2. Titulação Complexométrica dos Íons Lantanídeos

O teor de Ln^{3+} foi determinado segundo o método proposto por Lyle e Rahman [4]. Dissolveu-se cerca de 0,03 g do respectivo complexo em água. Após dissolução, adicionaram-se 3,0 mL de solução tampão de ácido acético-acetato de sódio ($\text{pH} = 5,8$), uma gota de piridina e cinco ou seis gotas de indicador alaranjado de ortoxilenol. Sob agitação constante fez-se a titulação complexométrica com solução padrão de EDTA 0,01 molar até viragem do indicador (vermelho-amarelo).

3.3.3. Testes de Solubilidade

Foram realizados testes qualitativos de solubilidade à temperatura ambiente. Os seguintes solventes foram usados: água destilada, etanol, metanol, acetona, nitrobenzeno, nitrometano, tolueno, hexano, acetonitrila, clorofórmio, ciclohexano, dimetilsulfóxido, propano, benzeno e cloreto de metileno.

3.3.4. Condutância Eletrolítica Molar

O solvente empregado para realizar as medidas de condutância dos compostos de adição, foi a acetona. As soluções foram preparadas a uma concentração aproximadamente milimolar (10^{-3} mol L⁻¹). O aparelho usado foi o LEEDS & NORTHRUP Co., constituído de uma caixa de resistência acoplada a um galvanômetro de ponteiro e uma cela de condutividade cuja constante $K_c = 0,12231$ cm⁻¹. A temperatura das soluções foi mantida constante à $25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$ por meio de um banho termostático Precision Scientific. As medidas feitas tiveram como referência o trabalho de Geary [5].

3.3.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho do ácido pícrico, dos sais, do ligante e dos compostos de coordenação, foram obtidos no espectrômetro Nicolet FTIR –510 da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Os espectros foram registrados em Nujol e pastilhas de KBr.

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

O espectro eletrônico de absorção do composto de neodímio no estado sólido à temperatura ambiente, foi registrado em um espectrofotômetro Zeiss DMR-10. O composto foi disperso em silicone e colocado numa célula de quartzo de janela com 0,5 mm de caminho óptico.

3.3.7. Espectro de Emissão na Região do Visível do Composto de Európio

O espectro de emissão na região do visível para o composto de európio, foi obtido através de um espectrofluorímetro SPEX-Fluorolog-1681. O composto foi excitado com radiação de comprimento de onda 394nm, à temperatura do nitrogênio líquido (77K).

3.3.8. Difratometria de Raios-X pelo Método do Pó

Difratogramas de raios-X pelo método do pó, foram obtidos mediante um difratômetro Miniflex da Rigaku, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do Cu de $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ e filtro de níquel.

3.3.9. Análise Térmica

3.3.9.1. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas TG/DTG foram obtidas no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito - LATIG do IQ-USP, utilizando-se a termobalança modelo TGA-50 de marca Shimadzu, na faixa de aquecimento de 25 à 900°C, sob atmosferas dinâmicas de ar comprimido e nitrogênio (50 mL min⁻¹), massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg, em cadinho de platina e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, 5 °C min⁻¹ e 2 °C min⁻¹.

As curvas DTG foram obtidas calculando-se a derivada primeira das curvas TG.

3.3.9.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito - LATIG do IQ-USP, utilizando-se a célula calorimétrica modelo DSC-50 da marca Shimadzu, na faixa de aquecimento de 25 à 500°C. Empregou-se atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min⁻¹), massa de amostra de aproximadamente 1,5 mg, cápsula de Al parcialmente fechada e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

3.3.9.3. Processos de Desidratação

Para avaliação da desidratação, as atmosferas utilizadas foram, estática (TG) e nitrogênio (50 ml min⁻¹) para o DSC. Para ambas as técnicas, a razão de aquecimento foi de 5°C min⁻¹ e massa de amostra de aproximadamente 0,7 mg.

3.4. Referências Bibliográficas

- [1] L. M. D'Assunção, *Carbonatos Básicos de Lantanídeos e Ítrio*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (1976).
- [2] O. Silberrad and H.A. Phillips, *J. Chem. Soc.* **93** (1908) 474.
- [3] K. Nakagawa, K. Amita, H. Mizuno, Y. Inoue and T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 2037.
- [4] S. J. Lyle and, M. M. Rahman, , *Talanta* **10** (1963) 1177.
- [5] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7** (1971) 81.

Capítulo 4

4. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS TÉCNICAS ANALÍTICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho tem sido uma das técnicas mais utilizadas na identificação de grupos químicos de estrutura desconhecida, através das frequências características dos mesmos. Esta técnica relaciona-se aos movimentos de torção, rotação e vibração dos átomos de uma molécula. Na interação da radiação infravermelho com a molécula, parte dessa radiação é absorvida e movimentos de grupos funcionais são detectados para comprimentos de onda característicos [1]. Na química de coordenação, esta técnica tem sido de grande importância, principalmente, na investigação de sítios de coordenação dos ligantes, com base nas alterações (deslocamento, alargamento e desdobramento) das bandas observadas nos espectros do ligante livre, dos sais e dos compostos de coordenação, bem como informações sobre a estrutura, presença de água e modos de coordenação.

4.2. Condutância Eletrolítica Molar

A condutância eletrolítica é uma das técnicas analíticas mais desenvolvidas e considerada de maior precisão nas medidas eletroquímicas [2]. O uso desta técnica no estudo dos compostos de coordenação é de grande importância, como informação de partida para a elucidação da provável simetria de um dado complexo. Possibilita obter-se informações de grande valia no que diz respeito ao comportamento das espécies em solução e natureza das interações cátion-ânion em solventes específicos.

A determinação da condutância eletrolítica molar para compostos de coordenação foi inicialmente efetuada por Werner e Miolati [3]. Eles elucidaram estruturas de compostos de coordenação, fazendo medidas em solução aquosa. Mas o uso de soluções aquosas não é muito satisfatório, devido a desvios apresentados nas medidas, causados por efeitos de hidrólise e em alguns casos, dificuldades de solubilização dos compostos. E, após vários anos a água foi gradativamente substituída por solventes orgânicos [4].

Na interpretação dos resultados das medidas de condutância sempre deve-se levar em consideração o solvente utilizado. Um solvente adequado para esse fim deve apresentar características tais como: baixa viscosidade, alta capacidade de solubilização, alta constante dielétrica, baixa capacidade doadora, baixa condutividade, fácil purificação e baixa toxicidade [4].

A condutância eletrolítica molar (Λ_m) pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\Lambda_m = \left(\frac{1}{R_a} - \frac{1}{R_b} \right) \frac{1000 K_c}{C_M}$$

onde:

R_a = resistência da solução

R_b = resistência do solvente

K_c = constante da célula

C_M = concentração molar.

4.3. Espectroscopia de Absorção e Emissão na Região do Visível

4.3.1. As Transições Hipersensíveis

Sabe-se que, quando a vizinhança química do íon lantanídeo varia, as energias das transições $f - f$ são muito pouco afetadas. Pode-se compreender este fato, levando-se em conta a blindagem efetiva dos elétrons $4f$ pelos elétrons restantes do “core” do íon, particularmente pelos elétrons mais externos $5s^2 5p^6$. Os efeitos do meio sobre as energias dos orbitais $4f$ são extremamente pequenos. Analogamente, para a maioria das transições, as variações de intensidade são mínimas.

Apesar da maioria das transições $f - f$ não ser sensível ao ambiente químico, algumas delas sofrem intensificação da ordem de 10 a 100 vezes, dependendo da natureza do ligante [5,6]: são as transições hipersensíveis. As bandas hipersensíveis são influenciadas pela natureza dos ligantes e pela simetria do ambiente ao redor do íon lantanídeo.

Judd [7] e Ofelt [8] desenvolveram uma teoria que permitiu calcular as intensidades das absorções. A partir dessa época, as transições hipersensíveis foram alvo de muitas discussões teóricas. Peacock [9] fez uma revisão sobre o problema da intensidade e concluiu que o mecanismo estático contribui mais para a intensidade das bandas que o mecanismo vibrônico [10].

Bases teóricas têm sido propostas para explicar a hipersensibilidade:

- 1) heterogeneidade do dielétrico [11]. Esta teoria supõe que há uma distribuição assimétrica dos dipolos induzidos pelo campo eletromagnético no meio que circunda o íon;

- 2) inclusão de caráter covalente nas ligações metal-ligante [12];
- 3) ausência de centro de inversão no complexo [13];
- 4) mecanismo de acoplamento dinâmico [14] onde se considera que as funções de onda do ligante são perturbadas pelo íon metálico e vice-versa, levando os estados fundamental e excitado do íon a terem mistura de funções de onda em um certo grau.
- 5) modelo de recobrimento simples (SOM) [15-18]. Através deste modelo obtém-se os parâmetros de campo ligante. Esses parâmetros dependem fundamentalmente da natureza e geometria de coordenação dos ligantes; estão diretamente relacionados com o fator de carga e a integral de recobrimento que é a magnitude total da sobreposição entre as funções de onda dos orbitais 4f e dos ligantes.

4.3.2. Regras de Seleção

Geralmente, as transições envolvendo as bandas hipersensíveis ocorrem quando $\Delta J = \pm 2$ [19], embora esta regra não seja rigorosamente obedecida. Como exemplo, podemos citar o caso das transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ no neodímio, onde $\Delta J = 1$. Estas transições eletrônicas obedecem também às seguintes regras de seleção [20].

$$[\Delta L] \leq 2$$

$$[\Delta S] \leq 0$$

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

Pela regra de Laporte, as transições de dipolo elétrico são terminantemente proibidas entre estados de mesma paridade; entretanto, são observadas em grandes

quantidades e intensidades em virtude das interações não-centrossimétricas capazes de permitir misturas de estados com paridades opostas. Deste modo aparecem as chamadas “transições de dipolo elétrico induzido” presentes em sistemas não possuidores de centro de simetria, criados quer por um mecanismo estático, quer por mecanismo vibrônico.

O mecanismo estático aparece nos casos em que o sistema em si (ambiente ao redor do íon) não contém um centro de simetria. Já o mecanismo vibrônico surge na situação em que, pela existência de vibrações, o centro de simetria do composto, no caso o íon central, é deslocado de sua posição de origem, tornando-se, instantaneamente, um sistema não-centrossimétrico [21,22].

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

São permitidas entre estados de mesma paridade e portanto podem ocorrer em compostos com centro de inversão.

Em geral estas transições são mais fracas, embora existam casos em que elas contribuem de maneira significativa nas intensidades observadas [22].

4.3.2.3. Quadrupolo Elétrico (Q. E.)

Da mesma forma, como no caso anterior, as transições de quadrupolo elétrico são permitidas por paridade entre os estados f^n dos compostos dos íons de terras raras, devendo, entretanto, apresentar intensidades consideravelmente baixas [22].

A Tabela 4.1, resume as regras de seleções para as transições.

Tabela 4.1. Regras de seleção para as transições eletrônicas

Mecanismos	Regras
Para dipolo elétrico e se o acoplamento L – S contém	$\Delta J = 0, \pm 1$ (exceto 0 – 0) $\Delta S = 0$ $\Delta L = 0, \pm 1$ (exceto 0 – 0)
Quadrupolo elétrico	$\Delta J \leq 2$ (exceto 0 – 0, 1) $\Delta L \leq 2$ (exceto 0 – 0, 1)
Dipolo magnético	$J \leq 1$ (exceto 0 – 0) $L \leq 1$ (exceto 0 – 0)

4.3.3. Efeito Nefelauxético

Este efeito é caracterizado pelo deslocamento das bandas no espectro de absorção para a região do vermelho, em relação ao íon livre.

O efeito nefelauxético traduz-se como a expansão da nuvem eletrônica e é uma medida de covalência na interação metal-ligante, a qual é devida, segundo Jørgensen [23], a mudanças nas integrais relativas à repulsão intereletrônica.

Quantitativamente, o parâmetro nefelauxético, (β), é igual à relação entre os parâmetros eletrônicos de repulsão no complexo e no íon livre.

Qualitativamente, o efeito nefelauxético ($1-\beta$) representa a diminuição da repulsão intereletrônica, em função da diminuição da energia característica de cada nível em relação ao íon no estado gasoso.

Segundo Caro e Derouet [24], a medida da posição da $^2P_{1/2}$ para o íon neodímio é limitada a um certo número de compostos caracterizados por uma forte intensidade das transições, ou seja, aquelas que mostram o efeito nefelauxético máximo. Porém, o cálculo da posição dos níveis de energia permite evitar o inconveniente e obter o efeito nefelauxético real. Este tem que ser definido com relação a uma base empírica, uma vez que não se conhecem os dados para o íon livre, que no nosso caso é o $Nd^{3+}:LaF_3$, pois este possui estrutura conhecida e bandas de absorção finas, permitindo medidas precisas e pequeno deslocamento nefelauxético.

Caro e Derouet [24] determinaram experimentalmente β para os compostos lantanídeos na fase sólida. Eles observaram que os fluoretos apresentavam um deslocamento menor que o íon aquoso, e determinaram β , usando ao invés do íon aquoso, uma matriz de fluoreto de lantânio dopado com Nd^{3+} , para espectros de absorção de Nd. A fórmula usada para determinar β é a seguinte:

$$\beta = \frac{G^{2S+1}L_J(\text{complexo})}{G^{2S+1}L_J(Nd^{3+}:LaF_3)}$$

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

O baricentro das bandas pode também, ser calculado fazendo-se a integração numérica da curva, pelo uso da regra de Simpson [25] levando-se em consideração a correção da linha de base do espectro.

4.3.4. Fator de Covalência

O fator de covalência expresso por ($b^{1/2}$) mede a quantidade de mistura dos orbitais 4f dos lantanídeos com os orbitais do ligante, isto é, é uma medida do caráter covalente da interação Ln – L. Este fator encontra-se relacionado com o parâmetro nefelauxético e é expresso por [26]:

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

onde $\bar{\beta}$ é o efeito nefelauxético real.

4.3.5. Parâmetro de Covalência de Sinha (δ)

Este parâmetro (em porcentagem) expressa o caráter covalente nas interações entre o íon lantanídeo e o ligante [27]. Em solução, o valor de δ compreende tanto o efeito do ligante quanto o do solvente, sendo expresso por:

$$\delta = \frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}} \cdot 100$$

segundo Sinha [27], quando:

$\delta < 1,5$ os complexos apresentam caráter covalente fraco;

$\delta > 1,5$ os complexos apresentam caráter covalente considerável.

4.3.6. Algumas Considerações sobre o Espectro de Absorção do Íon Nd^{3+}

Os estudos espectroscópicos na região do visível dos complexos de Nd^{3+} geralmente são feitos com base na região hipersensitiva onde aparecem as transições $^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ($\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$) e na região da transição $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ($\sim 23000 \text{ cm}^{-1}$).

É comum não se distinguir as transições $^4\text{G}_{5/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ e $^2\text{G}_{7/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ à temperatura ambiente por causa da interpenetração entre elas. Algumas vezes, à baixa temperatura, estas transições apresentam-se melhor resolvidas, podendo-se fazer distinção entre as mesmas.

A transição $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ é muito conveniente, sob vários aspectos, porque $^2\text{P}_{1/2}$ não sofre desdobramento, independentemente da simetria do ambiente em que se encontra o íon ($J + \frac{1}{2} = 1$).

Quando se considera o íon lantanídeo em um campo cristalino, há somente duas possibilidades de desdobramento dos níveis de energia, quanto ao número de componentes quando J é fracionário [28].

O nível fundamental do Nd^{3+} é o $^4\text{I}_{9/2}$; assim, a transição $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$, observada próximo a 430 nm daria três linhas (simetria cúbica) ou cinco linhas (simetria não cúbica), já que o nível $^2\text{P}_{1/2}$ não é desdobrado pelo campo cristalino.

Para um átomo de configuração $4f^n$, sendo n ímpar (como é o caso de Nd^{3+}), praticamente todas as transições são permitidas, exceto no caso muito raro de simetria cúbica (O_h e T_d) [24].

Portanto, podemos concluir (com base no espectro de absorção) que um determinado complexo de neodímio possui simetria cúbica ou não cúbica (exceto no caso da simetria D_{4d}), sendo muito difícil uma escolha entre os 32 grupos pontuais possíveis.

4.3.7. Espectros de Emissão na Região do Visível

4.3.7.1. Mecanismo de Luminescência

A luminescência na química de coordenação é um instrumento valioso por auxiliar na caracterização dos complexos. É, também, um dos mais estudados e conhecidos fenômenos dos íons lantanídeos. O estudo da espectroscopia luminescente nos dá informações valiosas referentes ao número de coordenação, natureza da ligação e simetria dos complexos de terras raras, possibilitando também sugerir a estrutura provável do composto estudado [29].

A luminescência depende do ambiente químico criado em torno do cátion trivalente envolvido na estrutura.

Nos compostos de Ln^{3+} a luminescência em geral é devida às transições $f \rightarrow f$ do íon metálico, quando o complexo sofre irradiação ultravioleta.

Weissman [30] observou que, quando complexos de determinadas terras raras eram excitados na região que se referia a absorção da parte orgânica do composto, apresentavam emissões fluorescentes características das transições internas ($f \rightarrow f$) dos íons Ln^{3+} , verificando também que a eficiência da excitação variava com a natureza do composto, temperatura e solvente.

Vários mecanismos de fluorescência para os complexos de terras raras foram sugeridos e dentre eles o mais simples e de maior aceitação é o proposto por Whan, Crosby e colaboradores [31-33]. Este mecanismo está descrito abaixo e esquematizado na Figura 4.1.

- 1) O elétron que se encontra situado no estado fundamental, singlete (S_0) do ligante é inicialmente excitado para o estado singlete superior (S_1^*), [$S_0 \rightarrow S_1^*$].

2) A dissipação desta energia absorvida pelo elétron pode ocorrer de várias formas:

- a) transição direta do estado excitado (S_1^*) ao estado fundamental (S_0), havendo uma fluorescência do ligante;
- b) o estado excitado (S_1^*) pode transferir sua energia a um outro estado excitado triplete (T_1^*), e este, por sua vez, sofrer uma transição direta ao estado fundamental (S_0), $[T_1^* \rightarrow S_0]$, resultando numa fosforescência molecular, ou através de um processo não radiante transferir energia do estado triplete (T_1^*) para um estado excitado do cátion;
- c) o íon metálico pode perder energia por processos não radiantes sucessivos até atingir o estado fundamental, ou por processo radiante atingir o estado fundamental, dando origem às linhas de emissão características (luminescência).

Para que se possa obter a linha de emissão característica de um íon lantanídeo é necessário excitar um nível de ressonância, que na Figura 4.1, corresponde à letra d. Para que isso ocorra, faz-se necessário que o estado triplete de energia mais baixa do complexo tenha energia próxima ou superior ao do nível emissor do íon metálico [31-33].

Figura 4.1. Diagrama de caminhos possíveis de dissipação de energia em complexos de íon lantanídeos. → transição radiante, ~~~ transição não radiante.

Os íons trivalentes dos lantanídeos podem ser divididos em três classes distintas, segundo mecanismos baseados nas propriedades emissoras [31-34]:

- Íons que não apresentam luminescência: La^{3+} ($4f^0$), Gd^{3+} ($4f^7$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$). Para o La^{3+} e Lu^{3+} , as suas configurações eletrônicas impossibilitam a ocorrência das transições $f \rightarrow f$, já para o Gd^{3+} , seu estado excitado de energia mais baixa está acima do estado triplete do ligante e, portanto, a transferência de energia não pode ocorrer;
- Íons com fraca luminescência: Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} . As pequenas diferenças de energia entre os níveis aumentam a probabilidade de dissipação da mesma por processo não radiante;
- Íons que apresentam forte luminescência: Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} . Estes íons apresentam um estado excitado abaixo do estado triplete do ligante.

4.3.7.2. O Caso Específico do Íon Európio

O íon Eu^{3+} difere dos demais íons tripósitivos dos lantanídeos por apresentar, geralmente, uma emissão excepcionalmente intensa oriunda de seus níveis bem definidos. Os compostos de coordenação de Eu(III) têm sido mais estudados que aqueles dos demais íons, em razão de suas linhas de emissão serem fortes e bem características, principalmente aquelas provenientes do estado $^5\text{D}_0$, que, por não se desdobrarem no campo ligante em componentes Stark, auxiliam na interpretação do sítio de simetria em estudo. O número de bandas que aparece em um espectro de emissão do íon Eu^{3+} nos fornece informações a respeito do sítio de simetria ao redor do íon [35].

Para o íon Eu^{3+} (configuração $4f^6$), o estado fundamental é o $^7\text{F}_0$, que também não sofre desdobramento pelo campo cristalino. Por isso, as transições dos estados de origem da fluorescência, $^5\text{D}_J$ para o estado fundamental, $^7\text{F}_J$, são importantes para a definição da energia dos níveis de ressonância $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_2$.

Considerando a emissão partindo do nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} (nível inicial $J = 0$) e aplicando as regras de seleção anteriormente definidas, apresentamos na Tabela 4.2 algumas transições e seus respectivos comprimentos de onda.

As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 3, 5$) são de baixas intensidade, fato este observado em vários espectros.

Tabela 4.2. Correlações aproximadas entre as transições e comprimentos de onda num espectro de emissão de Eu^{3+} [35].

Transições	Comprimento de onda (nm)	Mecanismo
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	578 – 582	D.E.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	588 – 596	D.M.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	610 – 620	D.E., Q.E.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	~ 650	D.E.
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	687 – 703	-

Para se tentar atribuir a simetria e eventualmente a geometria das espécies em estudo, procura-se registrar o espectro a baixas temperaturas (4K ou 77K). Nestes casos há melhor resolução das linhas, eliminando-se, em grande parte, os acoplamentos vibrônicos, permitindo identificar as transições eletrônicas. Estas permitirão através das correlações feitas por Forsberg [35], para as transições: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, sugerir as simetrias e em muitos casos a geometria das espécies [36]. Existem ainda algumas observações importantes: assim, segundo Porcher e Caro [37] a presença de banda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, no espectro, evidencia para o composto uma das seguintes simetrias: C_n , C_s ou $\text{C}_{n'v}$ ($n = 2, 3, 4, \dots$ e $n' = 2, 3, 4, 6$). Estes autores ainda consideram que, quando as intensidades das bandas correspondentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ são maiores que $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, há ausência de centro de inversão e vice-versa.

Forsberg em seu trabalho [35], resumiu os desdobramentos dos níveis $^7\text{F}_J$ e as atividades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do Eu(III) com ligantes não-centrosimétricos. Algumas destas atribuições estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Desdobramento dos níveis 7F_J e atividade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ para o íon Eu(III) em campo ligante, sem centro de simetria [35].

Simetria	J = 0			J = 1			J = 2			J = 3			J = 4		
	Γ^a	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM
C_{4v}	A_1	+	-	A_2	-	+	A_1	+	-	A_2	-	+	$2A_1$	+	-
				E	+	+	B_1	-	-	B_1	-	-	A_2	-	+
							B_2	-	-	B_2	-	-	B_1	-	-
							E	+	+	$2E$	+	+	B_2	-	-
													$2E$	+	-
C_{3v}	A_1	+	-	A_2	-	+	A_1	+	-	A_1	+	-	$2A_1$	+	-
				E	+	+	$2E$	+	+	$2A_2$	-	+	A_2	-	+
										$2E$	+	+	$3E$	+	+
C_{3h}	A'_1	-	+	A'	-	+	A'	-	+	A'	-	+	A'	-	+
				E''	-	+	E'	+	-	E'	+	-	$2E'$	+	-
							E''	-	+	$2A''_2$	+	-	$2A''$	+	-
										E''	-	+	E''	-	+
C_{2v}	A_1	+	-	A_2	-	+	$2A_1$	+	-	A_1	+	-	$3A_1$	+	-
				B_1	+	+	A_2	-	+	$2A_2$	-	+	$2A_2$	-	+
				B_2	+	+	B_1	+	+	$2B_1$	+	+	$2B_1$	+	+
							B_2	+	+	$2B_2$	+	+	$2B_2$	+	+
C_4	A	+	+	A	+	+	A	+	+	A	+	+	$3A$	+	+
				E	+	+	$2B$	-	-	$2B$	-	-	$2B$	-	-
							E	+	+	$2E$	+	+	$2E$	+	+
C_3	A	+	+	A	+	+	A	+	+	$3A$	+	+	$3A$	+	+
				E	+	+	$2E$	+	+	$2E$	+	+	$3E$	+	+
C_2	A	+	+	A	+	+	$3A$	+	+	$3A$	+	+	$5A$	+	+
				$2B$	+	+	$2B$	+	+	$4B$	+	+	$4B$	+	+
C_s	A'	+	+	A'	+	+	$3A'$	+	+	$3A'$	+	+	$5A'$	+	+
				$2A''$	+	+	$2A''$	+	+	$2A''$	+	+	$4A''$	+	+

a) Abreviações e símbolos: $\Gamma \rightarrow$ representação irredutível; DE $\rightarrow$ dipolo elétrico; DM $\rightarrow$ dipolo magnético; (+) $\rightarrow$ mecanismo permitido; (-) $\rightarrow$ mecanismo proibido.

4.4. Difração de Raios-X pelo Método do Pó

No método do pó, supõem-se uma amostra formada por micro-cristais, dispostos ao acaso. Quando o feixe monocromático de raios-X incide no pó cristalino os planos reticulares assumem todas as orientações possíveis em relação ao feixe incidente, ocorrendo então o fenômeno de difração. A difração de raios-X pelo método do pó é uma ferramenta poderosa para a identificação de fases cristalinas e para análises qualitativas e quantitativas de misturas. É usada para análises de parâmetros de células unitárias como uma função da temperatura e pressão e para determinar diagramas de fases [38].

Nas investigações por difratometria de raios-X pelo método do pó, usa-se a condição de Bragg:

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

onde, λ é o comprimento de onda dos raios-X, n é um número inteiro pequeno e d é a distância interplanar. A intensidade do feixe diminui drasticamente quando o ângulo (θ) incidente é ligeiramente diferente do requerido para uma reflexão forte, visto que as ondas refletidas não estão em fase.

Dentre os métodos de difração de raios-X, o método do pó é considerado o de uso mais amplo. Este vem sendo empregado extensivamente na identificação de substâncias no estado sólido e na atribuição de isomorfismo [38]

No estudo das substâncias inorgânicas cristalinas a radiação $K\alpha$ do cobre é a mais utilizada. Por não ser totalmente monocromática, recomenda-se usar o valor médio 1,5418 Å. Esta radiação é originada das transições eletrônicas do cobre, que convenientemente deixa emergir raios-X de $\lambda = 1,5405 \text{ Å}$ (chamada de $K\alpha_1$), e

$\lambda=1,54433\text{\AA}$ (chamada de $K\alpha_2$); e para efeito de cálculo o valor da radiação difratada deve ser considerada a média ponderada $(2K\alpha_1 + K\alpha_2)/3$.

4.5. Análise Térmica

A análise térmica abrange um conjunto de técnicas, nas quais uma propriedade física ou química da substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [39-41].

Os estudos de decomposição térmica têm possibilitado avanços significativos para o desenvolvimento dos processos de sínteses de novos materiais e da produção de bens de consumo com qualidades diferenciadas, assim como para a caracterização de materiais diversos [42-45].

O emprego de métodos térmicos, principalmente TG/DTG, DTA e DSC, como uma ferramenta para o estudo da ligação e estrutura de compostos de coordenação têm despertado o interesse de muitos pesquisadores nos últimos anos, no entanto, na literatura encontram-se poucos trabalhos sobre o comportamento térmico de complexos metálicos.

Os trabalhos existentes utilizam-se da interpretação das curvas termoanalíticas para propor etapas de decomposição ou avaliar a estabilidade térmica dos compostos em estudo. A caracterização de intermediários de reação é realizada por técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios-X (método do pó) e análises químicas [46-48].

Em vista disso, neste trabalho o estudo dos complexos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi realizado pelas técnicas termoanalíticas termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.5.1. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

A termogravimetria (TG/DTG) baseia-se nas variações de massa da amostra (perda ou ganho de massa) determinadas como uma função da temperatura e/ou tempo, enquanto esta é submetida a um programa controlado de aquecimento ou resfriamento [49].

A curva de perda e/ou ganho de massa em função da temperatura, denominada de TG, fornece informações sobre a estabilidade e composição da amostra inicial e de quaisquer compostos intermediários que possam ser formados e a composição do resíduo [49]. A curva DTG é a primeira derivada da curva TG. Na curva DTG as inflexões correspondentes às variações de massa observadas na curva TG, são substituídas por picos que delimitam áreas proporcionais as alterações de massa sofridas pela amostra. Ela é usada normalmente juntamente com a curva TG porque representa as mudanças de massa de um modo mais visivelmente acessível (maior resolução), além de permitir a rápida determinação da temperatura na qual a velocidade de mudança de massa é máxima (temperatura de pico da DTG). Outra vantagem é a identificação com maior precisão do início e final dos eventos de perda de massa [49].

Na termogravimetria, assim como, qualquer outra técnica instrumental, existe um grande número de fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais. Basicamente os fatores que podem influenciar a resolução das curvas

TG/DTG, são: massa de amostra, razão de aquecimento do forno, natureza do gás que atua sobre a amostra, material e geometria do porta amostras [49,50].

4.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial (DSC), baseia-se nas diferenças de energia fornecidas à amostra e a um material de referência, mantidas na mesma temperatura ($\Delta = T_s - T_r = 0$), enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura [49]. A curva de fluxo de calor em função da temperatura denominada curva DSC fornece informações sobre eventos físicos ou químicos que ocorrem na amostra durante o aquecimento ou resfriamento. Os eventos térmicos sofridos pela amostra durante o aquecimento ou resfriamento aparecem como desvios da linha base na curva DSC. Esses eventos podem ser de natureza endotérmica ou exotérmica, o que depende da energia compensada em relação à amostra e o material de referência. A área referente aos picos na curva DSC corresponde à energia liberada ou absorvida numa reação [49,50].

Foram desenvolvidos dois modos de DSC: de compensação de potência (desenvolvido pela Perkin-Elmer Corporation) e de fluxo de calor (desenvolvido por outras empresas).

No DSC com compensação de potência a amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados. Isto torna possível manter a amostra e a referência em condições isotérmicas. Assim, se a amostra sofre alteração de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função do aquecimento ou resfriamento a que é submetido, ocorre uma modificação na potência de entrada do forno correspondente, de maneira a anular essa diferença. No DSC com fluxo de calor, a

amostra e a referência são colocadas em cadinhos de dimensões idênticas, localizados sobre um disco termoeletrico de *constantan* e aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido através do disco para a amostra e referência, e o fluxo de calor diferencial (ΔT) entre os dois é controlado por termopares conectados abaixo dos cadinhos. Assim, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional a diferença de potência das junções dos dois termopares.

A diferença entre esses dois modos de DSC consiste na apresentação dos resultados. Nas curvas DSC com compensação de potência foi adotada a convenção da termodinâmica, onde um evento endotérmico ($\Delta H > 0$) é caracterizado por um pico ascendente na curva DSC, enquanto no DSC com fluxo de calor esse mesmo evento é representado por um pico descendente [49].

Para o estudo dos complexos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi empregado um DSC com fluxo de calor.

4.6. Referências Bibliográficas

- [1] K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, second edition, New York (1969).
- [2] J. Barthel, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **7** (1968) 260.
- [3] A. Werner and A. Z. Miolati, *Phys. Chem.* **12** (1893) 35.
- [4] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7** (1971) 81.
- [5] D. G. Karraker, *J. Chem. Ed.* **47** (1970) 424.
- [6] S. P. Sinha, *Complexes of the Rare Earths*, Pergamon Press, N. Y. (1966).
- [7] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962) 750.
- [8] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 511.
- [9] R. D. Peacock, *Struct. Bonding.* **22** (1975) 83.
- [10] S. F. Mason, R. D. Peacock and B. Stewart, *Chem. Phys. Lett.* **29** (1975) 149.
- [11] K. C. Jørgensen and B. R. Judd, *Mol. Phys.* **8** (1964) 281.
- [12] G. R. Choppin, D. E. Henrie and K. Buijs, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1743.
- [13] B. R. Judd, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 839.
- [14] F. H. Spedding, *Phys. Rev.* **37** (1931) 777.
- [15] O. L. Malta, *Chem. Phys. Letters* **87** (1982) 27.
- [16] O. L. Malta, *Chem. Phys. Letters* **88** (1982) 353.
- [17] F. Auzel and O. L. Malta, *J. Physique* **44** (1983) 201.
- [18] O. L. Malta, S. J. L. Ribeiro, M. Faucher and P. Porcher, *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991) 587.
- [19] R. D. Peacock, *J. Mol. Struct.* **46** (1978) 203
- [20] D. M. Gruen, C. W. Debock and R. L. Mcbeth, *lantht. & Action. Chem. Adv. In Chem. Series*, 71. ACS, Washington (1967).

- [21] D. S. McClure, *Solid State Phys.* **9** (1959) 399.
- [22] L. J. F. Broer and C. J. Gorter, *J. Hoogschagen. Physica* **11** (1945) 231.
- [23] C. K. Jørgensen, *Proc. Inorg. Chem.* **4** (1962) 73.
- [24] P. Caro and J. Derouet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1** (1972) 46.
- [25] D. D. McCracken and W. S. Dorn, *Numerical Methods and Fortran Programming*, N. Y., Wiley (1966).
- [26] D. E. Henrie and G. R. Choppin, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 477.
- [27] S. P. Sinha, *Spectrochim. Acta* **22** (1966) 57.
- [28] B. G. Wybourne, *Spectroscopic properties of rare earths*, Interscience, N. Y. (1965).
- [29] T. Moeller, *The chemistry of the lanthanides*, Pergamon, N. Y. (1975).
- [30] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **10** (1942) 214.
- [31] R.E. Whan and G. A. Crosby, *J. Mol. Espectrosc.* **8** (1962) 315.
- [32] R.E. Whan, G. A. Crosby and J. J. Freeman, *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 2493.
- [33] G. A. Crosby, R.E. Whan and R. M. Alire, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 743.
- [34] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag, New York (1994).
- [35] J. H. Forsberg, *Coord. Chem. Rev.* **10** (1973) 195.
- [36] S. P. Sinha, *Europium*-Springer, N. Y. (1967).
- [37] P. Porcher and P. Caro, *Seminaires de Chimie de L'état Solide* **5** (1972) 141.
- [38] L.V. Azároff and M. J. Buerger, *The powder method in x-ray crystallography*, McGraw W-Hill Book Company, N. Y. (1958).
- [39] P. J. Haines, *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*, Glasgow: Blackie Academic & Professional, London (1995).
- [40] M. Ionashiro, I. Giolito, *Cerâmica* **26** (1980) 17.

- [41] I. Giolito, M. Ionashiro, *Cerâmica* **34** (1988) 163.
- [42] E. P. Marinho, D.M.A. Melo, L. B. Zinner,, K. Zinner, J. E .X. Matos, *J. Alloys Comp.* **275** (1998) 795.
- [43] Y. Yukawa, S. Shirotori, K. Minagawa, Y. Masuda, *J. Alloys Comp.* **266** (1998) 123.
- [44] R. F. Farias, H. S. Junior and C. Airoidi, *J. Inorg. Biochem.* **73** (1999) 253.
- [45] J. M. Luiz, J. R. Matos, M. Ionashiro, *An. Assoc. Bras. Quím.* **47-4** (1998) 296.
- [46] P. Miranda Jr., *Síntese, Caracterização e Estudo Termooanalíticos de Picratos de Lantanídeos Hidratados, dos Ligantes 1,3-ditiano-1-óxido (DTSO), cis-1,3-ditiano-1,3-dióxido (cis-DTSO₂) e trans-1,3-ditiano-1,3-dióxido (trans-DTSO₂) e de seus Compostos de Adição*, Tese de Doutorado IQ-USP, São Paulo (2000).
- [47] M. L. Felsner, *Compostos de Coordenação de Cobalto com Bases de Schiff: Estudo do Comportamento Térmico e Eletroquímico*, Dissertação de Mestrado IQ-UNESP, Araraquara (1997).
- [48] A. O. Silva, *Síntese, Caracterização e Estudo Termooanalítico dos Nitrilotriacetatos de Terras Raras*, Tese de Doutorado IQ-USP, São Paulo (2000).
- [49] W.W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3rd. Ed. John Wiley & Sons, New York (1986).
- [50] M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and applications*, Chapman and Hall, New York (1988).

Capítulo 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Aspectos Gerais e a Estequiometria dos Compostos de Adição

Os compostos de adição foram preparados segundo os métodos descritos no item 3.2.3. Os compostos obtidos apresentam-se na forma de pó, pouco higroscópicos, inodoros, de cor característica do ácido pícrico (amarelados), solúveis em água, dimetilsulfóxido e pouco solúveis em acetona.

Todos os compostos apresentaram preparação fácil, não tendo sido observados casos particulares para nenhum deles.

A partir dos dados obtidos pela titulação complexométrica com EDTA dos íons Ln^{3+} , microanálise de C, H, N e apoiada pelos dados da análise térmica foi possível sugerir a seguinte fórmula geral, para os complexos:

Onde,

$\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ e Y,

pic = picrato;

Gly = glicina;

$x = 5$ para La – Eu;

$x = 4$ para Gd – Lu, Y.

Os teores percentuais de lantanídeos (titulação complexométrica com EDTA), carbono, hidrogênio, nitrogênio (microanálise), água e óxidos (termogravimetria), dos compostos de adição são apresentados na Tabela 5.1. Os valores experimentais estão relativamente próximos aos calculados para a fórmula geral proposta.

Tabela 5.1. Resultados calculados e experimentais das porcentagens de Ln(III), C, H, N, água e óxidos para os compostos de adição de fórmula $\text{Ln(pic)}_3\cdot 2\text{Gly}\cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Ln	Ln (%)		C (%)		H (%)		N (%)		H ₂ O (%)		Ln ₂ O ₃ * (%)	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.**	calc.	exp.**
La	13,1	13,2	24,9	24,9	2,5	2,7	14,5	14,2	8,5	8,5	15,3	15,6
Ce	13,2	13,9	24,8	25,0	2,5	2,7	14,5	14,2	8,5	8,5	16,2	17,0
Pr	13,2	13,0	24,8	25,1	2,5	2,5	14,4	14,1	8,4	8,0	16,0	18,3
Nd	13,5	13,5	24,7	24,9	2,4	2,6	14,4	14,4	8,4	8,3	15,7	15,7
Sm	14,0	14,2	24,6	25,0	2,4	2,5	14,4	14,4	8,4	8,0	16,3	19,6
Eu	14,1	13,7	24,6	24,6	2,4	2,6	14,3	13,9	8,3	8,3	16,3	14,6
Gd	14,8	15,0	24,9	25,4	2,3	2,6	14,4	14,4	6,8	8,5	17,1	19,5
Tb	14,9	14,8	24,8	25,4	2,3	2,6	14,4	13,7	6,8	7,1	17,6	20,9
Dy	15,2	15,8	24,7	25,0	2,3	2,5	14,4	14,2	6,7	6,7	17,4	14,3
Ho	15,4	15,3	24,7	25,1	2,3	2,2	14,3	14,3	6,7	6,8	17,7	18,8
Er	15,6	15,7	24,6	24,6	2,3	2,4	14,3	14,0	6,7	6,8	17,8	21,2
Tm	15,7	15,0	24,6	25,1	2,2	2,2	14,3	14,3	6,7	6,7	17,9	17,1
Yb	16,0	15,5	24,5	24,9	2,2	2,5	14,3	14,1	6,7	6,7	18,1	16,4
Lu	16,1	15,4	24,5	24,6	2,2	2,6	14,2	14,1	6,6	6,7	18,4	22,1
Y	8,9	8,6	26,5	26,9	2,5	2,8	15,4	14,8	7,2	7,7	11,4	12,2

* CeO₂, Pr₆O₁₁ e Tb₄O₇

** dados obtidos na termogravimetria (TG) para a desidratação e os resíduos

5.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros no infravermelho do ácido pícrico, da glicina, dos picratos de lantanídeos hidratados e dos compostos de coordenação de picratos de lantanídeos com a glicina, foram registrados como descrito no item 3.3.5.

Com relação às atribuições das frequências vibracionais na região do infravermelho, segundo observações realizadas por Hindawey e colaboradores, o ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) apresenta uma banda de estiramento νOH do grupo fenólico à 3110 cm^{-1} . Atribuíram, também, a νCN do ácido picríco em 1155 cm^{-1} , porém Yongchi e colaboradores discordaram pois no espectro obtido por eles, foram observadas duas bandas em 1177 e 1156 cm^{-1} , mas acrescentaram que aquela de mais baixa energia desaparece após a coordenação do ânion 2,4,6-trinitrofenolato aos íons Ln(III) por ser devida ao grupo OH fenólico, devendo-se portanto, atribuí-la como δOH e não νCN [1,2].

Hindawey e colaboradores observaram que a banda de estiramento NO_2 assimétrico, aparecia com três picos para o ácido pícrico em 1560 , 1540 e 1529 cm^{-1} e a banda de estiramento simétrico NO_2 , em 1340 cm^{-1} [1,3].

Yongchi e colaboradores [2] atribuíram a νCO dos picratos de Ln(III) hidratados em torno de 1270 cm^{-1} (dependendo do íon metálico ocorrem variações), porém não mencionam a respeito da intensidade. Observaram também, entre dois e três picos relacionados as bandas do $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ ($1580 - 1520\text{ cm}^{-1}$) e dois picos para o $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ ($1370 - 1320\text{ cm}^{-1}$).

Issa e colaboradores [4] verificaram que as bandas relacionadas aos $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ e $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ dos compostos de ácido pícrico e ligantes orgânicos são deslocadas para

freqüências maiores quando comparadas às bandas do ácido pícrico puro. O deslocamento dessas bandas está relacionado à interação picrato-Ln(III).

Em diversos trabalhos com compostos de adição de picratos de terras raras com uma série de ligantes neutros, os autores analisaram as bandas referentes aos $\nu_{as}\text{NO}_2$ e $\nu_s\text{NO}_2$ e observaram que essas bandas nos complexos são deslocadas para regiões de freqüências maiores, em relação ao ácido pícrico livre, sugerido que os íons Ln(III) estão ligados a um oxigênio de um dos grupo orto-nitro e ao oxigênio do grupo fenólico. Além do modo de coordenação de forma bidentada, em alguns trabalhos são reportados também, outras maneiras de interação do íon picrato, tal como: coordenado de forma monodentada, e não coordenado associados por ligações de hidrogênio [5-21].

Em relação a glicina, ela tem sido submetida a muitos estudos espectroscópicos, inclusive de absorção na região do infravermelho [22-33].

Barlow e colaboradores [26] observaram no composto de cobre com glicina, bandas de absorção próximas a 1600 e 1400cm^{-1} e atribuíram as freqüências, $\nu_{as}\text{CO}_2$ e $\nu_s\text{CO}_2$, respectivamente. Atribuíram também, a $\nu(\text{NH}_2)$ em torno de 3200cm^{-1} . Sugerindo assim, que a glicina está coordenada ao metal de forma bidentada.

Devereux e colaboradores [27] observaram para compostos de manganês com aminoácidos, as bandas que aparecem nas regiões ($\sim 1600\text{cm}^{-1}$) e ($\sim 1400\text{cm}^{-1}$) e atribuíram aos estiramentos ($\nu_{as}\text{CO}_2$ e $\nu_s\text{CO}_2$), respectivamente. Bandas que aparecem nas regiões (~ 3300 , 3200 , 3100cm^{-1}), foram atribuídas a $\nu(\text{NH}_2)$.

Nakamoto e colaboradores [31,32] estudando complexos de glicina com metais, observaram, que a glicina coordena ao íon metálico de forma bidentada, através do átomo de nitrogênio do grupo amino e do átomo de oxigênio do grupo carboxílico. Além disso, tem sido observado também que oxigênios do grupo carboxílico não são

coordenados ao metal, são ligados através de ligações de hidrogênio a moléculas de água ou a grupos de moléculas de amino ácidos vizinhos. Assim, as frequências de estiramento do grupo carboxílico (ν COO) nos complexos de aminoácidos são afetadas, tal como interações moleculares.

Neste trabalho, efetuamos todas as atribuições ou tentativas de atribuições das frequências de um modo empírico, ou seja, por comparação com as atribuições fornecidas por trabalhos já descritos na literatura.

As Figuras 5.1 e 5.2 nos mostram os espectros de absorção na região do infravermelho para o ácido pícrico e glicina, respectivamente. Os espectros foram obtidos utilizando pastilhas de KBr.

Figura 5.1. Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido pícrico registrado em pastilhas de KBr.

Figura 5.2. Espectro de absorção na região do infravermelho da glicina registrado em pastilhas de KBr.

A Tabela 5.2, mostra algumas frequências vibracionais (cm⁻¹) observadas para os compostos apresentados neste trabalho e as Figuras 5.3 a 5.6 ilustram alguns espectros de absorção na região do infravermelho registrados em Nujol para os compostos de adição $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.3. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{La(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol.

Figura 5.4. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Eu(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol.

Figura 5.5. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Gd(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol.

Figura 5.6. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{Y(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ registrado em Nujol.

Tabela 5.2. Algumas frequências vibracionais (cm^{-1}) observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho do ácidopícrico, glicina e dos complexos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Compostos	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	$\nu_s(\text{NO}_2)$	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{CH})$	$\nu(\text{CO})$	$\gamma(\text{NO}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{OH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COOH})$	$\nu_s(\text{COOH})$	$\nu(\text{NH})$
Ác. Pícrico	1556, 1535	1344, 1314	920	1177	1274	706	1610	3106	-	-	-
Glicina	-	-	-	-	-	-	-	-	1594	1413	3166, 3058
La(III)	1569, 1553	1367, 1338	910, 791	1163	1267	746, 716	1622	3525	1622	1426	3230, 3090
Ce(III)	1569, 1552	1367, 1336	910, 791	1162	1266	746, 715	1618	3517	1618	1423	3240, 3092
Pr(III)	1570, 1549	1367, 1336	911, 792	1162	1266	746, 716	1621	3518	1621	1424	3225, 3088
Nd(III)	1569, 1549	1367, 1336	910, 792	1163	1266	746, 716	1623	3520	1623	1425	3225, 3088
Sm(III)	1570, 1546	1366, 1337	910, 791	1164	1266	745, 714	1627	3523	1627	1422	3227, 3087
Eu(III)	1570, 1549	1367, 1337	911, 790	1164	1266	745, 714	1628	3542	1611	1421	3228, 3087
Gd(III)	1569, 1552	1369, 1338	917, 789	1169	1280	745, 715	1615	3537	1615	1425	3234, 3090
Tb(III)	1566, 1553	1368, 1340	910, 791	1163	1263	746, 714	1636	3578	1606	1430	3225, 3084
Dy(III)	1567, 1555	1368, 1337	911, 791	1164	1265	746, 714	1635	3578	1620	1431	3221, 3082
Ho(III)	1567, 1555	1368, 1336	910, 791	1162	1262	746, 714	1635	3577	1635	1434	3212, 3089
Er(III)	1566, 1556	1368, 1338	910, 792	1163	1264	746, 714	1635	3571	1617	1433	3228, 3081
Tm(III)	1566, 1556	1369, 1339	910, 792	1162	1263	746, 716	1636	3582	1618	1434	3224, 3080
Yb(III)	1566, 1554	1367, 1335	909, 791	1162	1262	745, 713	1634	3584	1616	1430	3213, 3086
Lu(III)	1567, 1517	1369, 1342	911, 791	1166	1263	745, 710	1634	3586	1634	1417	3228, 3087
Y(III)	1566, 1555	1368, 1338	910, 792	1163	1264	746, 714	1635	3574	1617	1432	3227, 3081

 ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ = deformação

Analisando os espectros de absorção na região do infravermelho observa-se que todos os compostos de adição são similares e apresentam como uma característica geral, o deslocamento das bandas ν_{NH} da glicina para frequências mais altas ($\sim 3240, 3090 \text{ cm}^{-1}$) em relação ao ligante livre ($3166, 3058 \text{ cm}^{-1}$), sugerindo que a glicina está coordenada ao íon lantanídeo através do átomo de nitrogênio do grupo amino. Pelos dados apresentados, observa-se para a glicina livre, as bandas referentes às vibrações $\nu_{\text{as}}\text{COOH}$ e $\nu_{\text{s}}\text{COOH}$, localizadas em 1594 e 1413 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas encontradas nos espectros dos compostos de adição foram deslocadas para regiões de frequências mais altas ($\nu_{\text{as}}\text{COOH} \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{s}}\text{COOH} \sim 1430 \text{ cm}^{-1}$), em relação ao ligante livre, sugerindo que o oxigênio do grupo carboxílico está ligado através de ligações de hidrogênio a moléculas de água [26,27,31-33].

Com relação às bandas referentes aos $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ e $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ encontradas nos espectros dos compostos de adição, ambas foram deslocadas para frequências mais altas, em relação ao ácido pícrico, como previsto e mostrado na literatura [4-10]. Tal comportamento, para ambos os modos vibracionais, sugere que os íons picratos pelo menos em parte, estão coordenados ao íon Ln^{3+} de forma bidentada, através do átomo de oxigênio do grupo fenólico e um átomo de oxigênio de um dos grupos orto-nitro. Bandas de absorção próximas à $3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, atribuídas a ν_{OH} , indicam a presença de água nos complexos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

5.3. Condutância Eletrolítica Molar

Os valores obtidos das medidas de condutância eletrolítica molar para os compostos de adição $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) em acetona estão apresentados na Tabela 5.3.

De acordo com o proposto por Geary [34], quando se usa acetona, para que um composto seja considerado não-eletrólito, deve apresentar valores de Λ_M abaixo de $100 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Portanto, analisando-se os valores apresentados na Tabela 5.3 para os compostos estudados, observa-se que os mesmos apresentam comportamentos de não-eletrólitos, sugerindo que os ânions picratos estão coordenados ao íon lantanídeo em solução.

Tabela 5.3. Valores das condutâncias eletrolíticas molares dos compostos de adição $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em acetona.

Compostos	Concentrações ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	Λ_M ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
La(III)	0,99	87
Ce(III)	1,00	80
Pr(III)	1,02	75
Nd(III)	0,99	75

Não foram realizadas medidas de condutância para os compostos de adição Sm - Lu e Y, devido que os mesmos são insolúveis em acetona.

5.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Visível para o Composto de Neodímio

Para o complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a região pesquisada foi 560 – 610 nm, correspondente às transições hipersensíveis $^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$, portanto, para o cálculo dos parâmetros $b^{1/2}$ e δ foi utilizado o valor do parâmetro nefelauxético obtido do baricentro dessas transições aplicando-se a regra de Simpson [35]. Não foi possível obter o baricentro da transição $^2\text{P}_{1/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$, porque o ânion picrato absorve fortemente nesta região.

Os valores do parâmetro nefelauxético ($\bar{\beta}$), fator de covalência ($b^{1/2}$) e do parâmetro de Sinha (δ), estão relacionados na Tabela 5.4. Os valores obtidos sugerem que o composto de neodímio possui um caráter de covalência fraco.

Tabela 5.4. Parâmetros obtidos para o complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido à temperatura ambiente ($\cong 294\text{K}$).

G_{composto}	G_{matriz}	$\bar{\beta}$	$b^{1/2}$	δ
17124	17329	0,988	0,077	1,20

A Figura 5.7. nos mostra o espectro de absorção na região do visível para o composto de neodímio no estado sólido à temperatura ambiente.

Figura 5.7. Espectro de absorção na região do visível do complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido à temperatura ambiente.

5.5. Espectro de Emissão do Composto de Adição $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

O composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido, à temperatura do nitrogênio líquido (77K), foi excitado por uma radiação eletromagnética de comprimento de onda de 394 nm e o espectro foi registrado na faixa de 560 a 720 nm.

A Figura 5.8. apresenta o espectro de emissão do composto de adição de európio, onde pode-se notar que as bandas correspondentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2$ e 4) aparecem. Na Tabela 5.5, encontram-se os comprimentos de onda, em nm, das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2$ e 4) observadas neste espectro, bem como as previstas na literatura [36].

Figura 5.8. Espectro de emissão do composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido temperatura do nitrogênio líquido ($\cong 77 \text{ K}$), $\lambda_{\text{exc.}} = 394 \text{ nm}$.

Tabela 5.5. Correlação entre as atribuições para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2$ e 4) no composto $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e as previstas na literatura [36]

Transições	Região prevista na literatura $\lambda(\text{nm})$	$\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\lambda(\text{nm})$
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	578 – 582	578
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	588 – 596	588, 591, 593
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610 – 620	611, 613, 614, 616, 620
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	687 – 703	686, 688, 694, 697, 698, 699, 702

Podemos observar no espectro de emissão do íon $\text{Eu}(\text{III})$, que a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é maior que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, evidenciando uma ausência de centro de simetria do composto.

A existência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indica, segundo Porcher e Caro [37] que somente as simetrias C_n , C_{nv} e C_s são possíveis. Portanto, de acordo com as correlações de Forsberg [36] e analisando o espectro de emissão do composto de európio, a simetria C_{2v} é sugerida. À temperatura ambiente, o composto não mostra luminescência.

5.6. Difratomogramas de Raios-X pelo Método do Pó dos Compostos de Adição

$\text{Ln(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram os difratogramas de raios-X dos complexos $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sendo Ln = La - Lu (com exceção do Pm que não foi sintetizado) e Y.

As Tabelas 5.6 e 5.7 fornecem os valores das posições angulares (2θ), as distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas (I/I_0) dos mesmos. Através desses dados e pela comparação dos difratogramas entre si, foi sugerida a existência de duas séries isomorfas. A primeira série corresponde aos compostos La - Eu e a segunda Gd - Lu e Y.

Figura 5.9. Difrátogramas de raios-X dos compostos de La - Eu.

Figura 5.10. Difratoogramas de raios-X dos compostos de Gd - Lu e Y.

Tabela 5.6. Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos de adiçãoLn(pic)₃.2Gly.xH₂O (La - Eu)

La			Ce			Pr			Nd			Sm			Eu		
I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$
100	7,4	11,9	100	7,5	11,8	100	7,4	11,9	100	7,4	12,0	100	7,3	12,1	100	7,4	11,9
51	11,0	8,0	67	11,1	7,9	51	11,1	7,9	58	11,0	8,0	79	11,0	8,0	47	11,1	7,9
27	11,8	7,5	46	11,9	7,4	37	11,9	7,4	52	11,8	7,5	47	11,8	7,5	32	11,9	7,4
42	16,2	5,5	74	16,3	5,4	63	16,2	5,5	59	16,2	5,5	74	16,1	5,5	43	16,2	5,5
30	16,7	5,3	30	16,8	5,3	30	16,8	5,3	32	16,8	5,3	31	16,7	5,3	30	16,8	5,3
37	20,2	4,4	33	20,3	4,4	34	20,2	4,4	27	20,2	4,4	41	20,1	4,4	36	20,3	4,4
37	21,7	4,1	59	21,8	4,1	46	21,8	4,1	34	21,7	4,1	47	21,7	4,1	40	21,9	4,0
58	23,7	3,7	65	23,8	3,7	67	23,8	3,7	40	23,7	3,7	82	23,7	3,7	70	23,9	3,7
29	32,3	2,7	32	32,6	2,7	21	32,6	2,7	19	32,5	2,7	30	32,4	2,7	29	32,6	2,7

Tabela 5.7. Intensidades relativas (I/I_0), valores das posições angulares (2θ) e as distâncias interplanares (d) dos compostos de adição

Ln(pic) ₃ .2Gly.xH ₂ O (Gd - Lu e Y)											
Gd				Dy				Ho			
I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	2θ	$d(\text{\AA})$
100	7,2	12,2	100	7,0	12,7	100	7,2	12,3	100	7,1	12,4
45	10,7	8,2	24	7,5	11,7	55	10,7	8,2	71	10,7	8,3
63	16,3	5,5	34	16,9	5,2	83	16,2	5,5	85	16,2	5,5
34	21,2	4,2	16	20,2	4,3	23	21,2	4,2	38	21,1	4,2
45	22,2	4,0	49	22,1	4,0	30	22,3	4,0	45	22,3	4,0
42	24,2	3,7	76	24,1	3,9	61	24,3	3,7	97	24,2	3,7
35	25,7	3,5	42	25,4	3,5	13	25,5	3,5	58	25,7	3,5
51	27,0	3,3	67	26,8	3,3	61	27,0	3,3	94	27,0	3,3
28	37,3	2,4	33	37,0	2,4	29	37,2	2,4	39	37,3	2,4

Tabela 5.7: Continuação

Tm			Yb			Lu			Y		
I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)
100	7,0	12,6	100	7,0	12,6	100	7,1	12,5	100	6,9	12,7
33	10,7	8,3	32	10,7	8,3	49	10,7	8,2	47	10,5	8,3
28	16,1	5,5	29	16,1	5,5	78	16,2	5,5	64	16,0	5,5
24	21,1	4,2	21	21,1	4,2	46	21,1	4,2	50	21,0	4,2
19	22,3	4,0	17	22,3	4,0	45	22,3	4,0	49	22,1	4,0
26	24,3	3,7	25	24,3	3,7	77	24,3	3,7	79	24,1	3,7
15	25,6	3,5	13	25,6	3,5	28	25,5	3,5	39	25,3	3,5
18	27,0	3,3	16	27,0	3,3	48	27,0	3,3	18	24,4	3,2
15	37,3	2,4	13	37,3	2,4	21	37,4	2,4	33	37,1	2,4

5.7. Análise Térmica

O comportamento térmico dos complexos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, foi investigado por termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), cujas as curvas são apresentadas nas Figuras 5.11 à 5.40.

5.7.1. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

Ao analisar as curvas TG/DTG, observa-se que os compostos apresentam comportamentos térmicos semelhantes. Os compostos são pouco higroscópicos absorvendo de 2-5% de água. A decomposição térmica se dá em cinco etapas, as duas primeiras correspondem à desidratação que se inicia à temperatura ambiente. Os três eventos posteriores apresentam-se de forma bem definida e correspondem as etapas de decomposição dos complexos, iniciando-se em temperaturas próximas à 200°C e finalizando à 900°C, com formação dos respectivos óxidos (Tabela 5.1).

As curvas TG/DTG para os compostos (La, Ce, Pr, Sm, Eu, Dy, Ho, Lu, e Y), foram obtidas em razão de aquecimento de 10°C min⁻¹. Para os compostos (Nd, Gd, Tb, Er, Tm e Yb) utilizou-se razão de aquecimento de 5°C min⁻¹ em virtude da explosão dos mesmos em taxa de aquecimento maior, não permitindo a análise das outras etapas de decomposição térmica.

Sugere-se que a terceira etapa de decomposição térmica seja atribuída à eliminação dos ligantes, que corresponde a duas moléculas de glicina e as duas últimas etapas atribuídas à decomposição dos picratos.

Foram obtidas curvas TG/DTG utilizando razões de aquecimento de 5°C min⁻¹ e 2°C min⁻¹, em atmosfera de ar, e 5°C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio, não sendo

encontradas alterações significativas entre as mesmas (Fig. 5.41). Ocorrendo apenas um leve deslocamento das temperaturas para pontos mais baixos em decorrência da influência da atmosfera de ar. Isto sugere que as variações das condições utilizadas, não interferem na decomposição térmica dos complexos.

As porcentagens de perda de massa e as respectivas temperaturas de pico nas curvas DTG para a etapa de desidratação e as três etapas de decomposição, já descritas anteriormente, são apresentadas na Tabela 5.8.

5.7.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os eventos observados nas curvas DSC estão em concordância com os dados obtidos na termogravimetria. As curvas DSC mostraram dois eventos endotérmicos, que foram atribuídos à desidratação. Os dois eventos posteriores são exotérmicos, sendo que o primeiro desses, refere-se à eliminação dos ligantes e o último, altamente exotérmico, foi atribuído à decomposição dos picratos.

As temperaturas dos picos da desidratação e decomposição e as respectivas energias envolvidas (ΔH), são apresentadas na Tabela 5.8.

5.7.3. Processos de Desidratação

O teor de água dos complexos $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, foi determinado por termogravimetria, no intervalo aproximado de 25 a 185°C. Esta técnica mostra-se adequada no estudo dos processos de desidratação, uma vez que as curvas TG registram as variações de massa correspondentes a esses processos continuamente.

As perdas de massa percentuais calculadas e experimentais para a etapa de desidratação estão apresentadas na Tabela 5.1. O número de moléculas de água de hidratação determinado pela TG estão em concordância com os resultados da análise elementar.

Nas curvas TG/DTG e DSC (Figura 5.42 e 5.45), observa-se que as moléculas de água são eliminadas em duas etapas, sugerido que existem moléculas de água fracamente ligadas e outras ligadas mais fortemente.

5.7.4. Análise dos Resíduos

Os resíduos obtidos da termogravimetria à 900°C foram caracterizados por difratometria de raios-X pelo método do pó como sendo óxidos de lantanídeos, concordando com os valores calculados à partir dos dados obtidos da termogravimetria (Tabela 5.1). Os difratogramas de raios-X obtidos dos resíduos dos compostos $\text{Ln(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, foram comparados aos difratogramas obtidos de óxidos comerciais (99%) observando-se um comportamento semelhante, o que sugere que se trata do mesmo composto.

Nas Figuras 5.46 à 5.53 são apresentados os difratogramas de raios-X dos compostos (La, Nd, Gd e Y) e os difratogramas obtidos de óxidos comerciais. A Tabela 5.9 fornece os valores das posições angulares (2θ), as distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas (I/I_0) dos mesmos.

Figura 5.11. Curvas TG/DTG do complexo $\text{La(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.12. Curva DSC do complexo $\text{La(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.13. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Ce}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.14. Curva DSC do complexo $\text{Ce}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.15. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Pr}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.16. Curva DSC do complexo $\text{Pr}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.17. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.18. Curva DSC do complexo $\text{Nd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.19. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Sm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.20. Curva DSC do complexo $\text{Sm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.21. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.22. Curva DSC do complexo $\text{Eu}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.23. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.24. Curva DSC do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.25. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.26. Curva DSC do complexo $\text{Tb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.27. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Dy}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.28. Curva DSC do complexo $\text{Dy}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.29. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.30. Curva DSC do complexo $\text{Ho}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.31. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Er}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.32. Curva DSC do complexo $\text{Er}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.33. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Tm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.34. Curva DSC do complexo $\text{Tm}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.35. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Yb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.36. Curva DSC do complexo $\text{Yb}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.37. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Lu(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.38. Curva DSC do complexo $\text{Lu(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.39. Curvas TG/DTG do complexo $\text{Y(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtidas em razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, utilizando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}).

Figura 5.40. Curva DSC do complexo $\text{Y(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obtida em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.41. Curvas TG para o composto de Nd em atmosfera de ar (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 5°C min^{-1} e 2°C min^{-1} e, em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 5°C min^{-1} .

Figura 5.42. Curvas TG/DTG do composto $\text{La(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera estática e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , referentes ao processo de desidratação.

Figura 5.43. Curva DSC do composto $\text{La(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , referente ao processo de desidratação.

Figura 5.44. Curvas TG/DTG do composto $\text{Er}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtidas sob atmosfera estática e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , referentes ao processo de desidratação.

Figura 5.45. Curva DSC do composto $\text{Er}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de 5°C min^{-1} , referente ao processo de desidratação.

Figura 5.46. Difratoograma de raios-X do resíduo obtido à 900°C da termogravimetria do complexo $\text{La(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.47. Difratoograma de raios-X do La_2O_3 comercial (99%).

Figura 5.48. Difratoograma de raios-X do resíduo obtido à 900°C da termogravimetria do complexo $\text{Nd(pic)}_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.49. Difratoograma de raios-X do Nd_2O_3 comercial (99%).

Figura 5.50. Difratoograma de raios-X do resíduo obtido à 900°C da termogravimetria do complexo $\text{Gd}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura 5.51. Difratoograma de raios-X do Gd_2O_3 comercial (99%).

Figura 5.52. Difratoograma de raios-X do resíduo obtido à 900°C da termogravimetria do complexo $Y(pic)_3 \cdot 2Gly \cdot 4H_2O$.

Figura 5.53. Difratoograma de raios-X do Y_2O_3 comercial (99%).

Tabela 5.8. Resultados obtidos das curvas TG/DTG e DSC para os compostos $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Ln	Etapa 1				Etapa 2				Etapa 3				Etapa 4 ^a	
	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC ΔH (kJmol ⁻¹)	T (°C)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC ΔH (kJmol ⁻¹)	T (°C)	TG Δm (%)	DTG T (°C)	DSC ΔH (kJmol ⁻¹)	T (°C)	TG Δm (%)	DTG T (°C)
La	8,5	66 / 82	89 / 15	62 / 80	14,1	229	-399	219	33,0	337	-2008	328	28,8	462
Ce	8,5	67 / 81	54 / 24	57 / 75	14,1	226	-431	215	31,8	325	-2123	317	28,6	375
Pr	8,0	67 / 86	87 / 38	58 / 79	14,1	234	-336	223	32,8	342	-2041	331	26,8	463
Nd	8,3	65 / 87	80 / 24	55 / 77	13,8	224	-302	228	33,6	329	-2094	336	28,6	435
Sm	8,0	62 / 83	47 / 24	54 / 77	13,8	239	-329	226	32,5	345	-2123	336	26,1	455
Eu	8,3	62 / 109	120 / 28	61 / 107	13,6	234	-306	244	35,9	342	-1997	331	27,6	439
Gd	8,5	71 / 108	270 / 7	67 / 103	13,8	238	-228	241	33,0	340	-1994	344	25,2	428
Tb	7,1	68 / 104	33 / 15	71 / 110	13,9	226	-257	237	34,0	336	-2001	339	24,1	440
Dy	6,7	62 / 122	34 / 42	54 / 113	14,0	238	-331	221	37,0	343	-2226	335	28,0	460
Ho	6,8	60 / 90	39 / 12	62 / 102	14,0	236	-351	225	34,6	348	-2251	339	25,8	471
Er	6,8	63 / 106	67 / 50	67 / 92	13,7	227	-342	228	34,4	338	-2054	342	23,9	452
Tm	6,7	65 / 92	35 / 47	58 / 92	13,4	220	-177	224	38,8	338	-1971	346	24,0	453
Yb	6,7	57 / 95	37 / 64	52 / 90	14,0	228	-266	233	40,8	336	-1849	340	22,1	450
Lu	6,7	62 / 90	116 / 41	55 / 87	13,6	237	-383	226	33,8	350	-1967	338	23,8	493
Y	7,7	61 / 108	32 / 31	78 / 95	14,6	243	-362	228	37,2	352	-1880	341	28,3	477

T = temperatura de pico

^a O último pico não foi observado no DSC

Tabela 5.9. Valores das posições angulares (2θ), intensidade relativas (I/I_0) e distâncias interplanares (d) extraídos dos difratogramas de raios-X (método do pó) para os resíduos da decomposição térmica obtidos à 900°C dos compostos (La, Nd, Gd e Y) e dos óxidos comerciais (99%)

Resíduo (La)			La ₂ O ₃			Resíduo (Nd)			Nd ₂ O ₃			Resíduo (Gd)			Gd ₂ O ₃			Resíduo (Y)			Y ₂ O ₃		
			comercial						comercial						comercial						Comercial		
			(99%)						(99%)						(99%)						(99%)		
2θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$	2θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$
26,0	29	3,4	26,1	27	3,4	26,7	28	3,3	26,8	27	3,3	20,0	10	4,4	20,1	8	4,4	20,3	11	4,4	20,4	9	4,3
29,0	22	3,1	29,1	31	3,1	29,6	30	3,0	29,7	28	3,0	28,5	100	3,1	28,6	100	3,1	29,0	100	3,1	29,1	100	3,1
29,8	100	3,0	29,9	100	3,0	30,6	100	2,9	30,7	100	2,9	33,1	35	2,7	33,1	36	2,7	33,6	26	2,7	33,7	28	2,6
39,4	30	2,3	39,5	34	2,3	-	-	-	-	-	-	35,1	9	2,5	35,2	7	2,5	35,8	8	2,5	35,9	6	2,5
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	39,0	8	2,3	39,1	6	2,3	-	-	-	-	-	-

5.8. Referências Bibliográficas

- [1] A. M. Hindawey, A. L. Ei-Ansary, Y. A. Marghalani, and R. M. Issa, *Egypt. J. Chem.*, **23** (1980) 251.
- [2] T. Yongchi, L. Yingquiu and N. Jiazan, *J. Mol. Sci.* **5** (1987) 83.
- [3] R. M. Issa, A. M. Hindawey and A. M. G. Nassar, *Egypt. J. Chem.* **19**, 4 (1976) 565.
- [4] R. M. Issa, A. F. Shoukry, A. M. Hindawey and A. L. El-Ansary, *Egypt. J. Chem.* **24** (1981) 39.
- [5] E. P. Marinho, W. S. C. de Sousa, D. M. A. Melo, L. B. Zinner, K. Zinner, L. P. Mercuri and G. Vicentini, *Thermochim. Acta* **344** (2000) 67.
- [6] C. C. Freitas Nunes, K. Zinner, L. B. Zinner, C. C. Carvalho, J. Zukerman-Schpector and G. Vicentini, *Inorg. Chim. Acta* **292** (1999) 249.
- [7] L. C. Fernandes, J. R. Matos, L. B. Zinner, G. Vicentini and J. Zukerman-Schpector, *Polyhedron* **19** (2000) 2313.
- [8] W. Carvalho Melo, M. Zain, J. R. Matos, P. C. Isolani, K. Zinner and L. B. Zinner, *J. Alloys Comp.* **225** (1995) 344.
- [9] E. P. Marinho, D. M. Araújo Melo, L. B. Zinner, K. Zinner and J. E. Xavier de Matos, *J. Alloys Comp.* **275-277** (1998) 795.
- [10] S. A. Jardino Filho, P. C. Isolani and G. Vicentini, *J. Alloys Comp.* **249** (1997) 91.
- [11] P. Miranda Jr., C. C. Carvalho, J. Zukerman-Schepector, P. C. Isolani, G. Vicentini and L. B. Zinner, *J. Alloys Comp.* **303-304** (2000) 162.
- [12] W.C. Melo, R. E. Barrientos Astigarraga, P. C. Isolani, L. B. Zinner, M. H. Zaim, G. Vicentini, *An. Assoc. Bras. Quim.* **44** (1995) 18.

- [13] L. B. Zinner, J. R. Matos M. A. A. Silva and J. E. X. Matos, *Thermochim. Acta* **242** (1994) 253.
- [14] L. B. Zinner, J. D. Ayala, M. A. A. Silva, G. Bombieri and A. Del Pra, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **24** (1994) 445.
- [15] J. R. Matos, L. B. Zinner and G. Vicentini, *Thermochim. Acta* **214** (1993) 361.
- [16] G. Vicentini, L. B. Zinner and K. Zinner, *Koord. Khim.* **17** (1991) 422.
- [17] J. R. Matos, Z. F. Faria, I. Giolito, L. B. Zinner and G. Vicentini, *Thermochim. Acta* **205** (1992) 253.
- [18] J. D. Ayala, G. Vicentini, A. Del Pra and G. Bombieri, *Acta Crystallogr.* **C50** (1994) 1458.
- [19] J. D. Ayala, L. B. Zinner, G. Vicentini, A. Del Pra and G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta* **211** (1993) 161.
- [19] M. A. A. Silva, M. H. Zaim, P. C. Isolani, B. Wladislaw, L. B. Zinner and K. Zinner, *J. Coord. Chem.* **36** (1995) 311.
- [20] M. A. A. Silva, J. R. Matos, M. H. Zaim, L. B. Zinner, *An. Assoc. Bras. Quim.* **46** (1997) 1.
- [21] V. de Zea Bermudez, L. D. Carlos, M. M. Silva and M. J. Smith, *J. Chem. Phys.* **112**, 7 (2000) 3293.
- [22] A. Vijay and D. N. Sathyanarayana, *J. Phys. Chem.* **96**, 26 (1992) 10735.
- [23] A. G. Csaszar, *J. Chem. Soc.* **114** (1992) 9568.
- [24] Y.C. Tse, M. D. Newton, S. Vishveshwara and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4329.
- [25] K. Chung, R. M. Hedges and R. D. Macfarlane, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7523.

- [26] S. M. Barlow, K. J. Kitching, S. Haq and N. V. Richardson, *Surface Science* **401** (1998) 322.
- [27] M. Devereux, M. Jackman, M. McCann and M. Casey, *Polyhedron* **17**, 1 (1998) 153.
- [28] S. Suzuki and T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta* **19** (1963) 1195.
- [29] I. Laulicht, S. Pinchas, D. Samuel and I. Wasserman, *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 2719.
- [30] R. A. Condrate and K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.* **42**, 7 (1965) 2590.
- [31] K. Nakamoto, Y. Morimoto and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4528.
- [32] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, A. Wiley Interscience Publication, third edition, USA (1978).
- [33] M. T. Rosado, M. L. T. S. Duarte and R. Fausto, *Vibrational Spectroscopy* **16** (1998) 35.
- [34] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **7** (1971) 81.
- [35] D. D. McCracken and W. S. Dorn, *Numerical Methods and Fortran Programming*, N. Y., Wiley (1966).
- [36] J. H. Forsberg, *Coord. Chem. Rev.* **10** (1973) 195.
- [37] P. Porcher and P. Caro, *Seminaires de Chime de L'état Solid* **5** (1972) 141.

Capítulo 6

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados complexos de picratos de lantanídeos hidratados com a glicina. Os complexos obtidos apresentam-se na forma de pó, pouco higroscópicos e a sua coloração é característica do ácido pícrico. São solúveis em água, dimetilsulfóxido e parcialmente solúveis em acetona.

A partir dos resultados das análises de C, H, N, Ln e dados da análise térmica, foi possível sugerir a fórmula geral $\text{Ln}(\text{pic})_3 \cdot 2\text{Gly} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$; $x = 5$ para $\text{La} - \text{Eu}$ e $x = 4$ para $\text{Gd} - \text{Lu}$ e Y), para os compostos de adição.

A coordenação do ligante ao íon lantanídeo foi verificada a partir dos estudos dos espectros de absorção na região do infravermelho, onde foi sugerida que a glicina está coordenada ao metal, através do átomo de nitrogênio do grupo amino. Foi sugerido também, que os íons picratos estão coordenados, pelo menos em parte, ao íon metálico de forma bidentada, através do oxigênio do grupo fenólico e um oxigênio de um dos grupos o-nitro. Foi observado também, nos espectros IV, a presença de água nos complexos.

Os difratogramas de raios-X sugeriram a existência de duas séries isomorfas, sendo que a primeira série corresponde aos compostos $\text{La} - \text{Eu}$ e a segunda aos compostos $\text{Gd} - \text{Lu}$ e Y .

As valores das medidas de condutância eletrolítica molar dos compostos ($\text{La} - \text{Nd}$) em acetona sugerem que os mesmos apresentam-se como não eletrólitos.

Analizando os dados obtidos do espectro de absorção na região do visível para o composto de Nd a partir dos parâmetros espectroscópicos: efeito nefelauxético, fator de covalência e parâmetro de Sinha, observa-se que este composto apresenta pequeno caráter covalente.

A partir do espectro de emissão na região do visível para o composto de európio, obtido no estado sólido à temperatura do nitrogênio (77K), foi possível sugerir a simetria mais provável, em torno do íon Eu^{3+} , como sendo a C_{2v} . Foi observado que à temperatura ambiente este composto não apresenta luminescência.

As curvas termogravimétricas são todas semelhantes e o comportamento térmico dos compostos independente da atmosfera utilizada. A decomposição térmica ocorre em cinco etapas, sendo as duas primeiras, correspondentes à desidratação, que se inicia à temperatura ambiente. Os três eventos posteriores apresentam-se de forma bem definida e correspondem às etapas de decomposição dos complexos, iniciando-se em temperatura próxima à 200°C e finalizando à 900°C, com formação dos respectivos óxidos.

Nas curvas DSC foram observados quatro eventos. Os dois primeiros são endotérmicos e está relacionado à desidratação. O terceiro, exotérmico, foi atribuído à decomposição dos ligantes. O último evento é altamente exotérmico e refere-se à decomposição dos picratos.

Os resíduos obtidos à 900°C na termogravimetria, foram identificados por difração de raios-X (método do pó) como sendo óxidos de lantanídeos.

Capítulo 7

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Em continuidade ao presente trabalho, sugerimos os seguintes estudos futuros:

- ☐ Obtenção de monocristais, através dos quais, possam ser obtidos difratogramas de raios-X para estudos estruturais;
- ☐ Estudar os intermediários de decomposição térmica dos compostos, usando as técnicas de: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar e análise química.
- ☐ Fazer um estudo cinético dos processos de desidratação e decomposição térmica a partir das curvas TG/DTG;
- ☐ Propomos ainda, o estudo da interação de picratos de terras raras com outros aminoácidos.