

COMPOSTOS DE ADIÇÃO FORMADOS ENTRE NITRATOS DE LANTANÍDEOS(III)
E O 4,4-DIMETIL-2,6-PIPERIDINADIONA

ONOFRE TEÓFILO BOTÊLHO BASTOS

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO
DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA,
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA 1989

Esta dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

Onofre Teófilo Botelho Bastos

Dissertação aprovada em, 19/09/89.

Prof.Dr. Airton Marques da Silva
Orientador

Prof. Dr. Renato Najjar
Universidade de São Paulo

Prof.Dr. Francisco Audílio Dias
Universidade Federal do Ceará

Este trabalho foi realizado sob a orientação do Prof. Dr. Airton Marques da Silva do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

À meus pais: Moisés e Mazé;
À Ana, minha esposa;
À meus filhos: Moisés Neto,
Karine e Karolina dedico
com amor este trabalho.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. Airton Marques da Silva pela sua amizade e orientação.

Ao Prof. Francisco Belmino Romero pela ajuda prestada na obtenção das Análises Condutométricas.

À Prof^a. Dra. Wanda Oliveira pela obtenção dos Espectros Raman.

À Prof^a. Maria Alcione Almeida de Souza pela obtenção do Espectro de Fluorescência.

À minha amiga e colega Maria Eliane Mesquita pela obtenção do Espectro de Absorção eletrônica na região do visível.

Ao Prof. Dr. Carlos Humberto Sousa Andrade pela ajuda na interpretação dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao Prof. Dr. Sergio Maia Melo pela ajuda na interpretação dos Espectros eletrônicos na Região do Visível.

Ao Prof. Dr. Francisco Audílio Dias pela obtenção das Curvas Termogravimétricas.

Ao amigo Francisco Rubens Valentim Caxile pela montagem das Curvas de Titulações Condutométricas através de Computador.

Ao Prof. e amigo Luiz Carlos Carvalho do Vale pela
revisão de Redação deste trabalho.

A todos colegas dos Cursos de Pós-Graduação em
Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica desta Universidade.

A CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos os meus amigos que contribuíram,
direta e indiretamente na execução desta dissertação.

O conhecido é finito, o desconhecido, infinito; intelectualmente permanecemos em uma ilhota dentro de um oceano ilimitado de inexplicabilidade. Nosso objetivo em todas as gerações é reinvindicar por um pouco mais de terra.

T. H. Huxley, 1887

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1. Os Lantanídeos e seus Compostos	03
2.2. Considerações gerais sobre o 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona	05
2.3. Alguns compostos de M^{+3} com ligantes tendo grupos carbonílicos	11
2.4. Considerações sobre compostos contendo o grupo nitrato	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1. Matérias Primas	18
3.1.1- Óxidos de Lantanídeos(III)	18
3.1.2- 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona	18
3.1.3- Ácido nítrico	18
3.1.4- Solventes	18
3.2. Preparações	19
3.2.1- Preparação dos nitratos hidratados de lantanídeos(III)	19
3.2.2- Preparação dos compostos de lantanídeos(III)	19
3.3. Procedimentos analíticos	20
3.3.1- Determinação quantitativa do íon lantanídeo(III) ...	20
3.3.2- Determinações quantitativas de carbono, nitrogênio e hidrogênio	21
3.4. Caracterização dos compostos de adição	21
3.4.1- Testes de solubilidade	21
3.4.2- Medidas dos intervalos de fusão	21

3.4.3- Medidas de condutância eletrolítica molar	22
3.4.4- Espectros de absorção na região do infravermelho ...	22
3.4.5- Espectro de absorção eletrônica na região do visível	22
3.4.6- Espectro de emissão na região do visível (fluorescência)	22
3.4.7- Espectros de RMN (1H)	23
3.4.8- Titulação condutométrica	23
3.4.8.1- Preparação das soluções	23
3.4.8.2- Aparelhagem	23
3.4.8.3- Titulação	23
3.4.9- Espectros Raman	24
3.4.10- Curvas Termogravimétricas	24
 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. Aspectos gerais e algumas propriedades dos compostos de adição obtidos	25
4.2. Medidas de intervalo de fusão	27
4.3. Testes de solubilidade	30
4.4. Medidas de condutância eletrolítica molar	30
4.5. Titulação condutométrica	33
4.6. Estudos espectrais na região do infravermelho e Raman.	44
4.6.1- Introdução	44
4.6.2- Principais freqüências do 4,4-dimetil-2,6-piperidinodiona na região do infravermelho	45
4.6.3- Estudo comparativo entre as principais freqüências encontradas nos compostos de adição	45
4.6.4- Análise na espectroscopia Raman	57
4.7. Espectros de RMN(1H)	60
4.8. Espectro de absorção eletrônica do $Nd(NO_3)_3 \cdot 4L \cdot 4H_2O$...	65
4.8.1- Considerações gerais	65
4.8.2- Espectro de absorção na região do visível do composto $Nd(NO_3)_3 \cdot 4L \cdot 4H_2O$	69

4.9. Espectro de fluorescência	72
4.9.1- Considerações gerais	72
4.9.2- Espectro de fluorescência do Eu(NO ₃) ₃ 4L 3H ₂ O	76
4.10. Termogravimetria	86
4.10.1- Introdução	86
4.10.2- Curvas Termogravimétricas	87
5. Conclusões	93
6. Referências Bibliográficas	94

RESUMO

O presente trabalho refere-se à obtenção de compostos de coordenação preparados a partir de nitratos hidratados de lantanídeos (III) e o 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona.

Obtiveram-se compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \times \text{LyH}_2\text{O}$, onde, $x = 3,4,5$; $y = 1,2,3,4,6,8$; L = 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona; Ln = lantanídeo (III).

Os compostos obtidos são estáveis em condições ambiente sendo contudo, um pouco higroscópicos. São solúveis em água e em alguns solventes orgânicos como: Acetona, Metanol, Acetato de Etila, Metanol e Isopropanol.

Os intervalos de fusão dos compostos obtidos variam de 78,60 à 110,0°C.

As medidas de condutância eletrolítica molar dos compostos em acetonitrila e metanol mostraram comportamento de não eletrólito, tornando evidente que os íons nitratos se encontram coordenados ao Ln(III), enquanto que os espectros Raman e infravermelho confirmam este fato.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho mostraram ser a ligação metal ligante feita através do oxigênio, enquanto que os espectros em RMN confirmam a formação dos compostos de adição.

As curvas obtidas através das titulações condutométricas reforçaram os resultados obtidos nas análises de Ln(III) e das microanálises de C, N e H.

Os espectros eletrônicos de absorção e emissão sugerem tratar-se de um composto de simetria não cúbica próxima de C_{3v} .

As curvas termogravimétricas confirmam os resultados obtidos nas análises de Ln(III) e do percentual de água nos compostos de adição além de indicar que a termodecomposição destes ocorre a temperaturas relativamente baixas.

ABSTRACT

This present research is concerned with the synthesis of coordination compounds obtained from hydrated of lanthanides (III) and the 4,4-dimethyl-2,6-piperidinedione.

The obtained compounds have general formula $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{LyH}_2\text{O}$ where, $x = 3, 4, 5$; $y = 1, 2, 3, 4, 6, 8$; $L = 4, 4$ -dimethyl-2,6-piperidinedione; $\text{Ln} = \text{Lanthanide(III)}$.

These compounds are stable at room temperature although they are a little hygroscopic. They are soluble in water and in some organic solvents as acetone, methanol, ethyl acetate, methanal and isopropanol.

The intervals of the melting points of the obtained compounds vary from 78,60 to 110,0°C.

Electrolitic molar conductance measurements of the compounds in acetonitrile and methanol indicate that they are non-electrolyte therefore the nitrates ions are coordinated to the Ln(III) , while the Raman and the infrared spectra confirm this fact.

The vibrational spectra in the infrared region show the metal-ligand bond to be done through the oxygen atom while the NMR spectra confirm the formation of the addition compounds.

The curves obtained through conductometric titrations reinforce the results obtained in the Ln(III) analyses and the microanalyses of C, N and H.

Absorption and emission spectra suggest a non-cubic compound with microsymmetry near to C_{3v} .

The thermogravimetric curves confirm the results obtained through Ln(III) analyses and the water percentage in the addition compounds. Besides, they indicate that their thermodecomposition occur at relatively low temperatures.

1 . INTRODUÇÃO

O 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona é um ligante novo que passou a ser alvo de atenções a partir de 1968, através de estudos envolvendo: Espectroscopia RMN ^{15}N e ^1H à baixa temperatura¹, espectroscopia de massa², espectroscopia infravermelho^{3,4} e análise através de raios-X⁵. Sua estrutura é ortorrômbica, Pccn com dois grupos metila em posições pseudo-equatorial e axial, respectivamente.

De acordo com os trabalhos de Thompson e colaboradores⁴, pode-se concluir que o 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona apresenta grupo pontual C_S visto que ele apresenta como elemento de simetria apenas um plano σ_v que passa através do átomo de nitrogênio e dos átomos de carbono β -substituídos, que se encontram numa posição perpendicular ao anel, como mostra a figura 1.1.

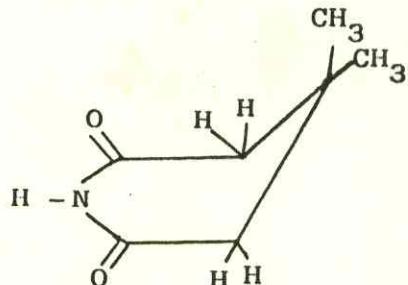


Figura 1.1

Apesar de ser um ligante novo, já foram isolados complexos formados com este ligante e alguns percloratos de terras raras⁶, como ilustra a tabela 1.1.

TABELA 1.1. Alguns Complexos Envolvendo Lantanídeos e o 4,4,di-metil-2,6-piperidinadiona.

$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$	$3\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Silva e Souza ⁶ (1986)
$\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3$	$3\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$	$3\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3$	$3\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3$	$3\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	

Os objetivos deste trabalho são:

- a) Descrever a síntese e a caracterização dos complexos formados entre alguns nitratos hidratados de lantanídeos(III) e o ligante 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona.
- b) Estudar o comportamento dos complexos em soluções através de análises condutimétrica e condutométrica.
- c) Observar onde a coordenação entre Ln^{+3} e o ligante ocorre (N ou O).
- d) Esclarecer a estrutura dos complexos através dos resultados da espectroscopia eletrônica na região do visível.
- e) Verificar a estabilidade térmica e a estequiometria dos compostos de adição obtidos pelas curvas TG.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Os Lantanídeos e seus Compostos

São considerados lantanídeos todos os quatorze átomos que seguem o lantânio ($Z = 57$), tomando-se como base o fato de que é a partir deste que os elétrons iniciam o preenchimento do subnível "f" localizado no quarto período⁷. Devido ao fato de o lantânio apresentar número de oxidação predominantemente igual a +3, e sua química se assemelhar aos supracitados quatorze elementos, esta respectiva série recebe o nome de lantanídeos pois se inicia pelo lantânio.

A grande complexidade dos espectros eletrônicos dos lantanídeos nos leva a concluir⁷ que suas configurações eletrônicas podem apresentar certa incerteza. Apesar disso, elas são apresentadas a seguir como mostra a tabela 2.1.

De acordo com a tabela 2.1, podemos observar a grande estabilidade do íon La^{+3} . Por outro lado, as estabilidades dos íons Lu^{+3} e Gd^{+3} podem ser atribuídas ao fato de que o primeiro possui uma configuração $4f^{14}$, e o segundo, uma configuração $4f^7$ (configurações em que o subnível f permanece completo e semi-completo, respectivamente).

Como em seus compostos, em geral, os lantanídeos apresentam número de oxidação +3, a tabela 2.2 a seguir, mostra a cor e o estado padrão dos íons Ln^{+3} .

TABELA 2.1- Raios(M^{+3}) e Configurações Eletrônicas dos Átomos e Íons Lantanídeos⁷.

Z	Nome	Símbolo	Átomo	M^{+2}	M^{+3}	M^{+4}	Raio (Å) (M^{+3})
57	Lantânio	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	5d	[Xe]	-	1,061
58	Cério	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ²	4f ¹	[Xe]	1,034
59	Praseodímio	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	4f ³	4f ²	4f ¹	1,013
60	Neodímio	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²	0,995
61	Promécio	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	-	4f ⁴	-	0,979
62	Samário	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵	-	0,964
63	Europio	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶	-	0,950
64	Gadolínio	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹	4f ⁷	-	0,938
65	Térbio	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	4f ⁹	4f ⁸	4f ⁷	0,932
66	Disprósio	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰	4f ⁹	4f ⁸	0,908
67	Hólmino	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹	4f ¹⁰	-	0,894
68	Érbio	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	4f ¹²	4f ¹¹	-	0,881
69	Túlio	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²	-	0,869
70	Itérbio	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³	-	0,858
71	Lutécio	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	-	4f ¹⁴	-	0,848

TABELA 2.2- Estado Fundamental e Cores⁷ dos Compostos Iônicos de Ln^{+3}

Íon	Estado Fundamental	Cor	Íon	Estado Fundamental
La	1S_0	Incolor	Lu	1S_0
Ce	$^2F_{5/2}$	Incolor	Yb	$^2F_{7/2}$
Pr	3H_4	Verde	Tm	3H_6
Nd	$^4I_{9/2}$	Lilás	Er	$^4I_{15/2}$
Pm	5I_4	Rosa/Amarelo	Ho	5I_8
Sm	$^6H_{5/2}$	Amarelo	Dy	$^6H_{15/2}$
Eu	7F_0	Rosa-Claro	Tb	7F_6
Gd	$^8S_{7/2}$	Incolor	Gd	$^8S_{7/2}$

Outro aspecto importante quanto aos lantanídeos é a contração que eles sofrem em função do aumento de suas cargas nucleares⁸. A contração lantanídica é comparada com a contração observada com os elementos do bloco "d", porém, mais accentuada⁷.

Pode-se observar o aumento da carga e do número de elétrons que preenchem o subnível 4f do lantânio ao lutécio. Este preenchimento gradativo do número de elétrons causa uma proteção que, de certa forma, é mais imperfeita que a proteção observada no bloco-d, devido a forma dos orbitais "f", de tal modo que, a cada aumento da carga nuclear efetiva, causa na camada 4f uma redução no tamanho⁷.

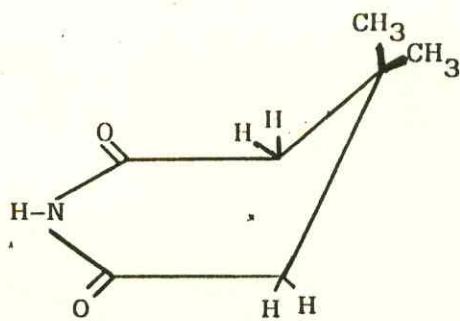
2.2- Considerações Gerais Sobre o 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona

O 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona é um composto que apresenta propriedades anafiláticas⁹ e convulsivas¹⁰. Em geral, quando não substituído, o piperidinadiona é biologicamente inativo, porém torna-se ativo através de substituições⁴ na posição β . Foi verificado, experimentalmente, que a atividade biológica convulsiva dos derivados β -alquil é proporcional a uma mudança gradual de convulsiva a anticonvulsiva quando variam o tamanho dos grupos alquil⁴, na posição β .

De acordo com o trabalho de Thompson e colaboradores⁴, pode-se concluir que o 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona tem grupo pontual C_S, visto que ele apresenta como elemento de simetria apenas um plano σ_v que passa através do átomo de nitrogênio e dos átomos de carbono β -substituídos que se encontram numa posição perpendicular ao anel, conforme a figu-

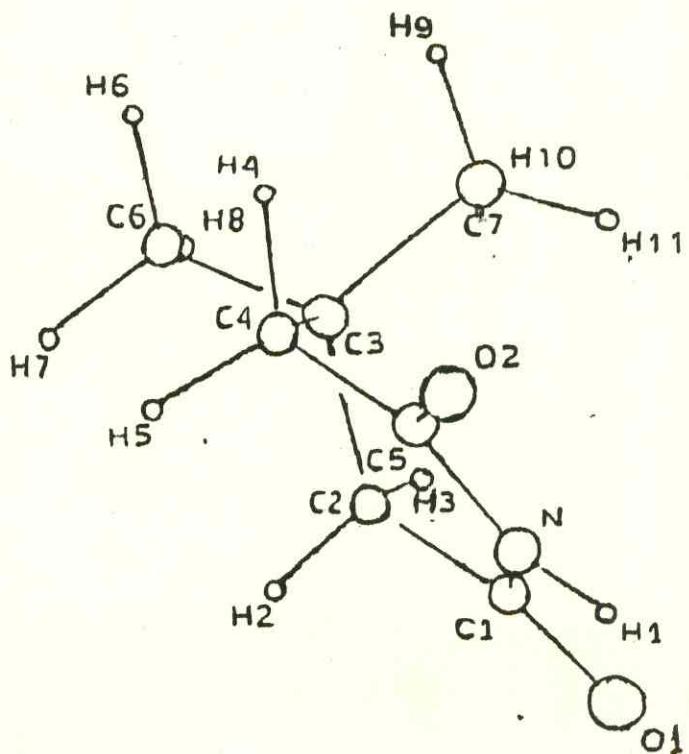
ra 2.1 abaixo.

Figura 2.1



Em 1981, Boccelli e Loustalot⁵, determinaram a estrutura do 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona que possui a forma ortorrômbica. As dimensões encontradas para o retículo cristalino são: $a = 10,553 \text{ \AA}$, $b = 19,536 \text{ \AA}$, e $c = 7,338 \text{ \AA}$ com o anel apresentando uma conformação de meio barco, conforme a figura 2.2.

FIGURA 2.2 Vista em Perspectiva da Molécula⁵ do 4,4-Dimetil-2,6-Piperidinadiona



A Tabela 2.3 Mostra as Distâncias e os Ângulos das Ligações⁵.

TABELA 2.3

Distâncias das Ligações (Å)			Ângulos (°)						
O ₍₁₎	-	C ₍₁₎	1,225	C ₍₁₎	-	N	-	C ₍₅₎	126,4
O ₍₂₎	-	C ₍₅₎	1,219	O ₍₁₎	-	C ₍₁₎	-	N	119,4
N	-	C ₍₁₎	1,376	N	-	C ₍₁₎	-	C ₍₂₎	117,3
N	-	C ₍₅₎	1,385	O ₍₁₎	-	C ₍₁₎	-	C ₍₂₎	123,4
C ₍₁₎	-	C ₍₂₎	1,491	C ₍₁₎	-	C ₍₂₎	-	C ₍₃₎	114,5
C ₍₂₎	-	C ₍₃₎	1,526	C ₍₂₎	-	C ₍₃₎	-	C ₍₇₎	110,3
C ₍₃₎	-	C ₍₄₎	1,539	C ₍₂₎	-	C ₍₃₎	-	C ₍₆₎	109,1
C ₍₄₎	-	C ₍₆₎	1,527	C ₍₂₎	-	C ₍₃₎	-	C ₍₄₎	107,1
C ₍₅₎	-	C ₍₇₎	1,532						
C ₍₆₎	-	C ₍₅₎	1,492						
N	-	H ₍₁₎	0,87	C ₍₆₎	-	C ₍₃₎	-	C ₍₇₎	109,5
C ₍₂₎	-	H ₍₂₎	0,97	C ₍₄₎	-	C ₍₃₎	-	C ₍₇₎	110,4
C ₍₂₎	-	H ₍₃₎	1,00	C ₍₄₎	-	C ₍₃₎	-	C ₍₆₎	110,3
C ₍₄₎	-	H ₍₄₎	1,02	C ₍₃₎	-	C ₍₄₎	-	C ₍₅₎	114,2
C ₍₄₎	-	H ₍₅₎	1,00	N	-	C ₍₅₎	-	C ₍₄₎	116,1
C ₍₆₎	-	H ₍₆₎	0,96	O ₍₂₎	-	C ₍₅₎	-	C ₍₄₎	124,5
C ₍₆₎	-	H ₍₇₎	1,01	O ₍₂₎	-	C ₍₅₎	-	N	119,4
C ₍₆₎	-	H ₍₈₎	1,03						
C ₍₇₎	-	H ₍₉₎	0,96						
C ₍₇₎	-	H ₍₁₀₎	1,06						
C ₍₇₎	-	H ₍₁₁₎	0,98						

As imidas, de um modo geral, não têm propriedades básicas em solução aquosa, como se observa nas aminas, contudo, são consideradas bases orgânicas fracas. O par de elétrons do nitrogênio encontra-se parcialmente deslocado para os grupos carbonilas¹. Olah e Schlosberg¹ realizaram ensaios de protonação no 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona e em outras imidas e verificaram que a diprotonação ocorre sobre os oxigênios da carbonila, o que justifica o fato de que os elétrons do nitrogênio estão deslocalizados, confirmado que foi através de espectroscopia RMN (¹H) à baixa temperatura.

Quando complexadas, as imidas de um modo geral ligam-se ao metal através do nitrogênio e não do oxigênio^{11,12,13,14}. Estes trabalhos foram realizados com metais de transição do Bloco-d com algumas imidas como mostra a tabela 2.4.

TABELA 2.4 Alguns Complexos de Imidas com Metais do Bloco-“d”

Íon Metálico	Ligante	Referência
Cr^{+3}	Malonimida	Sharma e De ¹² (1981)
	Glutarimida	
	Ftalimida	
Cu^{+2}	Malonimida	Sharma et al. ¹¹ (1981)
	Succinimida	
	Glutarimida	
	Ftalimida	
$\text{Ni}^{+2}, \text{Co}^{+2}$	Malonimida	Sharma et al. ¹¹ (1981)
	Glutarimida	
	Ftalimida	

Ag^{+1}

Succinimida

Huot et al.¹³ (1983)

Glutarimida

Tetrametil-succinimida

Ftalimida

Benzoilimida

 Ag^{+1} Succinimida Perron e Beauchamp¹⁴ (1984)

De acordo com Sharma e seus colaboradores^{11,12}, os principais aspectos característicos da espectroscopia infravermelho de seus complexos são os seguintes: A freqüência do estiramento N-H ocorre na região de $3200\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$. A freqüência dos estiramentos carbonílicos das imidas em forma complexada se dá na região de $1680\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$, o qual se torna bem deslocado da banda de 1750 cm^{-1} em imidas livres.

Apesar do deslocamento do grupo C = O para regiões de mais baixa energia, os autores não consideram que a coordenação da imida com o íon metálico ocorra no átomo de oxigênio, e sim, no átomo de nitrogênio, e atribuem a causa deste deslocamento ao efeito causado pela pesada massa do íon metálico unido ao nitrogênio^{11,12}, fato que, por via de consequência, vem a causar um possível enfraquecimento da ligação C = O. A freqüência do estiramento em torno de 1470 cm^{-1} da ligação C-N no espectro da imida, se encontra em torno de 1480 cm^{-1} no espectro de seus complexos^{11,12}. Todos os complexos apresentaram uma banda fraca, em torno de 260 cm^{-1} , por conta da ligação Metal - N. Um trabalho mais recente, 1984, mostra a interação do íon Ag^+ com a glutarimida¹⁴. Até o presente momento, existe pouco estudo de complexos metálicos formados com o 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona.

O 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona que em outra nomenclatura recebe o nome de 3,3-dimetilglutarimida, apresen-

ta as seguintes propriedades específicas:

Peso Molecular: 141,2

Fórmula Geral: C₇H₁₁NO₂

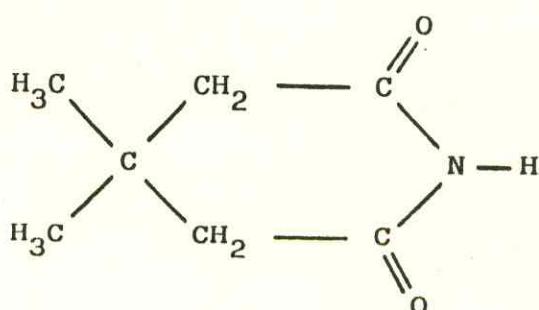
Cor: Branca

Estrutura: Ortorrômbica

Estado Físico: Sólido

Ponto de Fusão: 142-146°C

Fórmula Plana



Solubilidade:

Solúvel: Água, etanol, metanol, clorofórmio, acetona.

Insolúvel: Tetracloreto de carbono, ciclohexano, hexano.

Grupo Pontual: C_s.

2.3 Alguns Compostos de M^{+3} com Ligantes tendo Grupos Carbonílicos.

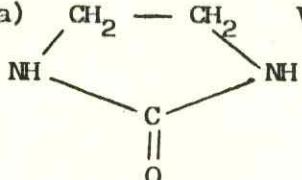
Os íons lantanídeos(III) formam um grande número de complexos com ligantes que utilizam o oxigênio como átomo doador. Devido ao fato de existir uma grande variedade de compostos com o átomo de oxigênio apresentando propriedades dadoras, estes ligantes foram divididos em seis grupos distintos¹⁵:

- a) Ácidos carboxílicos e hidroxicarbonílicos,
- b) Compostos carbonílicos,
- c) β -dicetonas,
- d) Álcoois e alcóxidos,
- e) Poliéteres macrocíclicos,
- f) Compostos $Q_n X + O$ ($X = N, P, S$, etc., e $Q =$ grupo orgânico)

O 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona se enquadra muito bem no grupo dos ligantes que encerram a carbonila.

O número de compostos que já foram formados por ligantes contendo o grupo carbonila é muito grande e na tabela 2.4 são mostrados alguns exemplos. No entanto, o número maior de complexos são aqueles que envolvem derivados da uréia e amidas.

TABELA 2.5 Alguns Complexos Representativos com Ligantes Tendo Grupos Carbonílicos.

COMPOSTO		REFERÊNCIA
$\text{LnI}_3 \cdot 8\text{DMA}$	(Ln= La-Gd)	Moeler e Galasyn ²³ (1960)
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{DMA}$	(x= 8, Ln= La-Nd) (x= 7, Ln= Sm-Er, Y) (x= 6, Ln= Tm-Lu)	Moeler e Vicentini ²⁴ (1965)
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{DMA}$	(x=4, Ln= La-Pr) (x=3, Ln= Sm-Lu, Y)	Vicentini e Carvalho ²⁵ (1966)
$\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{NCONH}_2$	(Ln=La-Sm,Ho)	Condorelli e Seminara ¹⁶ (1967)
$\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot x\text{DMA}$	(x= 5, Ln= La-Nd) (x= 5, Ln= Sm-Lu, Y)	Vicentini et al. ²⁶ (1969)
$\text{LnCl}_3 \cdot 5(1,3\text{-dimetilureia})$	(Ln=La,Ce,Pr,Nd,Sm,Gd,Ho)	Seminara et al. ¹⁸ (1969)
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6(\text{tetrametilureia})$	(Ln= La-Lu, Y)	Giesbrecht e Kawashita ¹⁹ (1970)
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3(\text{tetrametilureia})$	(Ln= La-Lu, Y)	Vicentini e Najjar ²⁰ (1970)
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$		Vicentini ²⁸ (1972)
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TMMA}$		Vicentini ²⁸ (1972)
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8(\text{N,N}'\text{-etilenoureia})$		Vanderveer ²² (1972)
$\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot x(\text{tetrametilureia})$	(x=5, Ln=La-Nd) (x=4, Ln=Sm-Er, Y) (x=3, Ln=Tm-Lu)	Perrier e Vicentini ²¹ (1973)
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 (\text{N,N-dimetilacetacetamida})$		Perrier e Vicentini ²⁷ (1974)
$\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{NCONH}_2$		Melson ¹⁷ (1975)
$\text{ScCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{NCONH}_2$		Melson ¹⁷ (1975)
$\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{TMU}$	(Ln=La,Pr-Gd,Dy,Er,Y)	Kuya e Serra ⁷⁵ (1980)
$\text{Ln}(\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_3)_3 \cdot 5\text{TMU}$	(Ln=La-Nd)	Vicentini e Zinner ⁷⁶ (1980)
$\text{Ln}(\text{AsF}_6)_3 \cdot 6\text{TMU}$	(Ln=La-Lu, Y)	Jathay ⁷⁸ (1982)
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NxH}_2\text{O}$	(Ln=La,Pr,Eu,Gd,Dy) (x= 1 - 7)	Silva e Souza ⁶ (1986)

2.4. Considerações Sobre Compostos Contendo o Grupo Nitrato

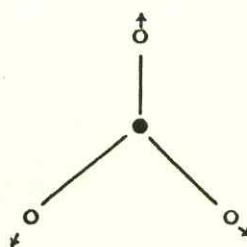
O íon nitrato livre foi primeiramente diferenciado do grupo nitrato, coordenado, por meio de estudos realizados por Gatehouse e colaboradores²⁹, com base em análise espectroscópica na região do infravermelho e do raman.

O íon nitrato livre apresenta quatro modos normais de vibrações, conforme a figura 2.3. e cujas freqüências das vibrações correlatas encontram-se na tabela 2.6, tendo uma estrutura planar e uma simetria pertencente ao grupo D_{3h} . Quando o íon nitrato se encontra coordenado a um átomo metálico, a sua simetria (D_{3h}) é baixada (C_{2v} ou C_s) sem, contudo, perder sua forma planar³⁰. Sendo o íon nitrato um ligante versátil, ele apresenta diferentes formas de coordenação, conforme a figura 2.4, descrita por Addison e colaboradores³¹.

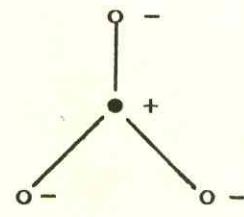
A tabela 2.7, mostra as regiões no infravermelho e no raman em que o grupo nitrato coordena e as regiões em que se encontra o íon nitrato, segundo os trabalhos realizados por Gatehouse e colaboradores²⁹.

● = Nitrogênio

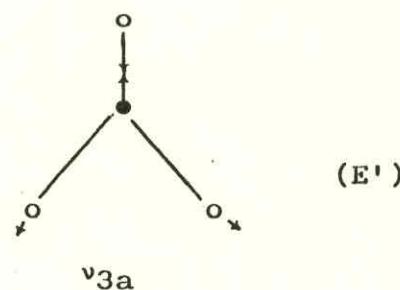
○ = Oxigênio



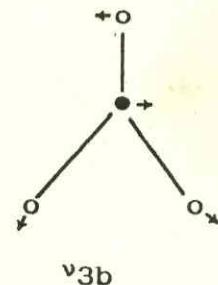
$v_1 (A' 1)$



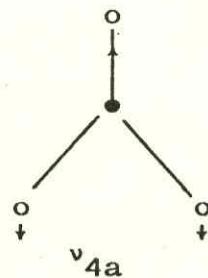
$v_2 (A'' 2)$



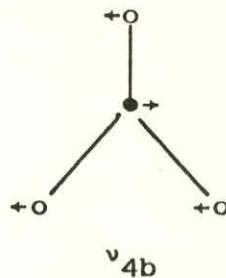
v_{3a}



v_{3b}



v_{4a}



v_{4b}

Figura 2.3 - Modos vibracionais do íon nitrato³². Grupo pontual D_{3h} . v_1 = vibração de estiramento simétrico; v_2 = vibração de estiramento fora do plano; v_3 = vibração de estiramento antissimétrico; v_4 = vibração de deformação angular.

^aTabela 2.6 - Freqüências de Vibrações do Íon Nitrato Livre
nas Regiões do Raman e do Infravermelho³³

Espécies	Freqüências (cm^{-1})	Atividade	
		Raman	Infravermelho
A_1' (ν_1)	~ 1050fr	Ativa	Inativa
A_2'' (ν_2)	835-815m	Inativa	Ativa
E' (ν_3)	1390-1350f	Ativa	Ativa
E' (ν_4)	740-725fr	Ativa	Ativa

f = Forte , m = Média , fr = Fraca

Tabela 2.7 - Descrição dos Modos de Vibração do Íon Nitrato e do Grupo Nitrato Coordenado.

TABELA II

Nitrato Coordenado

Grupo Nitrato ONO_2^-	$v_2(\text{A}_1)$ 1034-970 cm^{-1} estiramento N-O (iv,R)	$v_6(\text{B}_2)$ 820-780 cm^{-1} "rocking" fora do plano (iv-R)
	$v_1^+(\text{A}'_1)$ 1050 cm^{-1}	$v_2^+(\text{A}''_2)$ 820-815 cm^{-1}
Íon Nitrato NO_3^-	estiramento N-O (R)	deformação fora do plano (iv)
	$v_1(\text{A}_1)$ 1531-1481 cm^{-1} estir. sim. NO_2 (iv,R)	$v_4(\text{B}_1)$ 1290-1253 cm^{-1} estir. antissim. NO_2 (iv,R)
Íon Nitrato NO_3^-		$v_3(\text{E}')$ 1390-1350 cm^{-1} estir. antissim. NO_2 (iv,R)
	$v_3(\text{A}_1)$ 739-713 cm^{-1} def. ang. sim. (iv,R)	$v_5(\text{B}_1)$ 725-710 cm^{-1} def. ang. antissim. (iv,R)
Grupo Nitrato ONO_2^-		$v_4(\text{E}')$ 720 cm^{-1}
		def. ang. NO_2 (iv,R)

IV = ativa no infravermelho; R = ativa no Raman

Descrição	Grupo Pontual
 Simetricamente Bidentado	C_{2v}
 Antissimetricamente Bidentado	C_s
 Monodentado	C_{2v}
 Monodentado	C_s
 Ponte	C_{2v}
 Ponte	C_s
 Ponte	C_{2v}
 Ponte	C_s
 Tridentado	C_{2v}

Figura 2.4 – Modos de Coordenação possíveis do Grupo Nitrato³¹

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais Primas

3.1.1. Óxidos de Lantanídeos (III)

Os óxidos de lantanídeos utilizados foram de procedência da Ventron Corporation (Alfa Products) com 99% de pureza e composição geral Ln_2O_3 com exceção feita ao praseodí-mio (Pr_6O_{11}) e ao térbio (Tb_4O_7).

3.1.2. 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona

Este ligante tem procedência da Aldrich Chemical Co., com 99% de pureza. A verificação desta pureza foi realizada através de seu espectro de absorção na região do infravermelho e determinação do seu ponto de fusão.

3.1.3. Ácido Nítrico

O ácido nítrico, P.A., utilizado para a obtenção dos nitratos de lantanídeos (III) tem procedência da Reagen e apresenta título em torno de 65%.

3.1.4. Solventes

A procedência dos solventes usados nas sínteses dos complexos, nos testes de solubilidade e em medidas condu_{métricas} foram, na maioria, da Merck.

O metanol e a acetonitrila que foram utilizados nas medidas condutimétricas, apresentaram condutâncias específicas em torno de $5,4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ e $1,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, res-

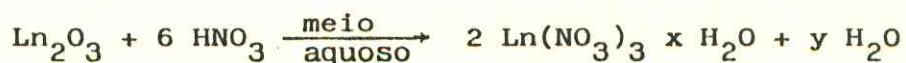
pectivamente. Tais condutâncias encontradas para estes dois solventes aproximam-se dos valores obtidos por Geary³⁴.

O etanol P.A. utilizado na solubilização dos nitratos hidratados de lantanídeos (III) e do 4,4-dimetyl-2,6-piperidinadiona e o benzeno P.A. utilizado na lavagem dos cristais complexados para retirar o excesso do ligante não receberam nenhum tratamento prévio e têm procedência da Merck.

3.2. Preparações

3.2.1. Preparação dos nitratos hidratados de lantanídeos(III)

A síntese dos nitratos hidratados de lantanídeos (III) ocorreu de acordo com a seguinte equação:

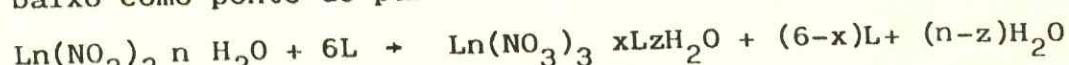


Para a síntese destes sais, utilizou-se uma amostra de óxido de lantanídeo III com água destilada e aquecimento em banho-maria, ao qual se adicionou ácido nítrico concentrado gota a gota, testando-se sucessivamente o pH. Após sucessivas evaporações e a consequente obtenção de uma solução de pH ≥ 5 , esta solução foi concentrada em banho-maria e, logo após, filtrada.

O filtrado, uma solução de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \text{ nH}_2\text{O}$, foi levado a uma quase secura para, a seguir, ser totalmente seco e estocado em dessecador a vácuo sobre cloreto de cálcio anidro.

3.2.2. Preparação dos compostos de lantanídeos (III)

Nas sínteses dos compostos, tomamos a equação abaixo como ponto de partida:



Onde: Ln - Lantanídeo

n, z - Número de moles de H_2O

L - Ligante (4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona)

x - Número de moles do ligante

Os resultados das microanálises das primeiras sínteses nos levaram a concluir que o valor de "x" variava de 3 a 5. A partir daí, a estequiometria da reação foi ajustada para cada sal hidratado de Ln(III), que iria intervir na reação.

As sínteses dos compostos foram realizadas através da mistura do sal hidratado e o ligante dissolvidos em etanol, mas este último em excesso para garantir o total consumo do sal na reação. Após alguns dias, era verificada a secagem, ao ar livre, da mistura. A secagem total era obtida em dessecador, após algumas horas e sob vácuo constante. O composto era colhido e tratado com benzeno, que dissolve somente o ligante para, na filtração, ser retirado o seu excesso. Durante a filtração em funil de placa porosa, a vácuo, eram feitas três a quatro lavagens com alíquotas de 20-30ml de benzeno. O composto era mantido em dessecador, a pressão reduzida para eliminação do benzeno e secagem do produto.

3.3. Procedimentos Analíticos

3.3.1. Determinação Quantitativa do íon Lantanídeo(III)

A determinação quantitativa do íon lantanídeo (III) foi efetuada através de uma titulação na qual se utilizou cerca de 0,03g do composto, dissolvido em água bidestilada. Após a completa dissolução do composto, se adicionou cerca de 3,0ml de solução tampão de acetato de sódio e ácido acé-

tico, pH = 5,8, e 1-2 gotas de piridina. Como indicador, foi utilizado o alaranjado de xilenol 0,1%. O metal foi titulado com uma solução de EDTA, padronizada, até atingir o ponto da viragem do indicador. Esta técnica é descrita por Lyle Rahman³⁵.

3.3.2. Determinações Quantitativas de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio.

As determinações quantitativas de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um microanalizador da Perkin Elmer, modelo 240 que se encontra no laboratório de microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, através de convênio firmado com o Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

3.4. Caracterização dos Compostos de Adição.

3.4.1. Testes de Solubilidade

Nos testes de solubilidade, foram utilizados os seguintes solventes: clorofórmio, tetracloreto de carbono, acetona, nitrobenzeno, nitrometano, dimetilsulfóxido, isopropanol, metanal, tetrahidrofurano, ciclohexano, acetonitrila, tolueno, éter etílico, álcool amílico, acetato de etila, metanol, hexano, álcool isobutilico, álcool terbutílico, dioxano, etanol e água.

3.4.2. Medidas dos Intervalos de Fusão

Na determinação do intervalo de fusão dos diferentes compostos, foi utilizado o aparelho Mettler EP5.

3.4.3. Medidas de Condutância Eletrolítica Molar

Através de um condutivímetro Herisau Schweiz, de fabricação suíça, pertencente ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química da U.F.C. com uma cela de $K_c = 0,6037$, foram realizadas as medidas condutimétricas. A determinação do K_c foi obtida através de medidas com soluções aquosas, miliolares de KCl. Os solventes utilizados nas medidas condutimétricas foram o metanol e a acetonitrila.

3.4.4. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

No aparelho Perkin Elmer, modelo 283B foram registrados os espectros de absorção na região do infravermelho, compreendida entre 4000 e 400cm^{-1} utilizando-se nujol e janela de iodeto de césio.

O espectrofotômetro de infravermelho Nicolet, modelo 5DZX, foi também utilizado para obter os espectros na região compreendida entre 4000 e 400cm^{-1} , utilizando-se pastilhas com KBr.

3.4.5. Espectro de Absorção eletrônica na Região do Visível.

O espectro eletrônico na região do visível do composto $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = 4,4\text{-dimetil-2,6-piperidinodiona}$) foi obtido em solução etanólica, sendo utilizado, para este fim, o espectrofotômetro Varian, modelo Cary 17D e cubetas de quartzo de 1,0cm de caminho ótico.

3.4.6. Espectro de Emissão na Região do Visível (Fluorescência)

O espectro de fluorescência do composto de adição $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = 4,4\text{-dimetil-2,6-piperidinadiona}$) obtido na região 520 a 720nm foi registrado no espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo MPF44B

3.4.7. Espectros de RMN(^1H)

Os espectros RMN(^1H) foram obtidos em um espectrômetro modelo EM 360 da Varian Anaspec, tendo sido as amostras solubilizadas em dimetilsulfóxido deuterado, utilizando-se como padrão interno, tetrametilsilano (TMS)

3.4.8. Titulação Condutométrica

3.4.8.1. Preparação das Soluções

As soluções dos nitratos de lantanídeos(III) foram preparadas em balão volumétrico, utilizando o etanol como solvente. A solução do 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona foi preparada do mesmo modo. As soluções dos sais de lantanídeos(III) apresentaram concentrações em torno de 10^{-3}M enquanto que a do 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona em torno de 10^{-2}M .

3.4.8.2. Aparelhagem

Para a realização da titulação, foi utilizada uma microbureta com capacidade de 20ml. O condutivímetro utilizado foi um Herisau Schweiz de fabricação suíça.

3.4.8.3. Titulação

Foram realizadas 4 titulações nas quais se utiliza

ram nitratos de La(III), Nd(III), Sm(III) e Er(III) hidratados, como titulado, com volume inicial de 30ml. O volume total do titulante adicionado foi de 20ml, sendo que este era adicionado em porções de 0,4ml, em intervalos de tempo suficientes para homogeneizar a solução e então efetuar a leitura da resistência da mesma no aparelho. As titulações foram feitas à temperatura constante de 25°C.

3.4.9. Espectros Raman

Obtiveram-se os espectros raman com um espectrômetro RAMAN-LASER, modelo 25-300, utilizando-se, para provocar o espalhamento, a incidência de um laser de íon argônio 5145ºA da Coherent Radiation, modelo 54G.

3.4.10 Curvas Termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizadas no departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, através de um módulo Theta Gravitronic II da Theta Industrie Inc., acoplado a uma eletrobalança Cahn RG, a uma razão de aquecimento 10°C/min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Aspectos Gerais e Algumas Propriedades dos Compostos de Adição Obtidos

Os compostos de adição obtidos a partir dos nitratos de lantanídeos (III) e o 4,4-dimetil-2,6-piperidinodiona apresentam cores que se assemelham aos seus respectivos sais com uma tonalidade um pouco mais clara.

Os resultados microanalíticos de C, N e H que se encontram na tabela 4.1 nos mostram um aumento gradativo do número de ligantes com o aumento do número atômico do lantanídeo. Fato idêntico é observado na tabela 4.2 que nos mostra os resultados analíticos dos lantanídeos.

O número de moléculas d'água destes compostos de adição que foi determinado por cálculos indiretos, quando da microanálise de C, N e H e análise de lantanídeo, sofre algumas variações não muito regulares. Na prática pode-se observar que tais compostos de adição são todos higroscópicos, uns mais, outros menos, contudo, os compostos de adição mais higroscópicos são aqueles que, por microanálises de C, N e H e análises dos lantanídeos, mostram o maior número de moléculas d'água por mol do composto.

Através das titulações condutométricas pode-se determinar a estequiometria dos compostos de adição obtidos que mostraram resultados coerentes com os das análises já citadas.

TABELA 4.1 Resultados Analíticos de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio dos Compostos de Adição.

COMPOSTO	ANÁLISE %		NITROGÊNIO		HIDROGÊNIO	
	TEO	OBS	TEO	OBS	TEO	OBS
La(NO ₃) ₃ 3L8H ₂ O	28,26	27,67	9,41	9,77	5,53	4,58
Ce(NO ₃) ₃ 3L6H ₂ O	29,40	28,81	9,79	10,20	5,28	4,35
Pr(NO ₃) ₃ 3L4H ₂ O	30,66	30,14	9,21	10,10	5,02	4,54
Nd(NO ₃) ₃ 4L4H ₂ O	34,77	34,69	10,13	10,12	5,42	5,09
Sm(NO ₃) ₃ 4L H ₂ O	36,59	37,03	10,66	9,40	5,04	5,82
Eu(NO ₃) ₃ 4L3H ₂ O	35,12	35,45	10,25	10,18	5,26	5,56
Tb(NO ₃) ₃ 5L8H ₂ O	35,18	34,34	9,38	10,09	5,99	4,87
Dy(NO ₃) ₃ 5L3H ₂ O	37,92	36,85	10,11	9,80	5,54	5,59
Er(NO ₃) ₃ 5L2H ₂ O	38,35	37,59	10,23	10,05	5,43	5,95

L = 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona

TABELA 4.2 Resultados Analíticos de Lantanídeos (III)

COMPOSTO	ANÁLISE %		LANTANÍDEO	
	TEO	OBS	TEO	OBS
La(NO ₃) ₃ 3L8H ₂ O	15,56	15,60		
Ce(NO ₃) ₃ 3L6H ₂ O	16,33	17,13		
Pr(NO ₃) ₃ 3L4H ₂ O	17,13	17,49		
Nd(NO ₃) ₃ 4L4H ₂ O	14,91	14,98		
Sm(NO ₃) ₃ 4L H ₂ O	16,35	16,23		
Eu(NO ₃) ₃ 4L3H ₂ O	15,88	15,65		
Tb(NO ₃) ₃ 5L8H ₂ O	13,30	13,46		
Dy(NO ₃) ₃ 5L3H ₂ O	14,66	15,11		
Er(NO ₃) ₃ 5L2H ₂ O	15,27	15,71		

L = 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona

4.2. Medidas de Intervalo de fusão.

Os intervalos de fusão de todos os compostos de adição mostraram-se bem nítidos observando-se uma real fusão e não uma decomposição dos mesmos. A tabela 4.3 mostra os intervalos de fusão dos compostos de adição bem como o intervalo de fusão do ligante. (4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona).

Ao compararmos os valores médios dos intervalos de fusão com o sucessivo semi-preenchimento (f^7) e o total preenchimento do subnível "f" (f^{14}) encontrados na tabela 4.4 observaremos duas retas conforme o gráfico 4.1. A curva I é descendente, e, à proporção que o subnível "f" tende a um semi preenchimento, os valores médios de fusão decrescem. Por outro lado, a curva II mostra-se ser ascendente, e, à medida que o subnível "f" tende a um total preenchimento, os valores médios de fusão aumentam.

Outro fato também interessante é que de um modo geral a temperatura diminui com o aumento do número de ligantes.

Não foi encontrado na literatura fato semelhante que fosse relatado ou observado, sendo o mesmo citado neste trabalho apenas como um fato intrigante que levou o observador a registrar tal ocorrência. Contudo, podemos supor que, de alguma forma, um dos fatores anteriormente citados ou mesmo os dois tenham alguma influência no ponto de fusão destes compostos de adição.

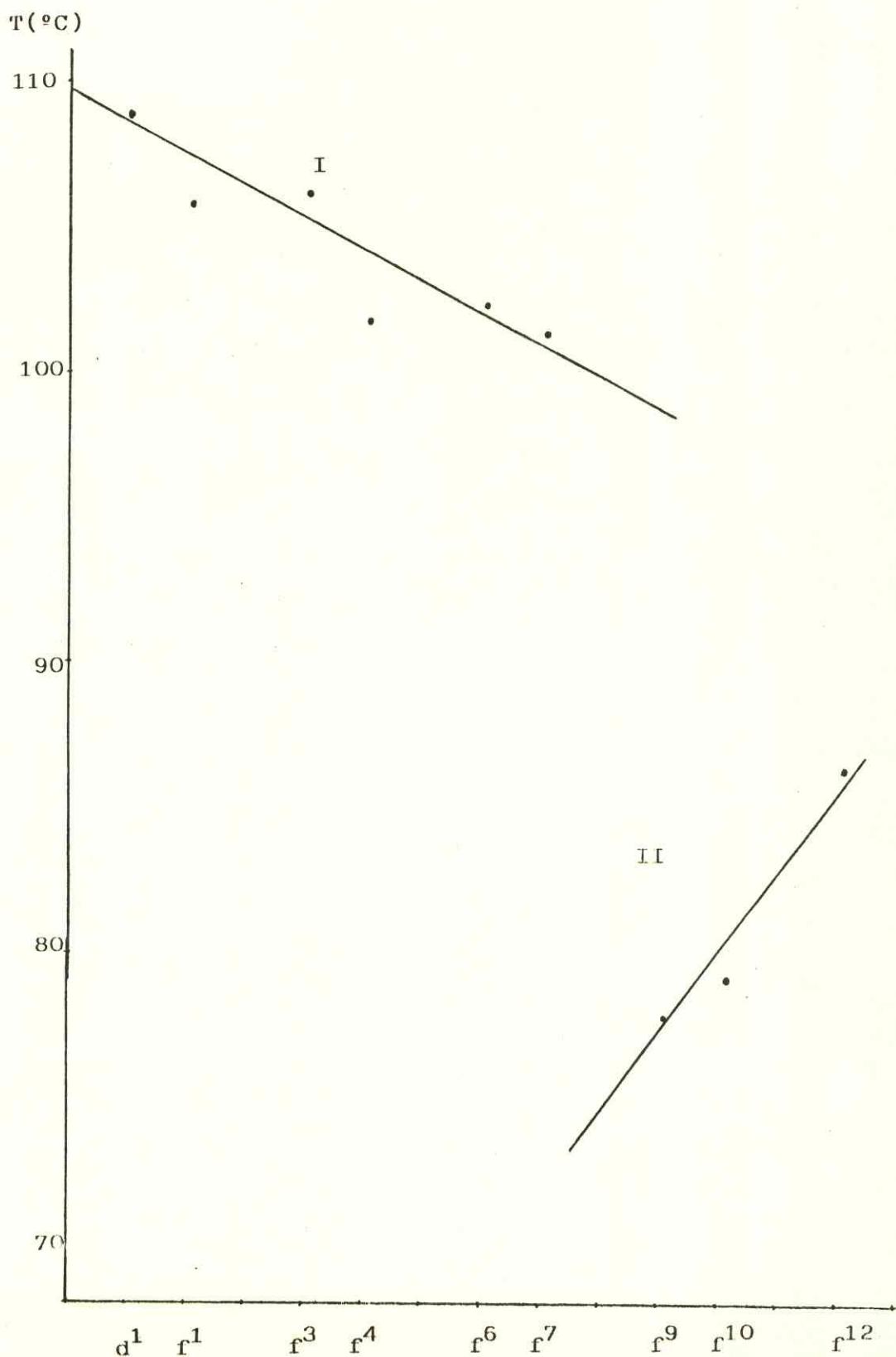
TABELA 4.3 Intervalos de Fusão dos Compostos de Adição e do
4,4-Dimetil-2,6-piperidinadiona.

COMPOSTO	INTERVALO DE FUSÃO (°C)		
La(NO ₃) ₃ 3L8H ₂ O	107,9	-	110,0
Ce(NO ₃) ₃ 3L6H ₂ O	104,0	-	108,0
Pr(NO ₃) ₃ 3L4H ₂ O	105,8	-	107,0
Nd(NO ₃) ₃ 4L4H ₂ O	101,2	-	102,9
Sm(NO ₃) ₃ 4L H ₂ O	102,1	-	103,0
Eu(NO ₃) ₃ 4L3H ₂ O	101,4	-	101,8
Tb(NO ₃) ₃ 5L8H ₂ O	77,10	-	78,60
Dy(NO ₃) ₃ 5L3H ₂ O	78,50	-	80,00
Er(NO ₃) ₃ 5L2H ₂ O	85,70	-	87,20
Ligante	142,0	-	146,0

TABELA 4.4 Valores Médios de fusão dos Compostos de Adição.

LANTANÍDEO	Ln(f) X	FUSÃO
		FUSÃO
La(d ¹ f ⁰)		108,9
Ce(d ¹ f ¹)		106,0
Pr(f ³)		106,4
Nd(f ⁴)		102,0
Sm(f ⁶)		102,5
Eu(f ⁷)		101,6
Tb(f ⁹)		77,80
Dy(f ¹⁰)		79,20
Er(f ¹²)		86,40

GRÁFICO 4.1 Curva de fusão em Função do Semi-preenchimento e Total Preenchimento do subnível "f".



4.3. Testes de Solubilidade.

Os testes de solubilidade foram realizados utilizando-se cerca de 2mg da amostra em tubo de ensaio e em seguida adicionando cerca de 1ml do solvente. Os testes foram realizados à temperatura ambiente, onde foi possível verificar que os compostos de adição são aparentemente solúveis nos seguintes solventes: Acetona, Dimetilsulfóxido, Isopropanol, Metanal, Tetrahidrofurano, Acetonitrila, Acetato de Etila, Metanol, Água e Dioxano.

4.4. Medidas de Condutâncias eletrolítica Molar

Para se obter medidas de condutância eletrolítica molar de compostos de adição, se fazem necessárias algumas considerações importantes sobre o solvente a ser utilizado. Segundo Geary³⁴, em termos qualitativos terá preferência o solvente que apresente uma alta constante dielétrica e uma baixa viscosidade. Dentre os solventes mais comuns, são listados como os mais adequados: A acetonitrila, o nitrometano e o metanol.

A viscosidade influencia na pequena ou grande mobilidade que os íons em solução possam ter, pois quanto maior for a viscosidade do solvente, menor será a mobilidade do íon. Por outro lado, um solvente com baixa constante dielétrica dificultará a dissociação do composto, dificultando, por conseguinte, sua solubilidade. Deste modo, a escolha de um solvente com alta constante dielétrica é mais aconselhável, desde que não seja suficientemente alta a ponto de interferir na estrutura do composto de adição em estudo.

Outro fator segundo Geary, também importante so-

bre a escolha de um solvente apropriado é a capacidade doadora do solvente com relação ao íon metálico e sua fácil purificação. Na tabela 4.5 são apresentadas algumas propriedades físicas dos solventes: Acetonitrila, nitrometano e metanol.

TABELA 4.5 Propriedades Físicas dos Solventes mais Utilizados em Medidas de Condutância³⁴.

SOLVENTE	Viscosidade (g ⁻¹ . seg ⁻¹)	Constante Dielétrica	Condutancia Específica (OHM ⁻¹ . cm ⁻¹)
Nitrometano	0,595 ^b	35,9 ^a	6,56 . 10 ⁻⁷
Acetonitrila	0,325 ^b	36,2 ^a	5,9 . 10 ⁻⁸
Metanol	0,545	32,6 ^a	1,5 . 10 ⁻⁹

a = 25°C , b = 30°C

De acordo com Geary³⁴, pode-se observar uma relação das espécies iônicas existentes em solução dos compostos de adição com suas respectivas condutâncias eletrolíticas molares. A tabela 4.6 revela as condutâncias eletrolíticas molares dos compostos de adição em acetonitrila e em metanol.

TABELA 4.6 Medidas de Condutâncias Eletrolítica Molar.

COMPOSTOS	Acetonitrila		Metanol	
	Conc. (mM)	$\Lambda_{\text{m}}^{\text{a}}$	Conc. (mM)	$\Lambda_{\text{m}}^{\text{a}}$
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{L8H}_2\text{O}$	0,995	65,2	-	-
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{L6H}_2\text{O}$	1,01	44,9	1,01	50,4
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{L4H}_2\text{O}$	1,04	50,1	0,990	42,2
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L4H}_2\text{O}$	1,00	46,8	1,00	51,2
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L H}_2\text{O}$	1,02	48,9	1,02	55,2
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L3H}_2\text{O}$	1,03	47,3	1,03	48,3
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{L8H}_2\text{O}$	0,980	50,2	0,980	46,2
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{L3H}_2\text{O}$	1,02	55,5	0,987	53,1
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{L2H}_2\text{O}$	1,02	42,2	0,999	50,7

a $\text{OHM}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Comparando os valores da tabela 4.6 com os intervalos sugeridos por Geary³⁴ na tabela 4.7 para medidas de condutância efetuadas em acetonitrila e metanol, pode-se concluir que estes compostos de adição se comportam como não eletrólitos, indicando que todos os íons nitratos coordenam ao íon lantanídeo quando em solução dos solventes indicados, o que não acontece com os compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{LxH}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Eu, Gd, Dy}; x = 1-7$) em que foi observado um comportamento de eletrólitos 1:3 em acetonitrila nas medidas de condutância eletrolítica molar⁶.

TABELA 4.7 Intervalos sugeridos por Geary³⁴ para os valores de condutância molar (Λ_m) dos diferentes tipos de eletrólitos em concentração da ordem de $10^{-3} M$
 $(\Omega^{-1}, \text{cm}^2, \text{mol}^{-1})$

Tipo de Eletrólito	Acetonitrila	Metanol
Não eletrólito	Abaixo de 120	Abaixo de 80
1 : 1	120 - 160	80 - 115
1 : 2	220 - 300	160 - 220
1 : 3	310 - 420	290 - 350
1 : 4	500 ?	450 ?

4.5. Titulação Condutométrica

O método da titulação condutométrica é bastante usado na determinação das fórmulas empíricas de compostos de adição. Este método pode ser empregado sempre que haja uma diferença significativa na condutância específica dos reagentes ou ainda da solução original e o(s) produto(s). A constante da célula não se torna importante conhecer uma vez que são realizadas medidas relativas.

Apesar deste método ser muito útil, para minimizar os percentuais de erros, deve-se tomar alguns cuidados que são os seguintes³⁶:

- a) Plotar cuidadosamente as retas.
- b) Curvaturas em uma ou mais retas de condutâncias além da região do ponto final.
- c) Aumento do volume durante a titulação.
- d) Mudanças de temperatura.

Foram realizadas quatro titulações com soluções de nitratos hidratados de La(III), Nd(III), Sm(III) e Er(III)

(Titulado) e solução de 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona (Titulante).

Nas tabelas 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 se encontram os valores das resistências elétricas (R_1) em função do volume do titulante adicionado (V_1) e as condutâncias com as devidas correções de diluição, ou seja, multiplicando-se $(V_0 + V_1)/V_0$ onde V_0 é o volume inicial.

TABELA 4.8 Valores das Condutâncias $C = \frac{1}{R_i} \cdot \frac{V_o + V_i}{V_o}$

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $V_i = 30\text{ml}$ $M = 9,348 \cdot 10^{-4}\text{M}$
 $4,4\text{-dimetil-2,6-piperidinadiona}$ $M = 1,001 \cdot 10^{-2}\text{M}$

V_i	$R(\Omega) \cdot 10^{-3}$	$V_o + V_i$	$(V_o + V_i)/V_o$	$C(\text{OHM}^{-1}) \cdot 10^4$
0,0	10,40	30,0	1,00	0,96
0,4	9,10	30,4	1,01	1,11
0,8	8,32	30,8	1,02	1,23
1,2	7,80	31,2	1,04	1,33
1,6	7,36	31,6	1,05	1,43
2,0	7,08	32,0	1,06	1,50
2,4	6,81	32,4	1,08	1,58
2,8	6,60	32,8	1,09	1,65
3,2	6,45	33,2	1,10	1,71
3,6	6,32	33,6	1,12	1,77
4,0	6,20	24,0	1,13	1,82
4,4	6,12	34,4	1,14	1,87
4,8	6,07	34,8	1,16	1,91
5,2	6,00	35,2	1,17	1,95
5,6	5,93	35,6	1,18	2,00
6,0	5,91	36,0	1,20	2,03
6,4	5,88	36,4	1,21	2,06
6,8	5,85	36,8	1,22	2,09
7,2	5,83	37,2	1,24	2,12
7,6	5,81	37,6	1,25	2,15
8,0	5,80	38,0	1,26	2,18
8,4	5,80	38,4	1,28	2,20
8,8	5,80	38,8	1,29	2,22
9,2	5,81	39,2	1,30	2,24
9,6	5,81	39,6	1,32	2,27
10,0	5,80	40,0	1,33	2,29
10,4	5,81	40,4	1,34	2,31
10,8	5,81	40,8	1,36	2,34
11,2	5,81	41,2	1,37	2,36
11,6	5,86	41,6	1,38	2,36
12,0	5,87	42,0	1,40	2,38
12,4	5,88	42,4	1,41	2,40
12,8	5,89	42,8	1,42	2,42
13,2	5,98	43,2	1,44	2,44
13,6	5,90	43,6	1,45	2,46
14,0	5,91	44,0	1,46	2,48
14,4	5,90	44,4	1,48	2,50
14,8	5,90	44,8	1,49	2,52
15,2	5,91	45,2	1,50	2,54
15,6	5,91	45,6	1,52	2,57
16,0	5,91	46,0	1,53	2,59
16,4	5,91	46,4	1,54	2,61
16,8	5,91	46,8	1,56	2,63
17,2	5,92	47,2	1,57	2,65
17,6	5,94	47,6	1,58	2,67
18,0	5,95	48,0	1,60	2,68
18,4	5,97	48,4	1,61	2,70
18,8	5,98	48,8	1,62	2,72
19,2	6,00	49,2	1,64	2,73
19,6	6,01	49,6	1,65	2,75
20,0	6,03	50,0	1,66	2,76

TABELA 4.9 Valores das Condutâncias $C = \frac{1}{R_i} \cdot \frac{V_o + V_i}{V_o}$

$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $V_i = 30\text{ml}$ $M = 9,645 \cdot 10^{-4} \text{M}$
 $4,4\text{-dimetil-2,6-piperidinadiona}$ $M = 1,001 \cdot 10^{-2} \text{M}$

V_i	$R(\Omega) \cdot 10^{-3}$	$V_o + V_i$	$(V_o + V_i)/V_o$	$C(\text{OHM}^{-1}) \cdot 10^5$
0,0	76,0	30,0	1,00	1,31
0,4	74,3	30,4	1,01	1,36
0,8	73,2	30,8	1,02	1,40
1,2	72,8	31,2	1,04	1,42
1,6	72,7	31,6	1,05	1,44
2,0	72,2	32,0	1,06	1,47
2,4	71,9	32,4	1,08	1,50
2,8	71,7	32,8	1,09	1,52
3,2	71,7	33,2	1,10	1,54
3,6	71,9	33,6	1,12	1,55
4,0	71,5	34,0	1,13	1,58
4,4	71,5	34,4	1,14	1,60
4,8	71,0	34,8	1,16	1,63
5,2	71,0	35,2	1,17	1,65
5,6	70,7	35,6	1,18	1,67
6,0	70,4	36,0	1,20	1,70
6,4	70,1	36,4	1,21	1,73
6,8	70,0	36,8	1,22	1,75
7,2	70,0	37,2	1,24	1,77
7,6	70,0	37,6	1,25	1,79
8,0	69,9	38,0	1,26	1,81
8,4	69,2	38,4	1,28	1,84
8,8	68,9	38,9	1,29	1,87
9,2	68,5	39,2	1,30	1,90
9,6	68,4	39,6	1,32	1,92
10,0	68,2	40,0	1,33	1,95
10,4	68,1	40,4	1,34	1,97
10,8	67,9	40,8	1,36	2,00
11,2	67,3	41,2	1,37	2,04
11,6	67,3	41,6	1,38	2,06
12,0	67,1	42,0	1,40	2,08
12,4	67,1	42,4	1,41	2,10
12,8	67,0	42,8	1,42	2,12
13,2	67,1	43,2	1,44	2,14
13,6	67,3	43,6	1,45	2,15
14,0	67,6	44,0	1,46	2,16
14,4	67,3	44,4	1,48	2,19
14,8	67,4	44,8	1,49	2,21
15,2	67,3	45,2	1,50	2,23
15,6	67,3	45,6	1,52	2,25
16,0	67,3	46,0	1,53	2,27
16,4	67,0	46,4	1,54	2,30
16,8	66,4	46,8	1,56	2,31
17,2	66,4	47,2	1,57	2,36
17,6	66,3	47,6	1,58	2,39
18,0	66,4	48,0	1,60	2,40
18,4	66,8	48,4	1,61	2,41
18,8	66,8	48,8	1,62	2,43
19,2	66,4	49,2	1,64	2,46
19,6	66,8	49,6	1,65	2,47
20,0	66,4	50,0	1,66	2,51

TABELA 4.10 Valores das Condutâncias $C = \frac{1}{R_i} \cdot \frac{V_o + V_i}{V_o}$

$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $V_i = 30\text{ml}$ $M = 1,049 \cdot 10^{-3}\text{M}$

4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona $M = 1,001 \cdot 10^{-2}\text{M}$

V_i	$R(\Omega) \cdot (10^{-3})$	$V_i + V_o$	$(V_o + V_i)/V_o$	$C(\text{OHM}^{-1}) \cdot (10^{-1})$
0,0	77,5	30,0	1,00	1,29
0,4	76,9	30,4	1,01	1,31
0,8	77,0	30,8	1,02	1,33
1,2	77,0	31,2	1,04	1,35
1,6	77,2	31,6	1,05	1,36
2,0	77,5	32,0	1,06	1,37
2,4	77,2	32,4	1,08	1,39
2,8	77,3	32,8	1,09	1,41
3,2	77,3	33,2	1,10	1,43
3,6	77,3	33,6	1,12	1,44
4,0	77,5	34,0	1,13	1,46
4,4	77,2	34,4	1,14	1,48
4,8	77,2	34,8	1,16	1,50
5,2	77,6	35,2	1,17	1,51
5,6	77,7	35,6	1,18	1,52
6,0	77,7	36,0	1,20	1,54
6,4	77,9	36,4	1,21	1,55
6,8	77,9	36,8	1,22	1,57
7,2	78,0	37,2	1,24	1,58
7,6	78,1	37,6	1,25	1,60
8,0	78,1	38,0	1,26	1,62
8,4	78,2	38,4	1,28	1,63
8,8	78,5	38,8	1,29	1,64
9,2	78,6	39,2	1,30	1,66
9,6	78,6	39,6	1,32	1,67
10,0	79,1	40,0	1,33	1,68
10,4	79,1	40,4	1,34	1,70
10,8	79,1	40,8	1,36	1,71
11,2	79,2	41,2	1,37	1,73
11,6	79,3	41,6	1,38	1,74
12,0	79,5	42,0	1,40	1,76
12,4	79,5	42,4	1,41	1,77
12,8	79,9	42,8	1,42	1,78
13,2	80,0	43,2	1,44	1,80
13,6	80,0	43,6	1,45	1,81
14,0	80,1	44,0	1,46	1,83
14,4	80,2	44,4	1,48	1,84
14,8	80,6	44,8	1,49	1,85
15,2	80,9	45,2	1,50	1,86
15,6	80,9	45,6	1,52	1,87
16,0	81,1	46,0	1,53	1,89
16,4	81,1	46,4	1,54	1,90
16,8	81,3	46,8	1,56	1,91
17,2	81,3	47,2	1,57	1,93
17,6	81,8	47,6	1,58	1,93
18,0	82,0	48,0	1,60	1,95
18,4	82,0	48,4	1,61	1,96
18,8	82,1	48,8	1,62	1,98
19,2	82,2	49,2	1,64	1,99
19,6	82,5	49,6	1,65	2,00
20,0	82,7	50,0	1,66	2,01

TABELA 4.11 Valores das Condutâncias $C = \frac{1}{R_i} \cdot \frac{V_o + V_i}{V_o}$

$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $V_i = 30\text{mL}$ $M = 1,077 \cdot 10^{-3}\text{M}$

4,4-dimetil-2,6-piperidinadiora $M = 1,001 \cdot 10^{-2}\text{M}$

V_i	$R(\Omega) \cdot 10^{-3}$	$V_o + V_i$	$(V_o + V_i)/V_o$	$C(\text{OHM}^{-1}) \cdot 10^5$
0,0	102	30,0	1,00	0,98
0,4	100	30,4	1,01	1,01
1,6	100	31,6	1,05	1,05
2,0	99,8	32,0	1,06	1,06
2,4	99,1	32,4	1,08	1,08
2,8	99,0	32,8	1,09	1,10
3,2	98,0	33,2	1,10	1,12
3,6	98,0	33,6	1,12	1,14
4,0	98,0	34,0	1,13	1,15
4,4	98,0	34,4	1,14	1,17
4,8	98,0	34,8	1,16	1,18
5,2	98,0	35,2	1,17	1,19
5,6	98,0	35,6	1,18	1,21
6,0	98,0	36,0	1,20	1,22
6,4	97,0	36,4	1,21	1,25
6,8	96,7	36,8	1,22	1,26
7,2	96,7	37,2	1,24	1,28
7,6	96,7	37,6	1,25	1,29
8,0	96,7	38,0	1,26	1,30
8,4	96,3	38,4	1,28	1,32
8,8	96,3	38,8	1,29	1,34
9,2	96,2	39,2	1,30	1,35
9,6	96,0	39,6	1,32	1,37
10,0	96,0	40,0	1,33	1,38
10,4	96,0	40,4	1,34	1,40
10,8	96,0	40,8	1,36	1,41
11,2	96,0	41,2	1,37	1,43
11,6	96,0	41,6	1,38	1,44
12,0	96,0	42,0	1,40	1,45
12,4	96,0	42,4	1,41	1,47
12,8	96,3	42,8	1,42	1,48
13,2	96,3	43,2	1,44	1,49
13,6	96,7	43,6	1,45	1,50
14,0	96,3	44,0	1,46	1,52
14,4	96,3	44,4	1,48	1,53
14,8	96,8	44,8	1,49	1,54
15,2	96,8	45,2	1,50	1,55
15,6	97,0	45,6	1,52	1,56
16,0	97,2	46,0	1,53	1,57
16,4	97,2	46,6	1,54	1,59
16,8	97,2	46,8	1,56	1,60
17,2	97,3	47,2	1,57	1,61
17,6	97,3	47,6	1,48	1,63
18,0	98,0	48,0	1,60	1,63
18,4	98,0	48,4	1,61	1,64
18,8	98,0	48,8	1,62	1,65
19,2	98,0	49,2	1,64	1,67
19,6	98,0	49,6	1,65	1,68
20,0	98,2	50,0	1,66	1,69

As curvas de titulações encontradas nos gráficos 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 foram construídas através de computador e as inflexões mostram as relações molares do titulado e titulante conforme se vê abaixo.

Relação molar entre o íon Ln^{+3} e o 4,4-dimetil-2,6-piperidina diona.

	Relação Ln^{+3}/L
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e ligante	1 : 3
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e ligante	1 : 4
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e ligante	1 : 4
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e ligante	1 : 5

Podemos verificar então que os resultados obtidos através de titulações condutométricas vêm a confirmar os resultados obtidos por microanálises e análises de lantanídeos.

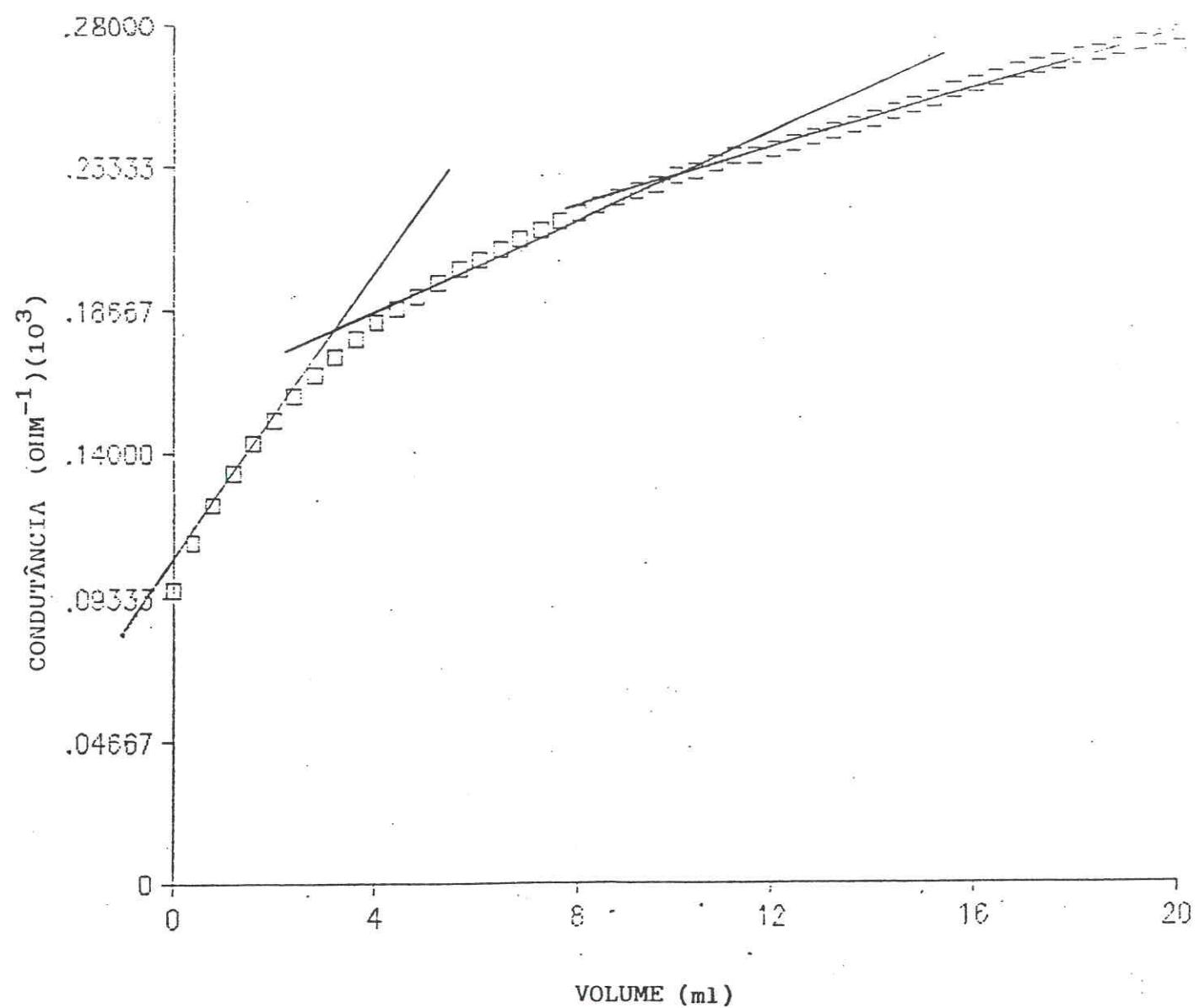
GRÁFICO 4.2 Curva de Titulação $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 6H₂O x Ligante

GRÁFICO 4.3 Curva de Titulação $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ x Ligante

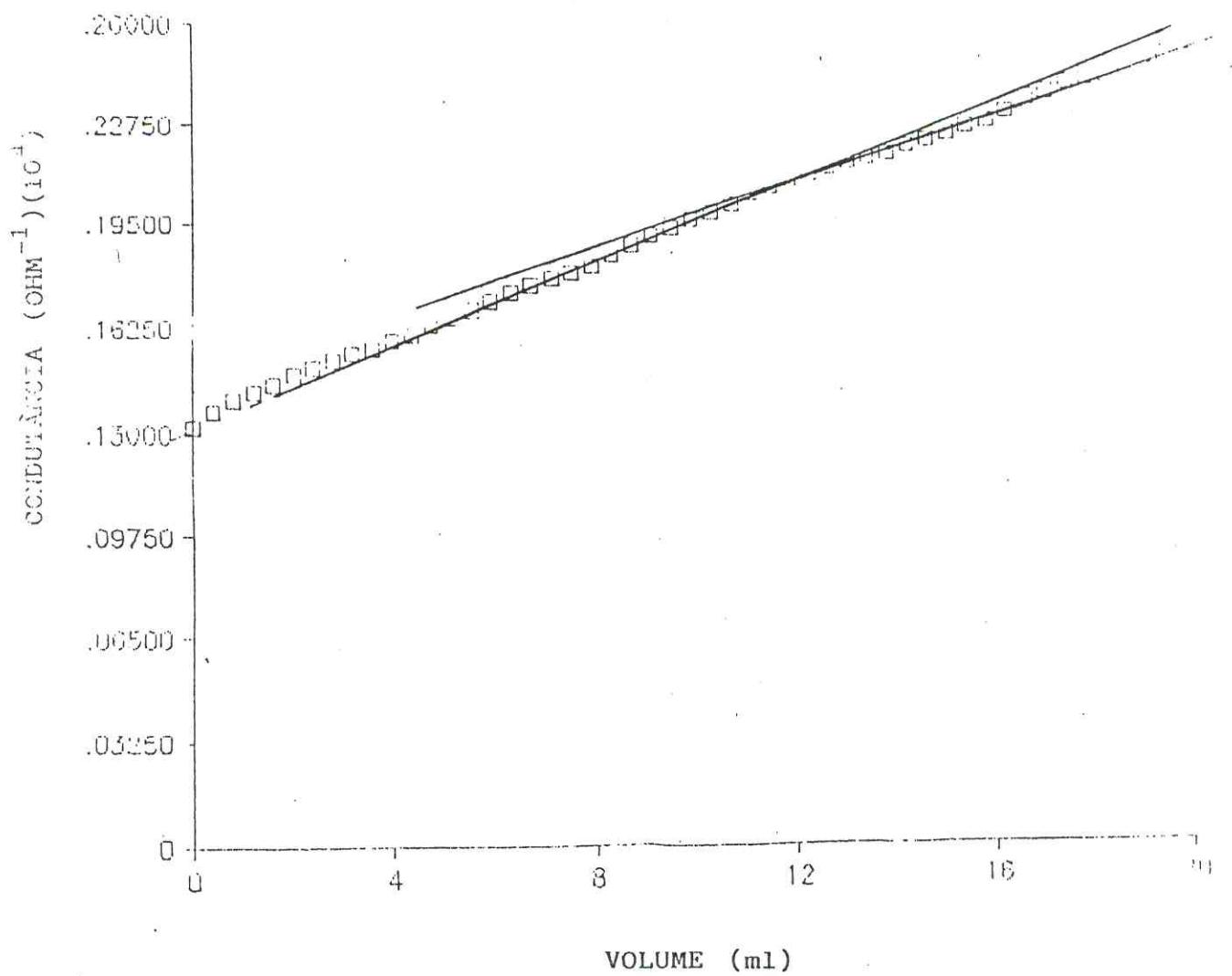


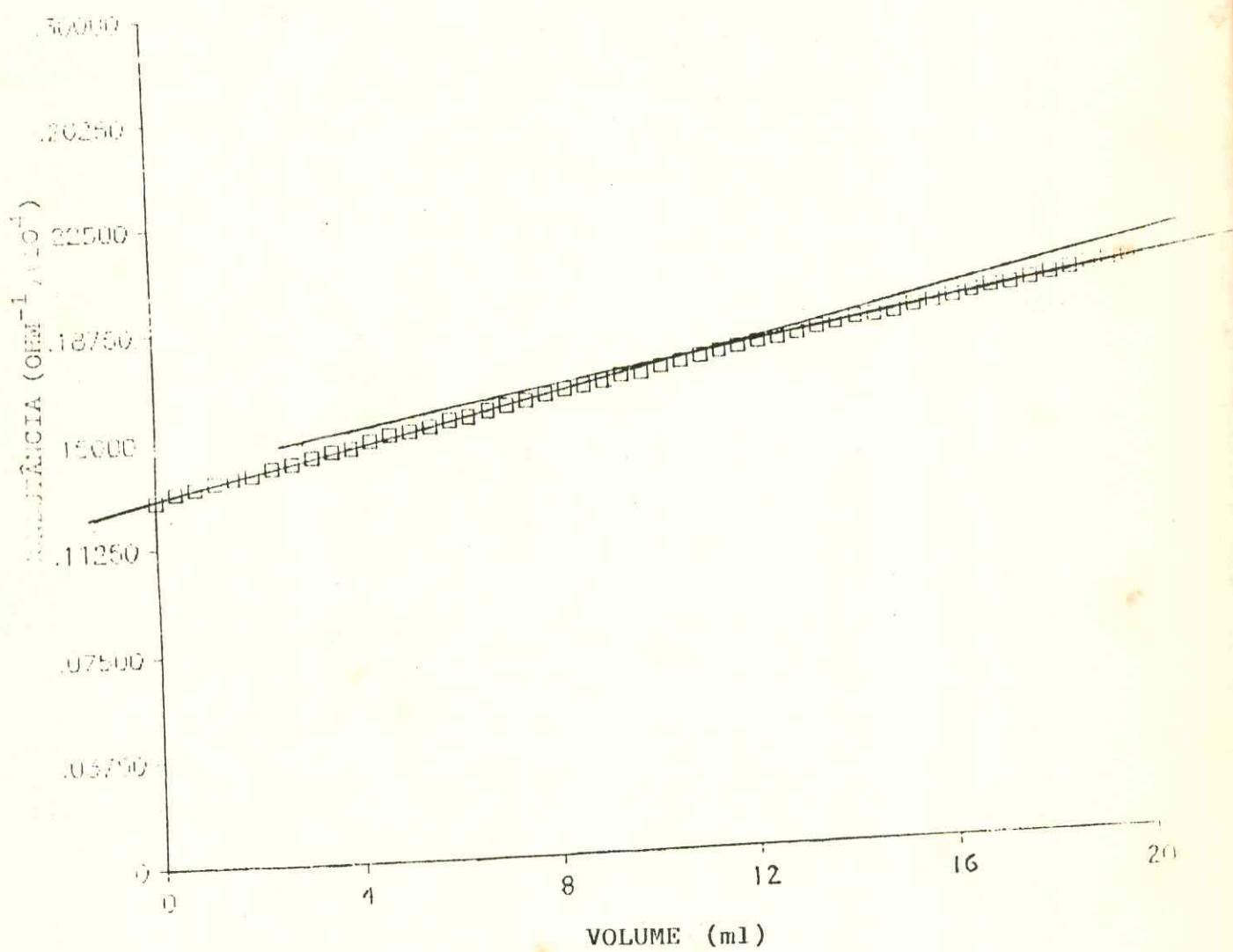
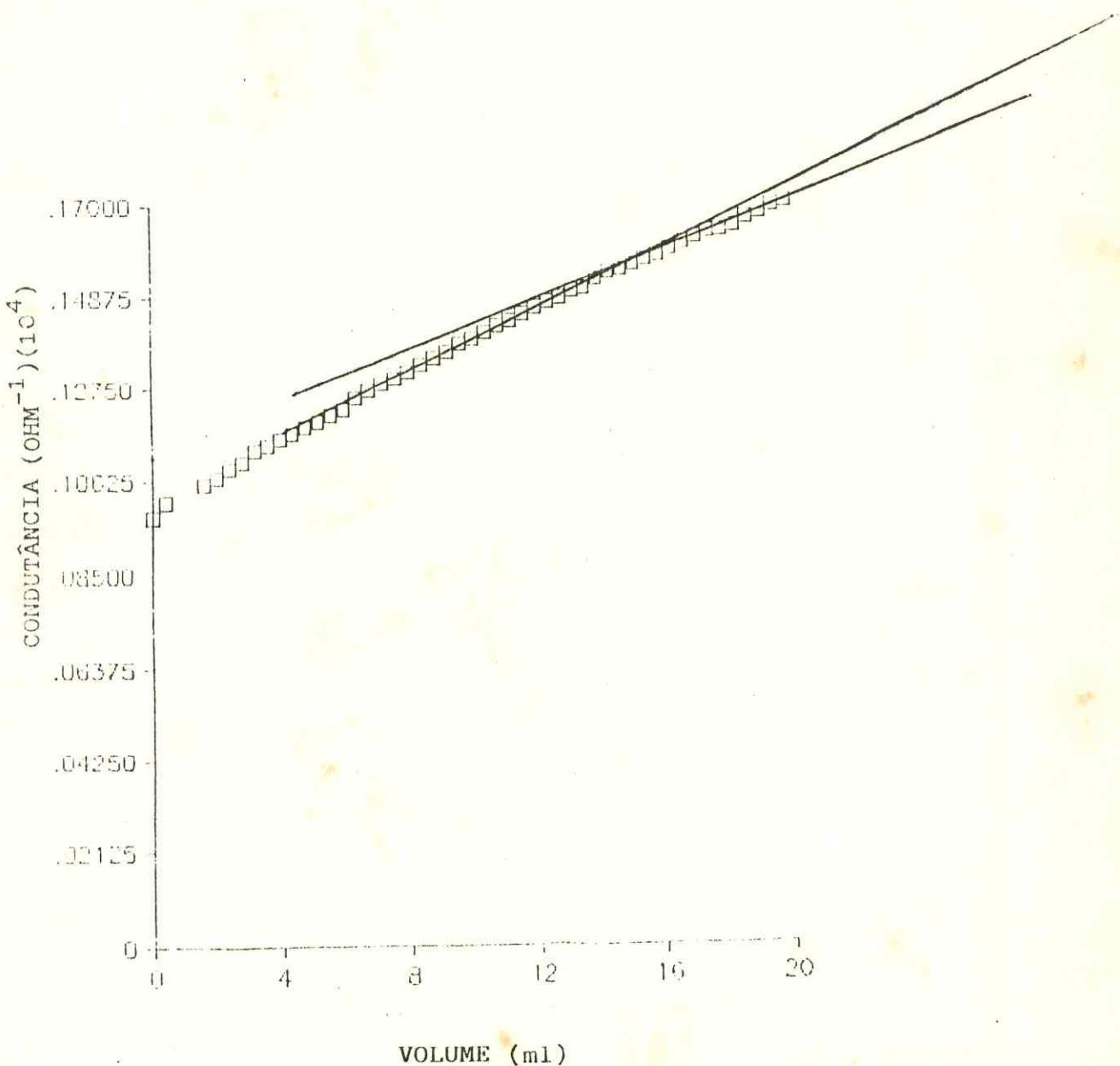
GRÁFICO 4.4 Curva de Titulação $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ x Ligante

GRÁFICO 4.5 Curva de Titulação $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ x Ligante

4.6 Estudos Espectrais na Região do Infravermelho e Raman.

4.6.1 Introdução

O estudo da espectroscopia, em geral, tem sido muito útil na caracterização de compostos químicos, assim como outros métodos de análises.

No campo dos compostos de adição, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho tem-se mostrado bastante útil para se poder verificar se um ligante coordena ao íon metálico assim como também identificar o grupo coordenante. Podemos distinguir a coordenação de um ânion baseado em mudanças de simetria³⁷. Em nosso caso específico, as medidas de absorção do íon nitrato baseado nos dois possíveis tipos de simetria, D_{3h} (nitrato livre) e C_{2v} ou C_s (nitrato coordenado), ajudam a definir a esfera de coordenação dos vários compostos obtidos por análises no infravermelho e Raman. O grupo D_{3h} tem três transições permitidas no infravermelho. (A_2'' , 831cm^{-1} ; E' , 1390cm^{-1} ; E'' , 790cm^{-1}) e uma transição adicional (A' , 1050cm^{-1}) observada somente no espectro Raman¹⁹. A coordenação de um grupo nitrato ao íon metálico faz baixar seu sítio de simetria a C_{2v} , resultando em um aparecimento de seis bandas ativas no infravermelho. (A_1 , 1030cm^{-1} ; B_2 , 810cm^{-1} ; B_1 , $1480-1530\text{cm}^{-1}$; A_1 , 1290cm^{-1} ; A_1 , 740cm^{-1} ; B_1 , 713cm^{-1})³⁷.

Investigando os espectros de absorção dos compostos de adição obtidos e comparando-os com o do ligante, podemos obter uma série de fatos importantes no que se refere à elucidação da coordenação do ligante ao metal, pois, fazendo este estudo comparativo nos espectros na região compreendida entre $4000 - 200\text{cm}^{-1}$, se observa o aparecimento de novas bandas bem como alguns deslocamentos e desdobramentos.

4.6.2 Principais Freqüências do 4,4-Dimetil-2,6-Piperidinadio
na na Região do Infravermelho.

Pesquisas feitas na literatura citam apenas um trabalho⁴ que mostra uma análise vibracional do 4,4-dimetil-2,6-piperidionadiona em clorofórmio deuterado e em acetonitrila que nos foi útil pelas suas informações adicionais. Nossos experimentos espectroscópicos que têm interesse comparativo, ligante versus composto de adição, foram obtidos em nujol e KBr.

As freqüências de interesse para estudo do ligante ocorrem a $3220\text{-}3070\text{cm}^{-1}$ (ν_{NH}) e a $1690\text{-}1660\text{cm}^{-1}$ (ν_{CO}) que muito foram úteis na determinação de qual o sítio de coordenação envolvido. Outra importante banda é o ν_{CN} a 1483cm^{-1} .

4.6.3 Estudo Comparativo Entre as Principais Freqüências Encontradas nos Compostos de Adição.

A tabela 4.12 mostra as principais freqüências observadas no ligante e nos compostos de adição.

TABELA 4.12 Principais freqüências Observadas na Região do Infravermelho.

$$\nu_{\text{NO}_3^-}(\text{cm}^{-1})$$

TABELA 4.12 PRINCIPAIS FREQUÊNCIAS OBSERVADAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO, EM cm^{-1}

COMPOSTOS	ν_{NH}	ν_{CO}	ν_{CN}	ν_3	ν_{NO_3}	ν_5	ν_6
$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2$	3220, 3100	1720, 1696, 1680	1483	-	-	-	-
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{L8H}_2\text{O}$	3220, 3080	1720, 1672	1497	738	710	810	
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{L6H}_2\text{O}$	3220, 3090	1720, 1698, 1689	1497	725	710	807	
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{L4H}_2\text{O}$	3220, 3090	1718, 1670	1499	732	715	810	
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L4H}_2\text{O}$	3220, 3070	1720, 1688	1496	732	715	810	
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L H}_2\text{O}$	3210, 3090	1720, 1676	1498	730	710	805	
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L3H}_2\text{O}$	3220, 3080	1718, 1674	1499	732	710	805	
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{L8H}_2\text{O}$	3180, 3095	1725, 1690	1496	736	710	810	
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{L3H}_2\text{O}$	3220, 3090	1698, 1668	1497	740	710	805	
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{L2H}_2\text{O}$	3200, 3090	1728, 1696	1496	743	715	805	

Com os dados referentes à tabela 4.12, podemos observar um nítido deslocamento da freqüência do estiramento de basicamente um grupo CO para regiões de menor energia além do desdobramento de três para dois picos com respeito ao ligante livre.

Do mesmo modo, podemos observar um outro pequeno deslocamento de freqüência ν_{NH} para valores de menor energia (de 05 a 30cm^{-1}), conduzindo-nos a supor, a princípio, que a interação ligante com o íon metálico ocorre no grupo $O = C - N$. Podemos também observar, nos espectros, deslocamentos da freqüência do estiramento ν_{CN} (1483cm^{-1} no ligante livre) a valores de maior energia (de 13 a 16cm^{-1}), nos compostos.

Sharma¹², caracterizando complexos de piperidinadionas com Cr^{+3} , verificou que seus complexos mostraram bandas largas na região compreendida entre $3200-3100\text{cm}^{-1}$ e as atribuíram a uma interação do metal com o ligante através do átomo de nitrogênio. O grupamento $C = O$ da imida dos ligantes livres aparece na região 1750cm^{-1} , enquanto que nos complexos o $\nu_{C=O}$ ocorre na região compreendida entre $1660-1680\text{cm}^{-1}$ embora, segundo Sharma, o grupo $C = O$ nas imidas não participe na coordenação o deslocamento do $\nu_{C=O}$ para freqüências mais baixas é atribuído ao efeito de massa do íon metálico pesado ligado ao nitrogênio como também a um possível enfraquecimento da ligação $C = O$. Ele ainda verificou a freqüência ν_{CN} no espectro da imida, que foi observada em 1470cm^{-1} e passou para 1480cm^{-1} no espectro do complexo.

Perron e Beauchamp¹⁴ estudaram a interação do $C_5H_7NO_2$ com o íon Ag^+ e verificaram que uma parte dos átomos de prata estão linearmente coordenados aos átomos de nitrogênio, enquanto que a outra parte está circundada pelos oxigênios da carbonila.

Huot e colaboradores¹³ verificaram comportamento idêntico ao mostrar que $C_4H_4NO_2$ se liga linearmente ao íon prata(I) através do átomo de nitrogênio, contudo, os átomos de oxigênio se encontram fracamente ligados a este íon.

Como se pode observar, existem trabalhos com medidas que mostram uma interação com o metal de transição do bloco-d através do átomo de nitrogênio sem, contudo, descartar a possibilidade da interação através do átomo de oxigênio.

No que se refere a compostos de adição envolvendo o 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona com metal de transição do bloco "f" temos o trabalho de Silva e Souza⁶ em que o ligante em questão se encontra ligado ao Ln ($Ln = La, Pr, Eu, Gd$ e Dy) através do átomo de oxigênio ou mesmo através dos dois oxigênios das carbonilas conforme os autores, pois a freqüência de estiramento deste grupo (CO) deslocou-se para regiões de mais baixa energia ($\sim 25\text{cm}^{-1}$) enquanto que as bandas de ClO_4^- que são ativas no infravermelho, 1110 e 625cm^{-1} foram também observadas nos espectros dos complexos evidenciando que este ânion manteve a simetria tetraédrica (T_d) e consequentemente não se encontra na esfera de coordenação dos íons lantanídeos, no estado sólido fato este que foi confirmado através de medidas de condutância eletrolítica molar em acetona nitrila que revelam um comportamento de eletrólito $1 : 3$.

As fórmulas gerais se encontram na tabela 2.5. Algumas considerações, entretanto, são feitas para se que possa ter uma ideia sobre o tipo de coordenação que é verificado nos compostos de adição ora obtidos através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

1º) É evidente que, analisando a tabela 4.12, pode-se concluir que a interação metal com o ligante se dá através do grupo $O = C - N$, pois ocorreram deslocamentos nas freqüências ν_{CO} e ν_{NH} sem, contudo, esquecer que também hou-

ve deslocamento na freqüência ν_{CN} para regiões de maior energia, comparado com o ligante livre.

2º) É importante também verificar que seis dos nove compostos de adição não modificam o valor da freqüência atribuída a ν_{NH} a 3220cm^{-1} .

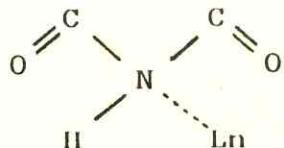
3º) Analisando o grupo CO podemos observar que nos compostos de adição um pico permanece praticamente fixo em 1720cm^{-1} , que é também observado no ligante livre, enquanto que os demais picos deste grupo deslocam-se para regiões de menor energia, levando a crer que o Ln(III) coordena com o oxigênio de apenas um grupo CO, sendo portanto monodente do.

4º) Analisando mais uma vez a tabela 4.12, podemos observar o aparecimento das bandas, ν_3 , ν_5 e ν_6 nos compostos de adição que indicam a presença do íon nitrato coordenado ao Ln(III) .

5º) Sabe-se da literatura^{39,40,41} que a freqüência do ν_{OH} livre ocorre a 3700cm^{-1} porém o que se observa nos compostos de adição é o aparecimento de uma banda larga a 3400cm^{-1} indicando uma grande variação para uma região de menor energia evidenciando a presença de água porém, coordenada. Do mesmo modo, o aparecimento de uma banda, nos compostos de adição, a 2300cm^{-1} a qual não foi observada no ligante livre vem a comprovar a existência de água coordenada segundo Fujita e colaboradores⁴².

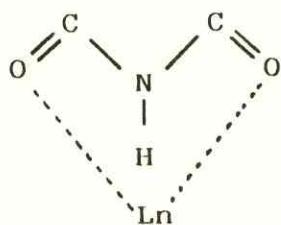
Temos quatro possíveis modos de coordenação do ligante com o Ln(III) que iremos analisar comparando os valores dos estiramentos encontrados no ligante livre com aqueles encontrados nos compostos de adição obtidos que se encontram na tabela 4.12.

1º) Coordenação através do átomo de nitrogênio



Este modo de coordenação pode ser descartado uma vez que embora haja uma diminuição no ν_{NH} (05 a 30cm^{-1}) esta deveria ser da ordem de 40cm^{-1} para os complexos de lantanídeos(III)³⁷, por outro lado não se observa diminuição no ν_{CN} , e sim aumento, nem tão pouco aumento no ν_{CO} , e sim diminuição desta freqüência para regiões de menor energia.

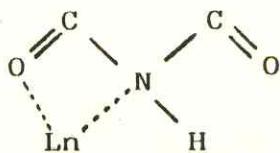
2º) Coordenação através dos dois átomos de oxigênia das carbonilas



Neste caso, deveríamos observar uma variação equivalente para valores de menor energia nos picos de absorção dos grupos CO, contudo o que se observa é que praticamente o deslocamento do grupo CO a dois picos levou a alteração de somente um deles sem se falar que este tipo de coordenação (bidentada) eleva em muito o número de coordenação do Ln(III).

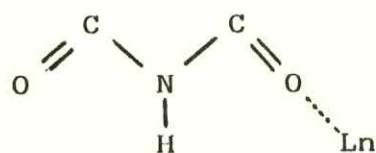
Também deveríamos esperar um deslocamento para regiões de maior energia na freqüência ν_{NH} , e na realidade o que observamos para os compostos é um leve deslocamento para regiões de menor energia devido a estes fatos, também afastamos esta possibilidade para os nossos compostos.

3º) Coordenação através dos átomos de nitrogênio e oxigênio



Este modo de coordenação apesar de revelar uma concordância com as variações encontradas no ν_{CO} e ν_{NH} não é coerente com o aumento verificado no ν_{CN} uma vez que se espera uma diminuição no mesmo. Pelo mesmo motivo do ítem anterior, esta forma bidentada não se torna compatível.

4º) Coordenação através de um dos átomos de oxigênio da carbonila.



Este modo de coordenação é mais coerente com os resultados obtidos visto que é observado que o ν_{CO} de uma das carbonilas se mantém fixo enquanto o outro sofre deslocamento para região de menor energia, ocorre um aumento de ν_{CN} como esperado e resulta em um número de coordenação compatível ao $Ln(III)$. A diminuição no ν_{NH} observada ocorre somente em um dos picos enquanto que o outro na maioria dos compostos de adição se mantém inalterado, porém pode ser justificada se considerarmos a existência de pontes de hidrogênio entre o ânion nitrato e o próton do grupo NH^{37} .

Se levarmos em consideração que haverá sempre três íons nitratos por composto de adição coordenado ao íon lantanídeo(III) e a coordenação de algumas moléculas d'água, poderemos concluir que a coordenação entre o ligante e o íon lantanídeo seja mesmo através do oxigênio da carbonila, de forma monodentada, caso contrário, aumentaria em muito o número de coordenação do íon lantanídeo(III) visto que, por dados da

literatura^{15,38}, podemos verificar que o número máximo de coordenação em geral para o $\text{Ln}(\text{III})$ é 12.

Os espectros obtidos se encontram nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4.

% TRANSMITÂNCIA

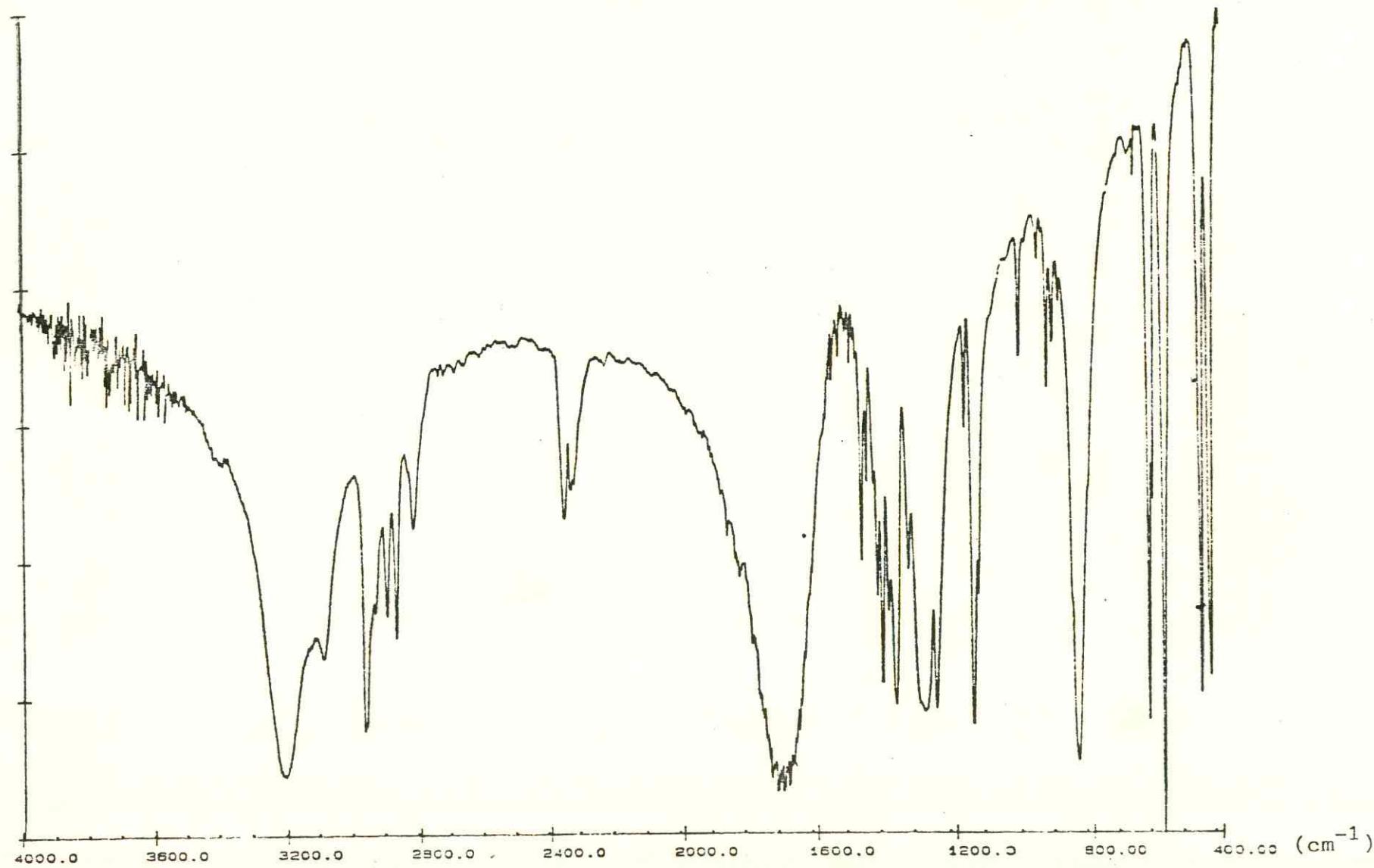


FIGURA 4.1 Espectro de Absorção na Região do IV do 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona

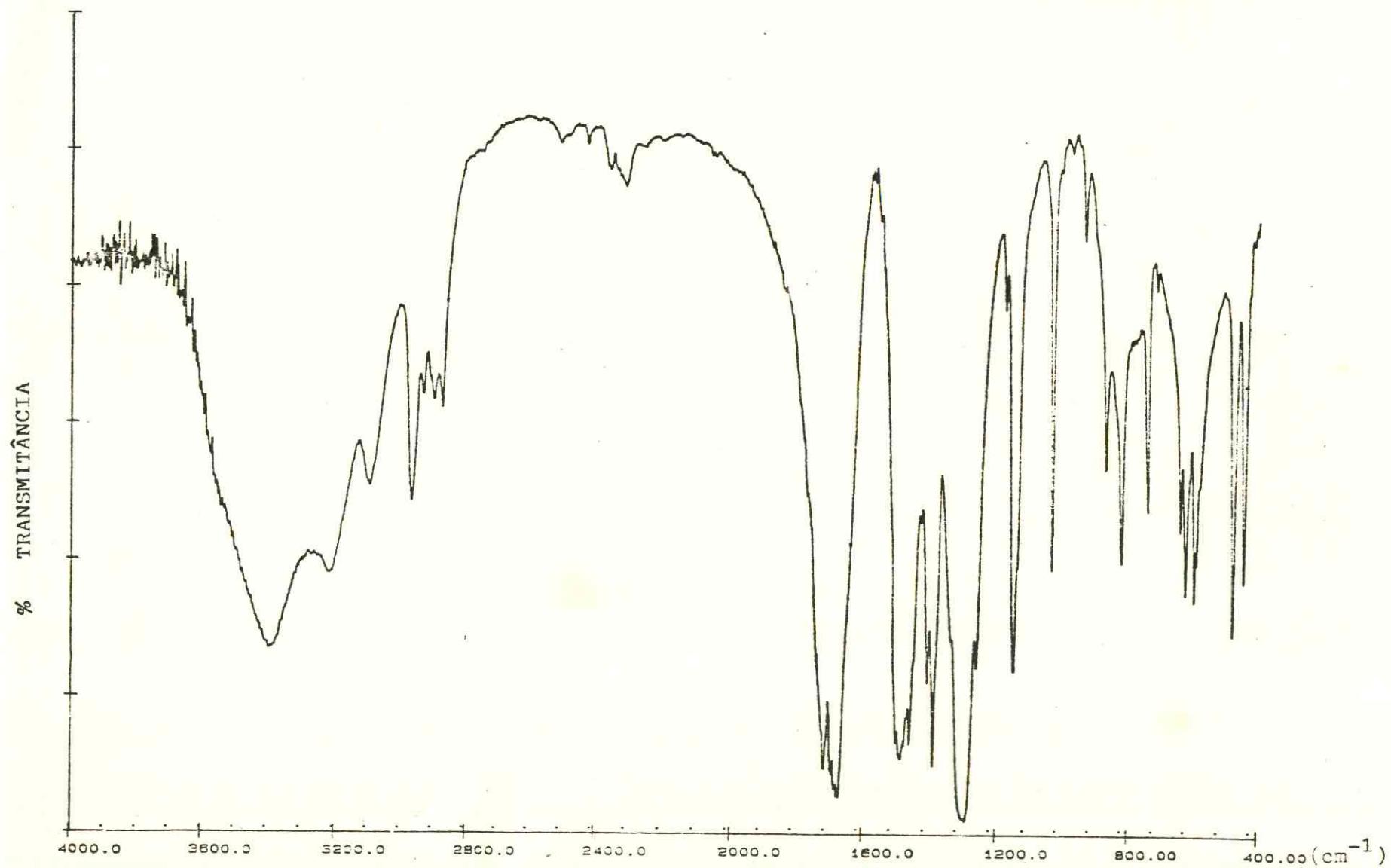


FIGURA 4.2 Espectro de Absorção na Região do IV do $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{L} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

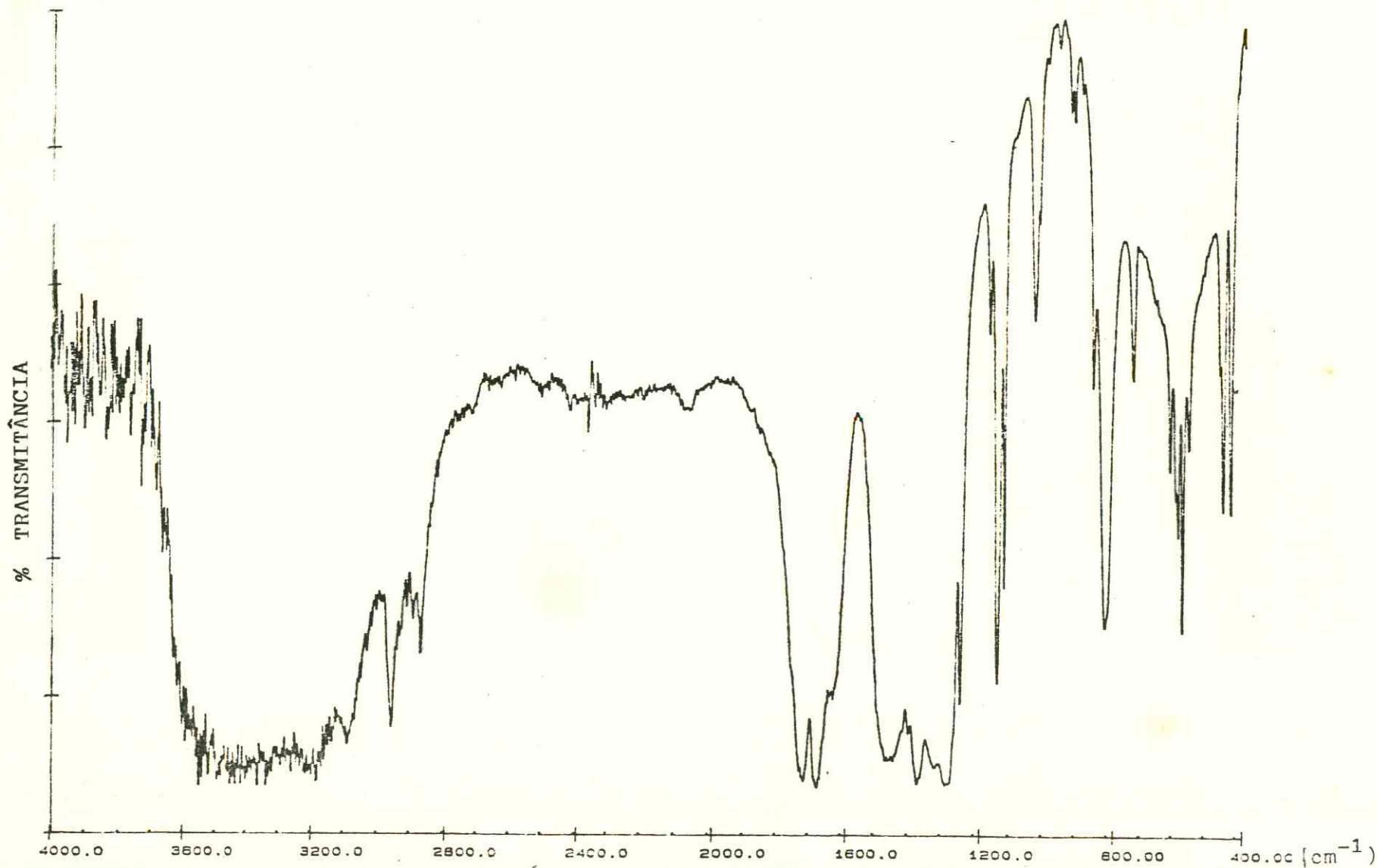


FIGURA 4.3 Espectro de Absorção na Região do IV do $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

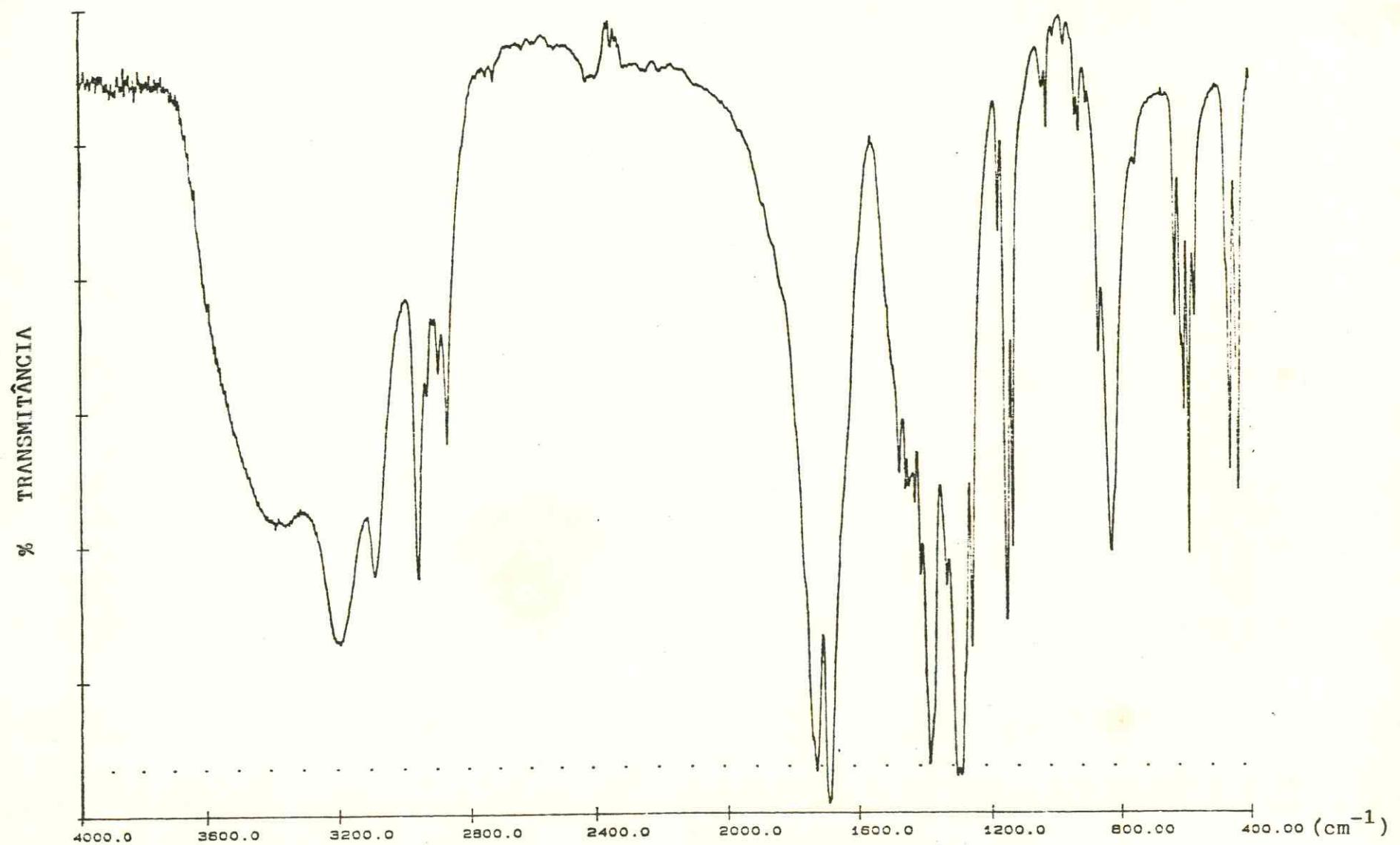


FIGURA 4.4 Espectro de Absorção na Região do IV do $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.6.4 Análise na Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos e analisados a partir da TABELA 4.13 e dos espectros obtidos encontrados nas figuras 4.5 e 4.6 nos fornecem dados importantes quanto à verificação da coordenação ou da não coordenação do grupo nitrato. A princípio, analisando os espectros, podemos observar que na região compreendida entre $1550\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ ocorre uma grande alteração no espectro do composto de adição, se compararmos com o do ligante, o que nos leva a concluir que existem bandas coincidentes, uma vez que o aparecimento de bandas na região compreendida entre $1290\text{-}1250\text{cm}^{-1}$ (ν_4) e $1531\text{-}1481\text{cm}^{-1}$ (ν_1), de acordo com a literatura, revelam a existência do grupo nitrato coordenado²⁴. Uma banda na região compreendida entre $1034\text{-}970\text{cm}^{-1}$ (ν_2) e uma outra na região compreendida entre $739\text{-}713\text{cm}^{-1}$ (ν_3) confirmaram a presença do grupo nitrato coordenado.

As bandas ν_3 , ν_5 e ν_6 no infravermelho demonstraram ser o grupo nitrato monodentado enquanto as bandas ν_1 , ν_2 e ν_3 no Raman também confirmam este fato³⁰.

TABELA 4.13 Algumas Freqüências Observadas no Espectro Raman
do Composto de Adição $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

COMPOSTO	$\nu_1 (\text{cm}^{-1})$	$\nu_2 (\text{cm}^{-1})$	$\nu_3 (\text{cm}^{-1})$	$\nu_4 (\text{cm}^{-1})$
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1531-1481	1026	734	1290-1250

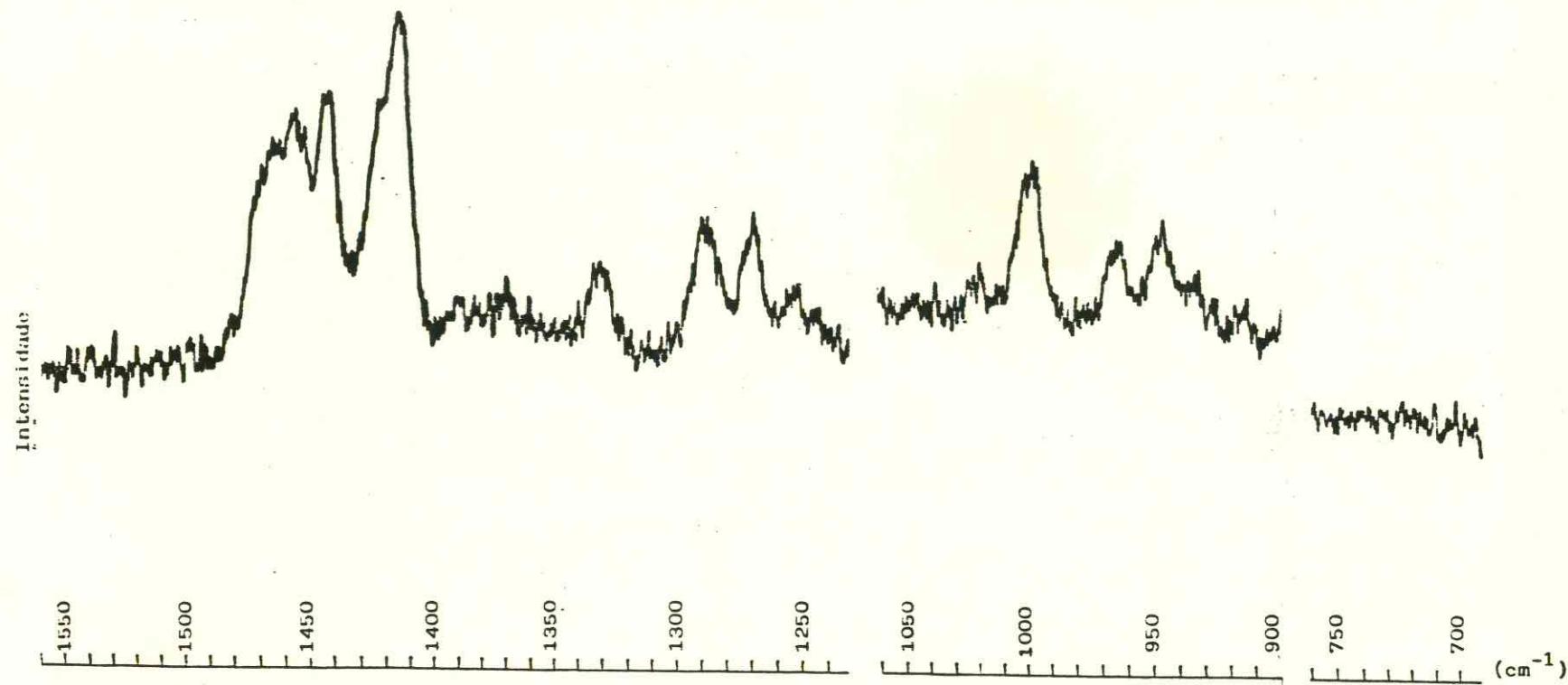
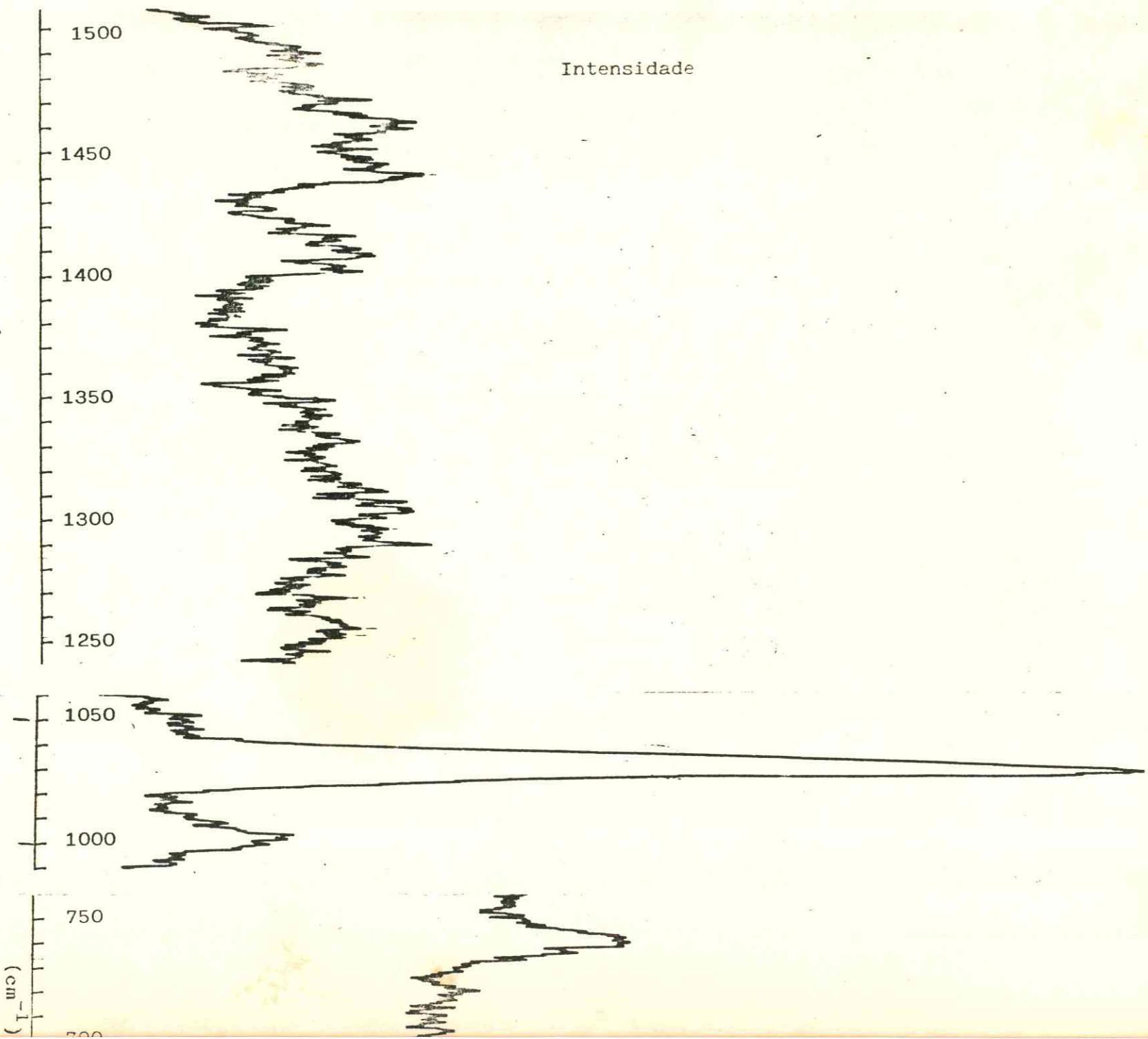


Figura 4.5 Espectro Raman do Composto 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona

Figura 4.6 Espectro Raman do Composto $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{LaH}_2\text{O}$



4.7 Espectros de RMN(^1H)

Os espectros de RMN(^1H) foram obtidos com a finalidade de comprovar a formação dos compostos de adição entre o 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona e o nitrato hidratado de $\text{Ln}(\text{III})$ como também o sítio de interação do ligante com o íon $\text{Ln}(\text{III})$.

O espectro do 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona é bem simples pois comprehende apenas três singletes³ que correspondem ao próton do grupo NH, aos protões dos grupos metilênicos e um último que corresponde aos protões dos grupos metilas.

O espectro obtido do ligante apresentou um singlete a 0,97ppm que corresponde aos seis protões dos grupos metilas, um segundo a 2,34ppm que corresponde aos quatro protões dos grupos metilênicos e um último a 3,32ppm que corresponde ao próton do grupo NH. Após exame comparativo dos espectros do ligante livre e dos compostos de adição envolvendo o La(III) e o Nd(III) mostrado nas figuras 4.7 a 4.9, podemos afirmar que:

- a) O pico de absorção dos protões dos grupos metílicos sofreu um deslocamento químico de desproteção ($\Delta = 0,03 - 0,07\text{ppm}$)
- b) O pico de absorção dos protões dos grupos metilênicos sofreu deslocamento químico de desproteção ($\Delta = 0,05 - 0,06\text{ppm}$)
- c) O pico de absorção do próton do grupo NH do Nd(III) sofreu deslocamento químico de proteção ($\Delta = 0,02\text{ppm}$) enquanto que o próton do grupo NH do La(III) sofreu deslocamento químico de desproteção ($\Delta = 0,08\text{ppm}$)

Pelos resultados observados através dos espectros de absorção na região do infravermelho foi sugerido que a in-

teração do Ln(III) com o ligante ocorre via oxigénio de uma das carbonilas, do mesmo modo, através dos resultados obtidos a partir do RMN(¹H) podemos assegurar que houve a formação dos compostos de adição e sugerir o sítio de interação do ligante com o Ln(III).

A ocorrência da formação dos compostos de adição e o sítio de coordenação pode ser comprovada pelo fato de sabermos da literatura que quanto mais alta é a blindagem dos átomos de hidrogênio mais alto se tornará o campo⁴³, logo, admitindo-se uma coordenação através do átomo de oxigénio do grupo carbonila teremos que aceitar o fato do deslocamento do pico de absorção dos prótons dos CH₂ e CH₃ para uma região de campo mais baixo pois estaremos diminuindo a blindagem nos átomos de hidrogênio próximos ao grupo carbonila, fato este que é observado nos espectros já citados.

Figura 4.7 Espectro do RMN(^1H) do 4,4-Dimetil-2,6-Piperidinodiona



Figura 4.8 Espectro do RMN(^1H) do $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{L8H}_2\text{O}$

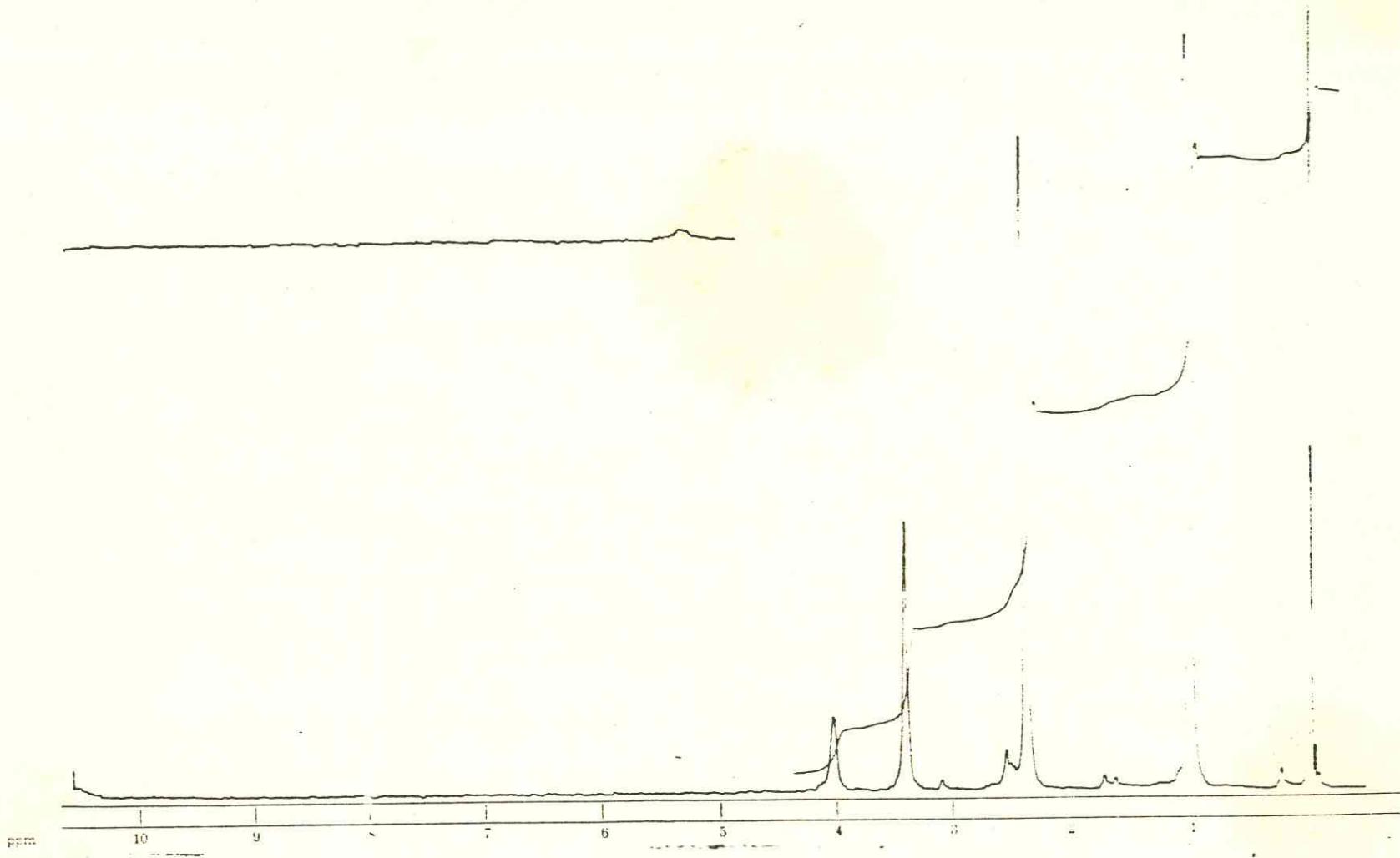
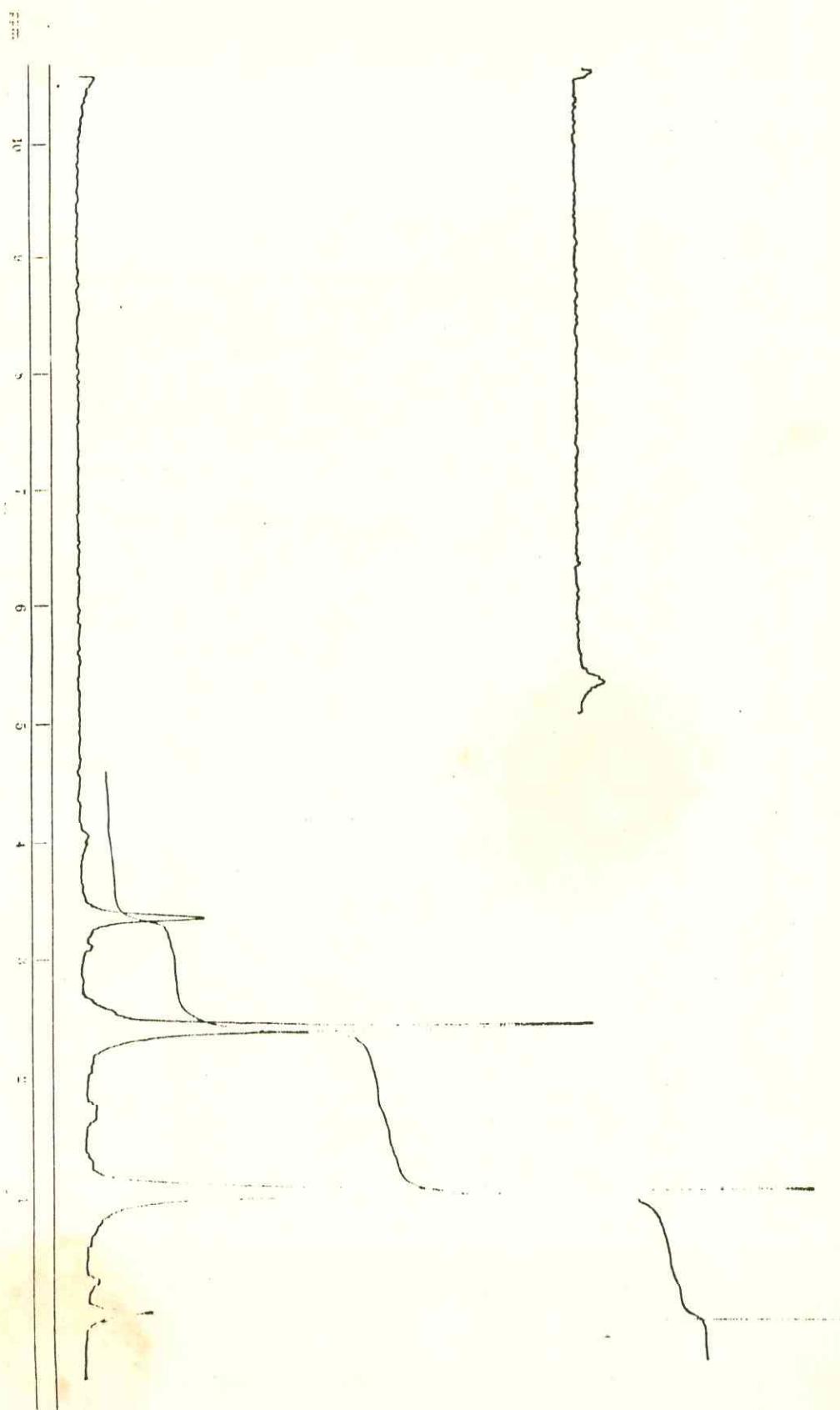


Figura 4.9 Espectro do RMN(^1H) do $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L4H}_2\text{O}$



4.8 Espectro de Absorção Eletrônica do $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L4H}_2\text{O}$

4.8.1 Considerações Gerais

os íons Sc^{+3} , Y^{+3} , La^{+3} , Lu^{+3} e Ac^{+3} não apresentam bandas de absorção na faixa de comprimento de onda compreendida entre $2000-10000\text{\AA}$, como é esperado já que apresentam níveis e subníveis totalmente preenchidos, além da completa ausência de elétrons desemparelhados. Todos os outros Ln^{+3} tem bandas de absorção características nesta região. Os íons Ce^{+3} , Eu^{+3} , Gd^{+3} e Tb^{+3} absorvem inteiramente na região do ultravioleta, logo são incolores³⁸. O Yb^{+3} absorve na região do infravermelho próximo e também é incolor. O restante dos íons, absorvem significantemente na região do visível e são coloridos³⁸.

Os espectros de absorção dos íons $\text{Ln}(\text{III})$ são constituídos por grupos de linhas estreitas e fracas quando a simetria se mostra bem definida com posições praticamente constantes e apresentam pequenos deslocamentos nos comprimentos de onda sendo as bandas de pouca intensidade^{44,45}.

No que se refere a cor que caracteriza os compostos de adição dos lantanídeos(III), ela não se altera intensamente pelas alterações do meio pois a coloração depende do tipo do íon $\text{Ln}(\text{III})$ envolvido⁴⁶.

As bandas apresentadas pelos íons Ln^{+3} são fracas e estreitas quando comparadas com as bandas de absorção dos compostos de configuração d^n uma vez que o octeto $5s^25p^6$ escuda efetivamente os elétrons $4f^n$. As intensidades destas bandas são fracas pois decorrem dentro da configuração $4f^n$, as quais são proibidas pela regra de seleção de LaPorte⁴⁷. Desta forma, os elétrons $4f^n$ interagem mais fracamente com o campo cristalino.

no, quando comparamos aos elétrons d^n que apresentam desdobramento da ordem de $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ enquanto que os elétrons f^n apresentam desdobramentos da ordem de apenas 100cm^{-1} .

A tabela 4.14 mostra os comprimentos de onde das bandas de absorção dos íons Ln^{+3} assim como também os estados espectroscópicos e o número de elétrons desemparelhados.

TABELA 4.14 Bandas de Absorção eletrônica dos íons Lantanídeos Tripositivos.³⁸

Ln^{+3}	Elétrons Desemparelhados	Estado Fundamental	Principais Bandas de Absorção (\AA)
La^{+3}	0($4f^0$)	1S_0	
Ce^{+3}	1($4f^1$)	$^2F_{5/2}$	2105, 2220, 2380, 2520
Pr^{+3}	2($4f^2$)	3H_4	4445, 4690, 4822, 5885
Nd^{+3}	3($4f^3$)	$^4I_{9/2}$	3540, 5218, 5745, 7395, 7420, 7975, 8030, 8680
Pm^{+3}	4($4f^4$)	5I_4	5485, 5680, 7025, 7355
Sm^{+3}	5($5f^5$)	$^6H_{5/2}$	3625, 3745, 4020
Eu^{+3}	6($6f^6$)	7F_0	3755, 3941
Gd^{+3}	7($7f^7$)	$^8S_{7/2}$	2719, 2733, 2754, 2756
Lu^{+3}	0($4f^{14}$)	1S_0	
Yb^{+3}	1($4f^{13}$)	$^2F_{7/2}$	9750
Tm^{+3}	2($4f^{12}$)	3H_6	3600, 6825, 7800
Er^{+3}	3($4f^{11}$)	$^4I_{15/2}$	3642, 3792, 4870, 5228, 6525
Ho^{+3}	4($4f^{10}$)	5I_8	2870, 3611, 4161, 4508, 5370 6410
Dy^{+3}	5($4f^9$)	$^6H_{15/2}$	3504, 3650, 9100
Tb^{+3}	6($4f^8$)	7F_6	2844, 3503, 3677, 4872

Dois tipos de transições importantes observados nos espectros de absorção em cristais ou em solução, são:

- a) Dipolo elétrico (DE),
- b) Dipolo Magnético (DM). De acordo com as regras de LaPorte as transições causadas por dipolo elétrico ($f \rightarrow f$), em compos-

tos com centro de simetria, são proibidas, contudo, são possíveis desde que o ambiente químico remova o centro de simetria⁴⁸. Nos compostos que apresentam centro de simetria podem ocorrer as transições por dipolo magnético que são em geral mais fracas.

Certas bandas de absorção eletrônica de alguns íons Ln(III) (geralmente Nd, Er e Ho) podem sofrer intensificações da ordem de 10 a 100 vezes nas quais variam de acordo com a natureza do ligante^{44,45,49}. Jorgensen e Judd⁵⁰ foram os primeiros a desenvolverem estudos para explicar tais bandas que foram denominadas de "hipersensitivas"; sendo que, os cálculos teóricos no que se referem as intensificações espectrais, foram propostos por Judd⁵¹ e Olfelt⁵² independentemente. As explicações dos fatores associados a tais intensificações foram propostas por alguns autores^{53,54,51,55,56,57} e algumas proposições foram sugeridas como: Inclusão do caráter covalente nas interações metal-ligante, mecanismo de acoplamento dinâmico e mecanismo quadrupolar. A tabela 4.15 mostra as transições hipersensitivas conhecidas, de acordo com os dados da referência 54.

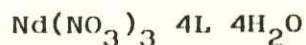
TABELA 4.15 Transições Hipersensitivas em Alguns Íons Ln(III).

Ln^{+3}	Transição	Energia cm^{-1}	$\lambda (\text{nm})$
Pr	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$	22500	444
	$\rightarrow ^1\text{D}_2$	17000	588
Nd	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}, ^3\text{K}_{13/2}$	19200 ^a	521
	$\rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$	17300	578
Sm	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}, ^4\text{D}_{1/2}, ^4\text{F}_{1/2}$	26600	376
	$\rightarrow ^6\text{F}_{1/2}$	6200	1613
Eu	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$	21500	465
Dy	$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2}$	7700	1299
	$\rightarrow ^4\text{G}_{11/2}, ^4\text{I}_{15/2}$	23400	427
Ho	$^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{H}_6$	28000	357
	$\rightarrow ^5\text{G}_6$	22200	450
Er	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$	26500	377
	$\rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	19200	521
Tm	$^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$	12600	794

a - Jørgensen e Judd⁵⁰ não incluem esta banda entre as hipersensitivas⁴⁵ e de acordo com a tabela apresentada por

Sinha⁴⁵ é identificada como $^2G_{9/2}$ ao invés de $^3K_{13/2}$

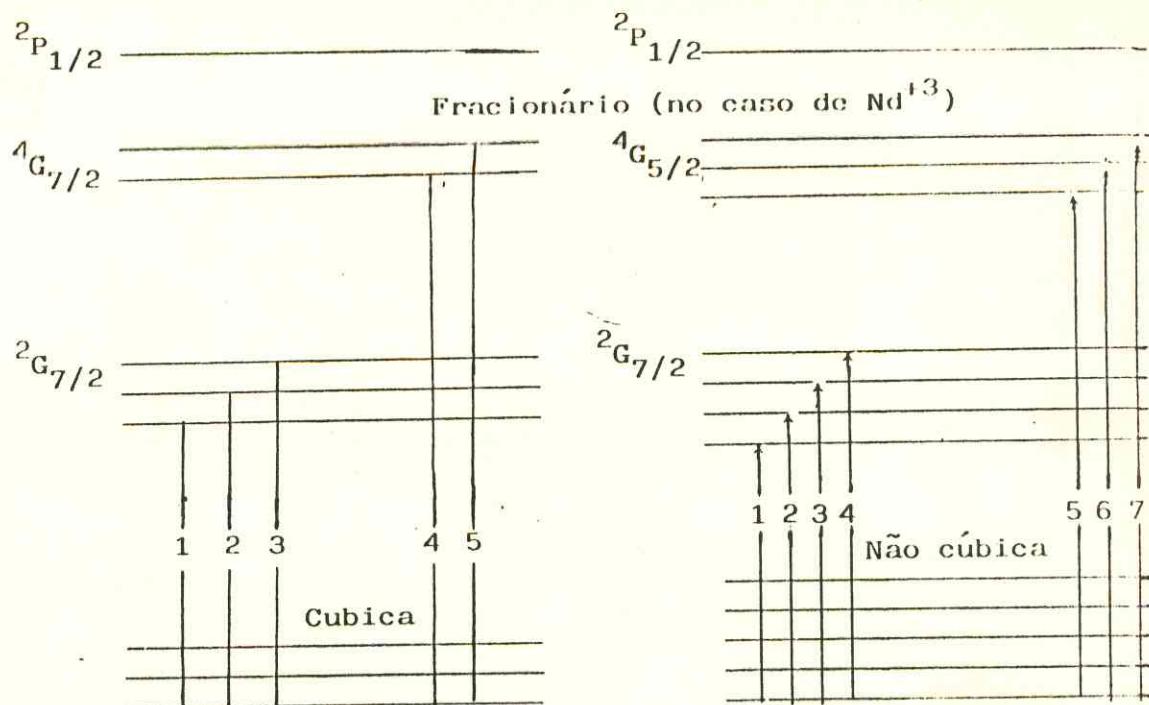
4.8.2 Espectro de Absorção na Região do Visível do Composto



O Nd^{+3} apresenta o nível incompleto, $4f^3$, sendo este responsável pelas propriedades espectroscópicas mais estudadas ou seja, aquelas atribuídas às transições f + f. Deste modo, teremos para o Nd^{+3} o nível $4f^3$ que apresenta, como termo fundamental, o nível 4I_j , onde $S = 3/2$, $L = 6$ e J assume os seguintes valores = $15/2$, $13/2$, $11/2$, $9/2$, totalizando quatro níveis energéticos.

As transições mais importantes são as do nível fundamental $^4I_{9/2}$ para as dos níveis $^2P_{1/2}$, $^2G_{7/2}$ e $^4G_{5/2}$ que são chamadas de transições hipersensitivas. A identificação das transições deste nível de base para o nível $^2P_{1/2}$ é importante porque torna possível determinar exatamente os valores das energias destes níveis fundamentais, pois $^2P_{1/2}$ não pode ser desdobrado. As transições que conduzem aos níveis $^2G_{7/2}$ e $^4G_{5/2}$ geralmente se tornam difíceis de serem distinguidas no espectro, pois pode haver interpenetração dos componentes devido se encontrarem em regiões muito próximas de energia.

Devido a dificuldade de se obter um espectro a temperatura do nitrogênio líquido (77K) foi obtido um espectro apenas a temperatura ambiente. De acordo com os dados da tabela 4.16 obtidos a partir do espectro que se encontra na figura 4.10 e considerando as transições do componente fundamental STARK⁵⁸ na página seguinte, na temperatura do hélio líquido (0,8K e 26atm).



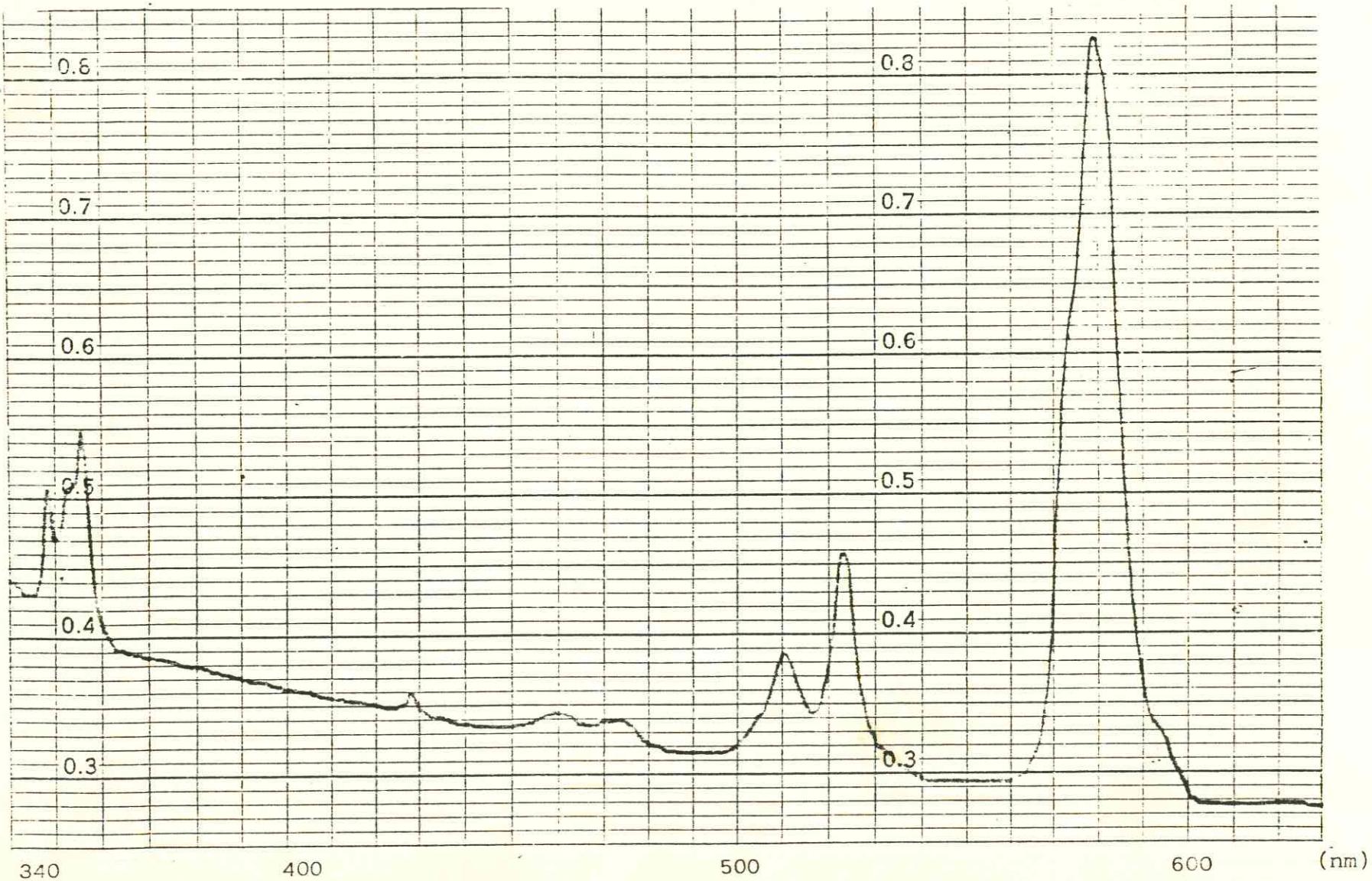
Pode-se sugerir que o composto de adição em questão apresenta simetria não-cúbica por apresentar um número de bandas compatível com este tipo de arranjo^{59,60}.

TABELA 4.16 Transições Observadas no Espectro do Composto de Neodímio na Temperatura Ambiente.

Transição	Posição do Pico		
	cm ⁻¹	nm	
⁴ I _{9/2} + ² G _{7/2}	16733	597,6	0
	16798	595,3	0
	16866	592,9	0
⁴ I _{9/2} + ⁴ G _{5/2}	17191	581,7	0
	17259	579,4	F
	17436	573,5	0
⁴ I _{9/2} + ² P _{1/2}	23353	428,2	f

F = Forte ; O = Ombro ; f = Fraco

Figura 4.10 Espectro do $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em Solução Etanólica na Região do Visível.



4.9. Espectro de Fluorescência

4.9.1 Considerações Gerais

O espectro de fluorescência nos fornece informações valiosas no que diz-respeito ao grupo pontual dos compostos de adição que envolvem os íons terras raras³⁷. Em termos gerais, para se obter uma fluorescência mais intensa, dois processos são utilizados:

- 1º) A adição de um agente na solução, que usualmente é um composto orgânico, o qual transfere a energia por ele absorvida para o íon Ln^{+3} que a seguir emite radiação característica de fluorescência^{61,62,63}.
- 2º) Mudanças no envolvimento do próprio íon metálico⁶⁴.

Embora muitos mecanismos tenham sido propostos para explicar a fluorescência dos íons lantanídeos, o de maior aceitação é o sugerido por Crosby e colaboradores^{62,63} como mostra a figura 4.11. Esta figura, mostra inicialmente a excitação do ligante, absorvendo energia ($S_0 \rightarrow S_1$), a seguir existem duas possibilidades.

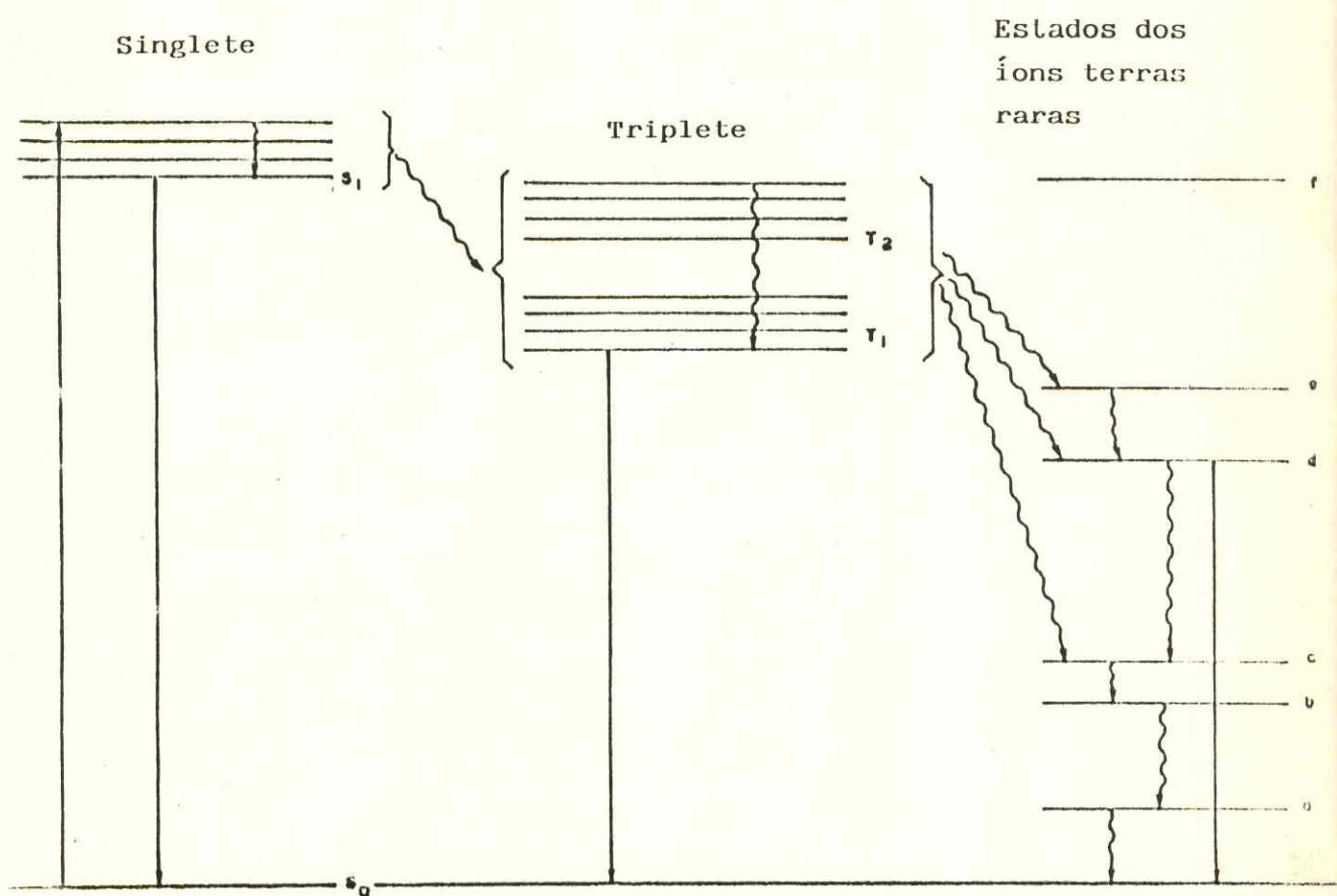
- a) Transferência de energia do estado singlete excitado para o estado singlete fundamental ($S_1 + S_0$) resultando pois, numa emissão radiativa (fluorescência molecular).
- b) Transferência de energia não radiativa do singlete excitado para o sistema triplete, chamado de cruzamento intersistema, ($S_1 \rightsquigarrow T_1, T_2$). Por conversão interna a molécula poderá alcançar o estado triplete de menor energia, T_1 . Agora, se torna possível ocorrer a transição radiativa de spin proibido ($T_1 + S_0$) resultando em fosforescência ou ainda uma transição indireta não radiativa para o nível de energia elevado do íon

($T_1 \rightsquigarrow 4f$) que pode ter condições de emitir radiação. Depois desta excitação indireta por transferência de energia, o íon metálico poderá sofrer uma transição radiativa ao estado fundamental do mesmo (fluorescência) ou por conversão interna sofrer um decaimento via processo não radiativo.

Figura 4.11. Mecanismo Intra-Molecular de Transferência de energia de Terras raras.⁶²

→ Transições Radiativas

\rightsquigarrow Transições não Radiativas



Whan e Crosby⁶³ dividiram os íons Ln(III) em três diferentes classes.

1ª Classe: La(III), Gd(III) e Lu(III) que não exibem fluorescência. As transições dentro do subnível 4f não são possíveis porque as configurações destes íons correspondem, respectivamente, $4f^0$, $4f^7$ e $4f^{14}$, ou seja, no caso do La(III) em que os orbitais f se encontram vazios ou no caso do Lu(III) em que os orbitais estão totalmente preenchidos, nenhuma transição pode se originar desses estados e portanto a transferência de energia do triplete para o íon lantanídeo não pode acontecer. Para o Gd(III), observa-se que o seu primeiro nível excitado encontra-se acima do estado triplete do ligante.

2ª Classe: Sm(III), Eu(III), Tb(III) e Dy(III). Estes íons apresentam configuração $4f^5$ a $4f^9$ e seus complexos mostram uma fluorescência bastante intensa devido seus íons possuírem níveis excitados próximos ao estado triplete do ligante.

3ª Classe: Pr(III), Nd(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) e Y(III). Nestes complexos se verifica uma fraca fluorescência devido a pequena diferença de energia entre o estado singlete e triplete facilitando portanto as transições não radiativas.

Dentre todos os Ln(III), o europio tem merecido maior atenção no estudo da fluorescência em compostos de adição pois são inúmeros os trabalhos que envolvem este íon devido seus espectros serem mais facilmente analisados uma vez que este íon trivalente apresenta valores baixos de J, dos níveis envolvidos na emissão ($^5D_J \rightarrow ^7F_{J'}$, $J = 0, 1, 2; J' = 0, 1, 2, 3, 4$), logo exibem um número pequeno de linhas. As transições que decorrem dos níveis $^5D_J \rightarrow ^7F_{J'}$ para o Eu(III) ($J = 0, 1, 2, 3, 4$; $J' = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) e as transições $^5D_J \rightarrow ^5F_{J'}$ para o Tb(III)

($J = 4,3,2,1,0$; $J' = 0,1,2,3,4,5,6$) em solução aquosa são apresentadas na tabela 4.17 e a partir da mesma podemos verificar que as transições de menor energia observadas no Eu(III) são mais facilmente analisadas que as transições de menor energia observadas no Tb(III).

TABELA 4.17 Níveis de Energia do Eu(III) e Tb(III)¹⁵.

Eu(III) 4f ⁶		Tb(III) 4f ⁸	
Nível	Energia (cm ⁻¹)	Nível	Energia (cm ⁻¹)
⁷ F ₀	0	⁷ F ₆	85
⁷ F ₁	360	⁷ F ₅	2100
⁷ F ₂	1020	⁷ F ₄	3356
⁷ F ₃	1887	⁷ F ₃	4400
⁷ F ₄	2865	⁷ F ₂	5038
⁷ F ₅	3909	⁷ F ₁	5440
⁷ F ₆	4980	⁷ F ₀	5700
⁵ D ₀	17277	⁵ D ₄	20500
⁵ D ₁	17028	⁵ D ₃	26356 (cal.)
⁵ D ₂	21519	⁵ D ₂	28150 (cal.)
⁵ D ₃	24408	⁵ D ₁	30650
⁵ D ₄	27670	⁵ D ₀	31228 (cal.)

Apesar de haver transições diversas envolvendo diferentes níveis, somente 3 tipos importantes são observados no Ln(III) segundo Van Vleck⁶⁵ que estudou as possíveis causas dessas transições relacionando-se com a assimetria e o acoplamento vibrônico, deste modo temos:

Transição de Dipolo Elétrico: (DE)

Obedecem a seguinte regra:

$$\Delta S = 0$$

$$|\Delta L| \leq 6$$

$$|\Delta J| \leq 6 \text{ ou}$$

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

Transição Dipolo Magnético = (DM)

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

Exceto para J e $J' = 0$

Transição de Quadrupolo Elétrico (QE)

$$|\Delta J| \leq 2$$

$$|\Delta S| = 0$$

$$|\Delta L| \leq 2$$

Em compostos que não apresentam centro de simetria é observado que as transições de DE estão presentes com maior intensidade. As transições de DM são bem mais fracas que as de DE e são permitidas em ambientes com centro de simetria. As transições de QE são em geral pouco estudadas pois apresentam ordem de grandeza várias vezes inferior às de DE.

4.9.2 Espectro de Fluorescência do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

O espetro do composto de adição $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi obtida a temperatura do nitrogênio líquido (77K) na faixa de 570-700nm com o objetivo de se obter informações úteis para se estabelecer uma possível simetria do composto de adição em estudo o qual se encontra na figura 4.12.

Através de comparações feitas com os tipos de transições correlacionadas com os comprimentos de onda do espectro de emissão do Eu(III) que se encontra na tabela 4.18, foi elaborada a tabela 4.19 na qual se encontram os resultados obtidos a partir do espectro do composto de adição do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A figura 4.13 representa as transições presentes na tabela 4.18.

Figura 4.12 Espectro de Emissão do Composto $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L3H}_2\text{O}$ a 77K.

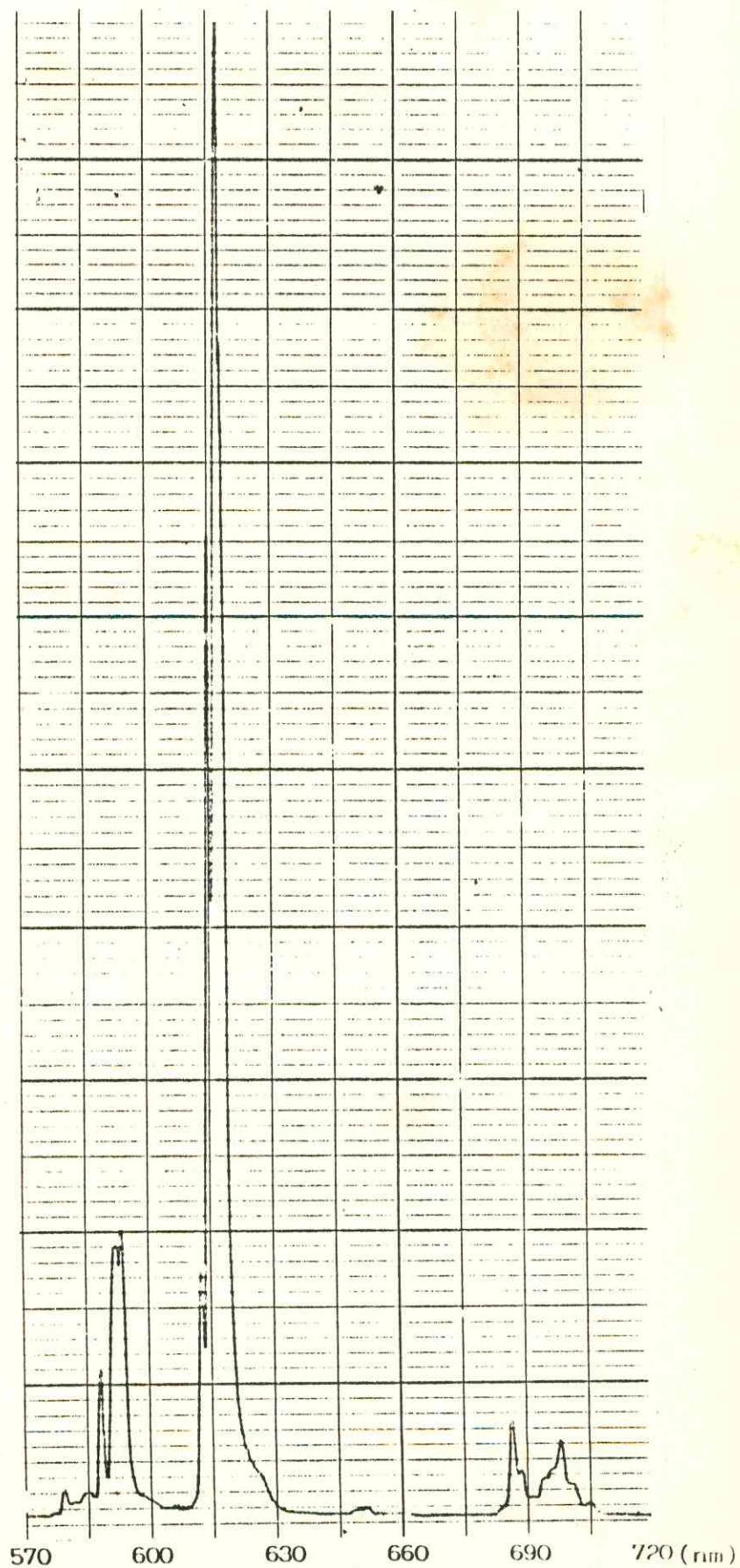


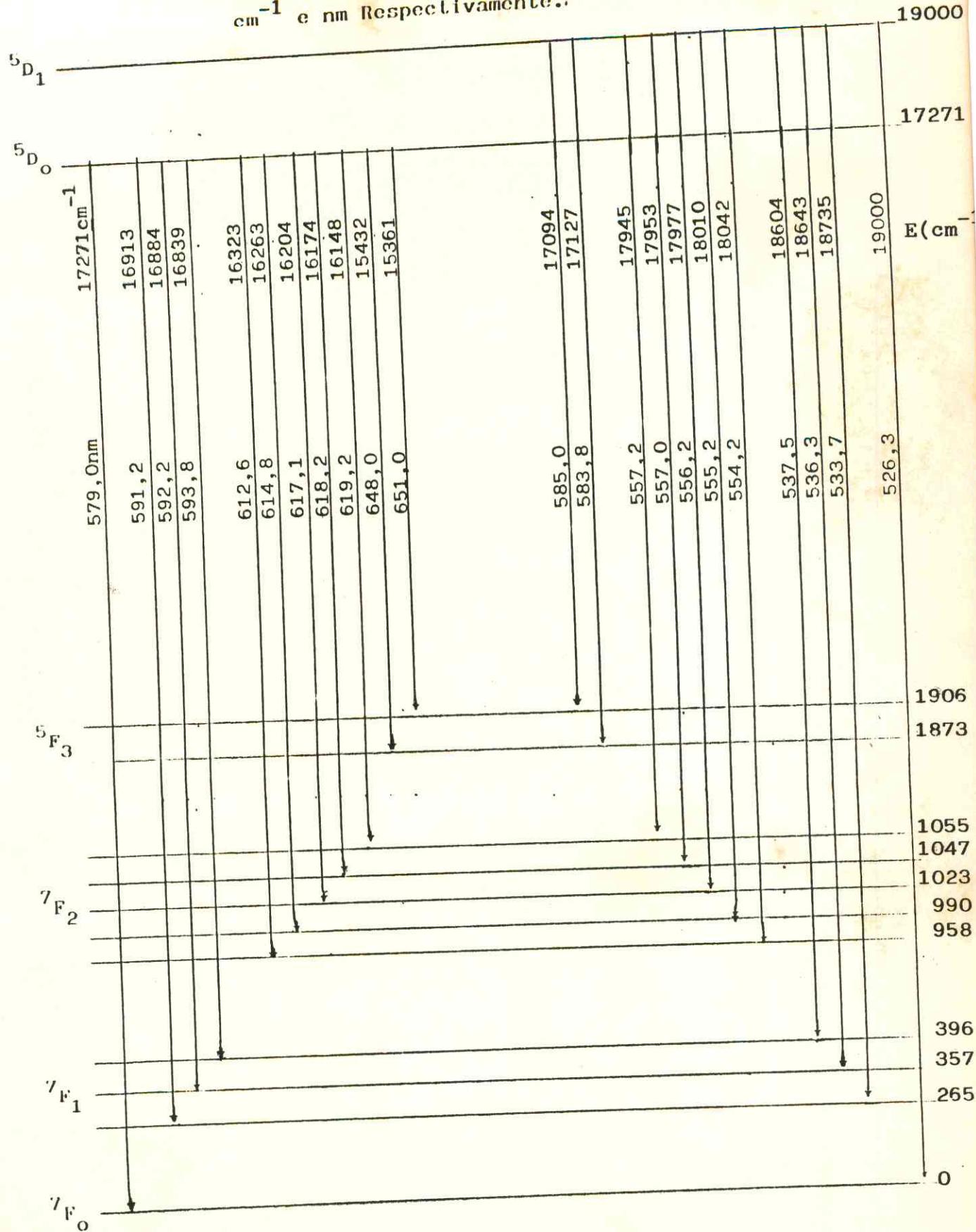
TABELA 4.18 Correlação Aproximada⁶⁶ Entre as transições e os Comprimentos de Ondas do Espectros de Emissão do Eu(III)

Transição	Comprimento de Onda	Dipolo
$5D_0 \rightarrow 7F_0$	578 - 582	DE
$5D_0 \rightarrow 7F_1$	588 - 596	DM
$5D_0 \rightarrow 7F_2$	610 - 620	DE, QE
$5D_0 \rightarrow 7F_3$	~ 650	DE
$5D_0 \rightarrow 7F_4$	687 - 703	-
$5D_1 \rightarrow 7F_0$	~ 530	DM
$5D_1 \rightarrow 7F_1$	~ 540	DE
$5D_1 \rightarrow 7F_2$	~ 560	DM
$5D_1 \rightarrow 7F_3$	585 - 588	DE
$5D_1 \rightarrow 7F_4$	618 - 629	-
$5D_2 \rightarrow 7F_3$	~ 510	DM
$5D_2 \rightarrow 7F_6$	601 - 605	-

TABELA 4.19 Transições Observadas no Espectro de Fluorescência
do Composto de Adição Eu(NO₃)₃ 4L 3H₂O.

Transição	Posição do Pico		Dipolo
	cm ⁻¹	nm	
⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	17271	579,2	DE
⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	16913	591,2	DM
	16884	592,2	
	16839	593,8	
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	16323	612,6	DE , QE
	16263	614,8	
	16204	617,1	
	16174	618,2	
	16148	619,2	
⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	15432	648,0	DE
	15361	651,0	
⁵ D ₁ → ⁷ F ₀	19000	526,3	DM
⁵ D ₁ → ⁷ F ₁	18735	533,7	DE
	18643	536,3	
	18604	537,5	
⁵ D ₁ → ⁷ F ₂	18042	554,2	DM
	18010	555,2	
	17977	556,2	
	17953	557,0	
	17945	557,2	
⁵ D ₁ → ⁷ F ₃	17127	583,8	DE
	17094	585,0	

FIGURA 4.13 Diagrama das Transições Observadas no Espectro de Fluorescência do Composto $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{LiI}_2\text{O}$. Estão Contidos os valores Energéticos das Transições em cm^{-1} e nm Respectivamente..



De acordo com Porcher e Caro⁶⁷, este composto não demonstra possuir centro de inversão em razão dos picos referentes as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ serem mais intensos que as $^5P_0 \rightarrow ^7F_1$.

De acordo com Vicentini e colaboradores⁶⁸, as existências de uma transição do tipo $^5D_0 + ^7F_0$ é indicativo de uma simetria C_n ou C_{nv} . A transição $^5D_0 + ^7F_1$ apresenta três picos sendo dois mais intensos com relação ao outro (espécies A_2 e E respectivamente). A transição $^5D_0 + ^7F_2$ apresenta três picos e dois ombros. (espécies $2E$ e A_1). Este tipo de espectro⁶⁸ compatibiliza ao composto uma simetria do tipo C_{3v} e está em conformidade com o exame feito na tabela 4.20 que fornece a atividade das transições $^5D_0 + ^7F_j$ ($J = 0 - 4$), para os grupos pontuais que não contêm centro de simetria. Podemos também sugerir que a geometria mais provável para o composto seja um prisma trigonal tetra-encapuçado.

TABELA 4.20 Desdobramento dos Níveis 7F_5 e Atividade^a das Transições^b $^5D_0 + ^7F_J$ do Eu(III) em Campos Ligantes não Centro Simétricos³⁷.

Simetria	<u>$J = 0$</u>			<u>$J = 1$</u>			<u>$J = 2$</u>			<u>$J = 3$</u>			<u>$J = 4$</u>			
	Γ^c	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	
O	A_1	-	-	T_1	+	+	E	-	-	A_2	-	-	A_1	-	-	
							T_2	-	-	T_1	+	+	E	-	-	
										T_2	-	-	T_1	+	+	
										T_2	-	-				
T_d	A_1	-	-	T_1	-	+	E	-	-	A_2	-	-	A_1	-	-	
							T_2	+	-	T_1	-	+	E	-	-	
										T_2	+	-	T_1	-	+	
										T_2	+	-				
D_4	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	+	+	
D_3	A_1	-	-	A_2	+	+	A_1	-	-	A_1	-	-	$2A_1$	-	-	
					E	+	+	2E	+	+	2A_2	+	+	A_2	+	+
													2E	+	+	
													3E	+	+	
D_{3h}	A'_1	-	-	A''_2	-	+	A'_1	-	-	A''_2	-	+	A'_1	-	-	
					E'	-	+	A''_2	-	+	E'	+	-	$2E'$	+	-
								E'	+	-	A''_1	-	-	A''_1	-	-
								E''	-	+	A''_2	+	-	A''_2	+	-
													E''	-	+	
													E''	-	+	
D_{2d}	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	+	+	

TABELA 4.20 (cont.) Desdobramento dos Níveis 7F_J e Atividade^a
 das Transições^b $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do Eu(III) em Campos
 Ligantes não Centro Simétricos³⁷.

Simetria	<u>J = 0</u>			<u>J = 1</u>			<u>J = 2</u>			<u>J = 3</u>			<u>J = 4</u>				
	r ^c	DE	DM	r	DE	DM	r	DE	DM	r	DE	DM	r	DE	DM		
D ₂	A	-	-	B ₁	+	+	2A	-	-	A	-	-	3A	-	-		
				B ₂	+	+	B ₁	+	+	2B ₁	+	+	2B ₁	+	+		
				B ₃	+	+	B ₂	+	+	2B ₂	+	+	2B ₂	+	+		
					B ₃	+	+	2B ₃	+	+	2B ₃	+	+				
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	+	+		
C ₃	A	+	+	A	+	+	A	+	+	3A	+	+	3A	+	+		
				E	+	+	2E	+	+	2E	+	+	3E	+	+		
C _o	A	+	+	A	+	+	3A	+	+	3A	+	+	5A	+	+		

TABELA 4.20 (Cont.) Desdobramentos dos Níveis 7F_J e Atividade^a
 das Transições^b $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do Eu(III) em Campos Li-
 gantes não Centro Simétricos³⁷.

Simetria	<u>J = 0</u>		<u>J = 1</u>		<u>J = 2</u>		<u>J = 3</u>		<u>J = 4</u>	
	r ^c	DE DM	r	DE DM						
C_S	A'	++	A'	++	3A'	++	3A'	++	5A'	++
			2A''	++	2A''	++	2A''	++	4A''	++

a) Transições fortes de dipolo magnético esperadas somente pa-
 ra transição do tipo $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. A transição do tipo
 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = \text{ímpar}$) é usualmente fraca para dipolo elé-
 trico.

b) $^5D_0 \rightarrow ^7F_0 \sim 5800 \text{ \AA}$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1 \sim 5900-5960 \text{ \AA}$, $^5D_0 \rightarrow ^5F_2 \sim$
 $6100 - 6200$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3 \sim 6500 \text{ \AA}$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4 \sim 6870-7030 \text{ \AA}$.

c) Abreviações e símbolos: r, representação irreduzível; DE,
 transição permitida por dipolo elétrico; DM, transição per-
 mitida por dipolo magnético.

4.10 TERMOGRAVIMÉTRIA

4.10.1 Introdução

O termo, análise térmica compreende uma série de técnicas instrumentais em que se medem mudanças nas propriedades físicas de uma substância em função da temperatura.

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a massa de uma determinada substância e/ou de seu resíduo de reação é medida em relação a temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação controlada de temperatura. Deste modo, a curva termogravimétrica é obtida a partir da perda ou ganho de massa em função da temperatura.

O instrumental básico que é necessário para a termogravimetria é uma balança de precisão e um forno programado para aumentar a temperatura linearmente com o tempo. Os resultados obtidos podem ser apresentados como: a) uma curva termogravimétrica (TG), na qual a variação de peso é registrada em função da temperatura ou tempo, b) como uma curva termogravimétrica derivativa (DTG), onde a primeira derivada da curva TG é posta em gráfico em relação a temperatura ou tempo⁶⁹.

Os métodos termoanalíticos têm encontrado, principalmente nas duas últimas décadas, numerosas aplicações nos mais variados setores científicos e tecnológicos, podendo ser citado como exemplos, áreas como a química, biologia, agronomia, geologia, mineralogia, metalurgia e cerâmica⁷⁰ etc. Na área de química inorgânica, mais especificamente no que se refere a síntese de compostos de adição envolvendo lantanídeos, são encontrados vários trabalhos⁷⁰ que utilizam a termogravimetria como recurso para a elucidação da estequiometria dos compostos de adição obtidos.

A termogravimetria, TG, acelerou-se em 1915 com a construção da primeira termobalança por Honda⁷¹, no entanto somente em 1947 Durval⁷² introduziu suas aplicações no campo da análise gravimétrica inorgânica enquanto que a calorimetria de varredura diferencial, DSC, é um método bem mais recente, desenvolvido pela Perkin-Elmer Corporation e descrito pela primeira vez por Watson⁷³ em 1964 e a análise térmica diferencial, DTA, foi estabelecida por Le Chatelier⁷⁴ em 1877, através de um clássico trabalho sobre caracterização de argilas e minerais⁷⁰.

4.10.2 Curvas Termogravimétricas.

Com o objetivo de tentar identificar o comportamento térmico do ligante e dos compostos de adição obtidos e verificar se as oito moléculas d'água do composto de Tb(III) se encontram todas coordenadas ao íon metálico através da curva TG comparando-a ao composto de Eu(III) que aparentemente apresenta número de coordenação dez, foram realizados três curvas termogravimétricas envolvendo o 4,4-dimetil-2,6-piperidinodiona (ligante), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L3H}_2\text{O}$ e $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{L8H}_2\text{O}$ que se encontram nas figuras 4.14 a 4.16.

Observando a curva termogravimétrica do ligante, verifica-se que o mesmo antes de sofrer decomposição perde certa quantidade de massa fato este que pode ser atribuído à perda d'água por ele absorvida.

Com o objetivo de facilitar a discussão dos resultados, para os compostos de adição, foram calculadas as perdas de massas devidas a calcinação dos compostos, considerando-se como resíduo final somente o óxido de lantanídeo sendo as perdas de massas evidenciadas pelas curvas TG. Os dados relativos aos cálculos encontram-se nas tabelas 4.21 e 4.22.

TABELA 4.21 Perda de Massa (mg) Durante a Calcinação dos Compostos de Adição Obtidos.

Ln	Massa Inicial (mg)	Perda D'água(mg)		Perda total até Ln_2O_3 (mg)	
		Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
Eu	16,0	0,898	0,83	13,1	13,2
Tb	8,42	1,02	1,00	7,16	7,20

Tabela 4.22 Representação Percentual de Água e Lantanídeo Obtida Através da Calcinação.

Ln	Perda D'água (%)		Teor Final de Ln no Óxido(%)	
	Teor	Exp.	Teor	Exp.
Eu	5,64	5,17	15,9	15,3
Tb	12,1	11,8	13,3	12,9

A termodecomposição do composto de Eu(III) ocorre em duas etapas sendo a primeira relativa a perda d'água uma vez que ocorre a uma temperatura acerca de 100°C o que confirma ser o composto um hidrato apresentando 3 moléculas d'água por molécula do composto de adição, para posteriormente sofrer uma decomposição total levando ao óxido de Eu(III). Por outro lado, a termodecomposição do composto de Tb(III) ocorre em três etapas, pois embora as duas primeiras etapas sugerem apenas uma, podemos observar um pequeno patamar em torno de 80°C evidenciando neste estágio a existência de um composto intermediário estável nesta temperatura e que através de cálculos obtidos relaciona-se a perda de entre 5-6 moles de H₂O por mol do composto inicial (Tb(NO₃)₃ · 5L8H₂O) comprovando ser o mesmo higroscópico e resultando como composto intermediário o Tb(NO₃)₃ · 5LxH₂O ($x = 2-3$) dando a este último um número de ligantes mais condizente com os dados da literatura que cita terrem os lantanídeos, em geral, número de coordenação máximo igual a doze. A próxima etapa sugere a perda das moléculas d'água restantes para finalmente obtermos a total termodecomposição do composto de adição anidro conduzindo ao óxido de Tb(III).

Para ambos os compostos de adição (Eu, Tb) sugere-se que as termodecomposições ocorram nas seguintes etapas: a) Perda gradual d'água b) Total termodecomposição do composto de adição anidro conduzindo ao óxido de lantanídeo de fórmula geral Ln₂O₃. Observa-se então que os resultados de análise do metal por E.D.T.A. e microanálises de C, N e H estão de acordo com os de termogravimetria no que se diz respeito a estabilidade destes compostos, e que através destes dados, sugerimos as seguintes fórmulas químicas para os compostos de Eu(III) e Tb(III):

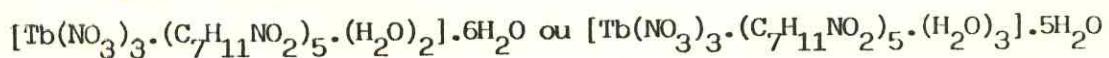
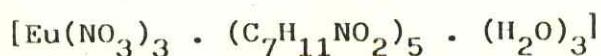


Figura 4.14 Curva TG do 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona

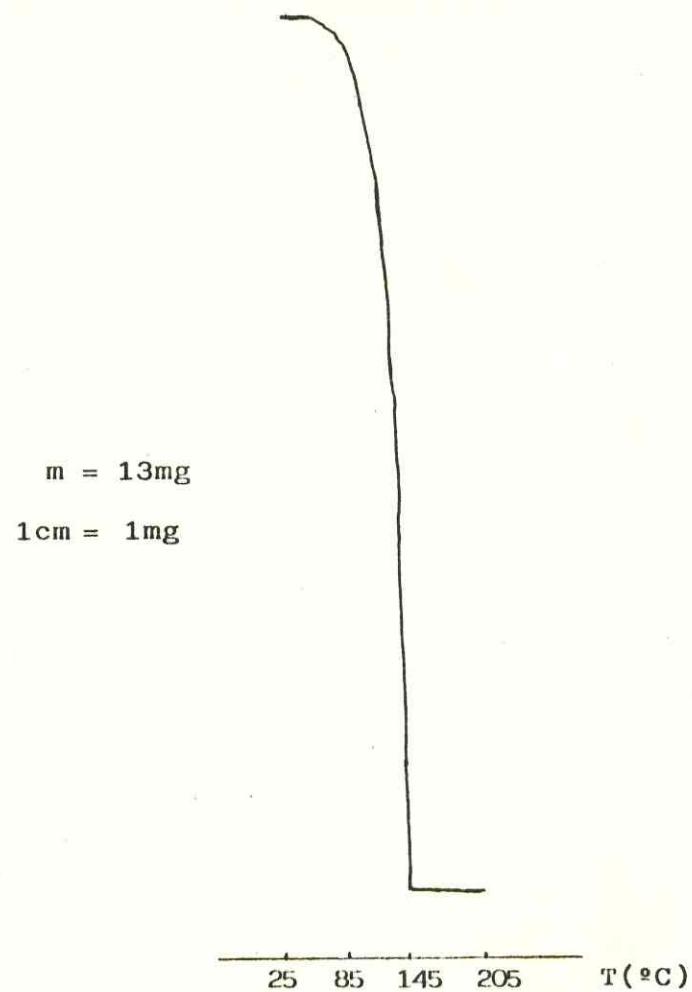


Figura 4.15 Curva TG do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{L3H}_2\text{O}$

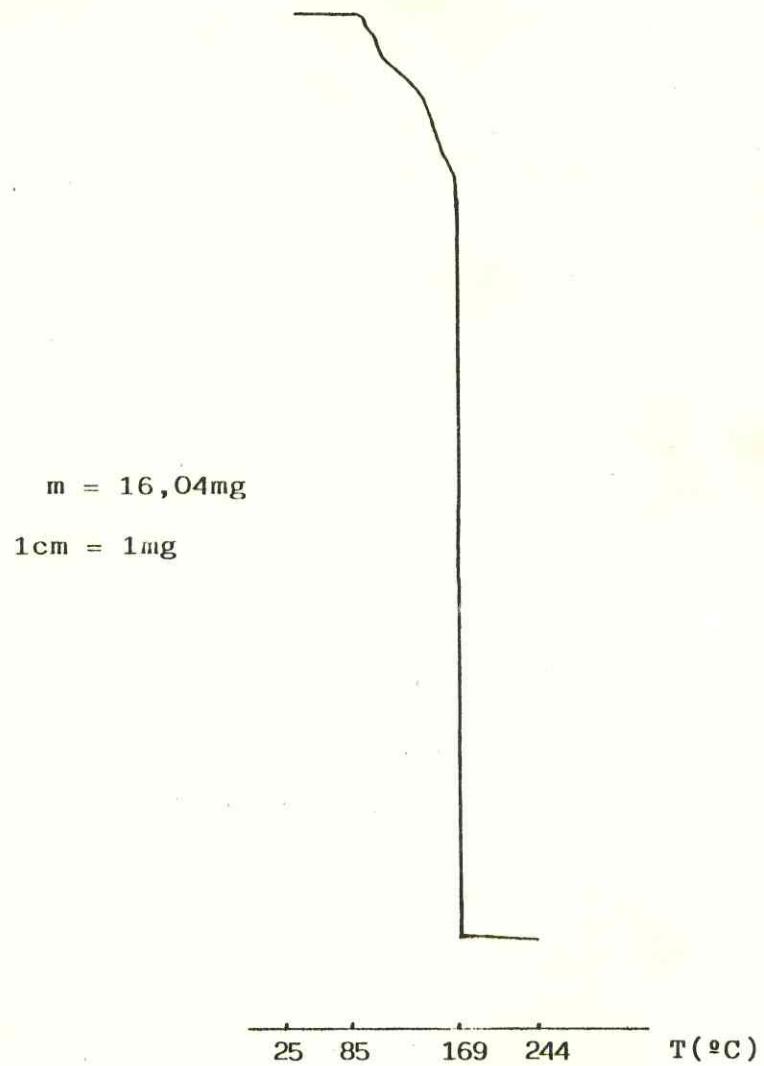
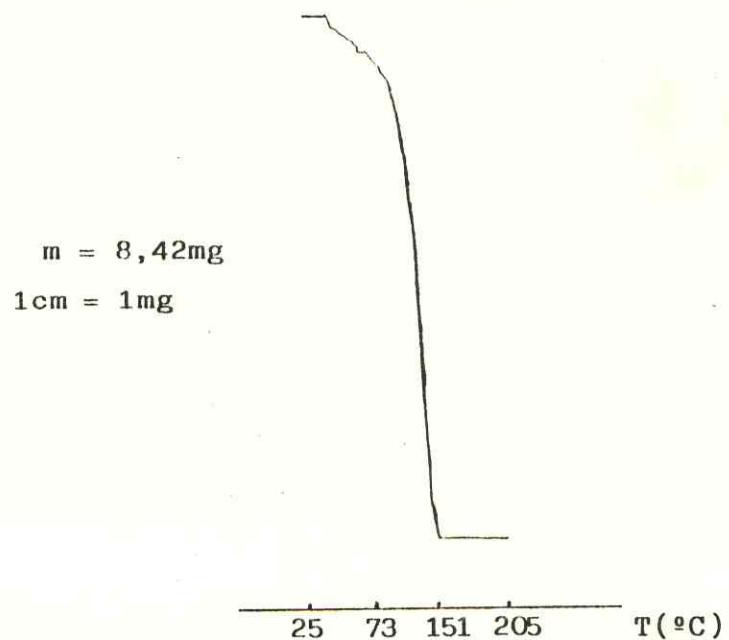


Figura 4.16 Curva TG do Composto $Tb(NO_3)_3 \cdot 5L8H_2O$



5. CONCLUSÕES GERAIS

- I - As medidas do intervalo de fusão de todos os compostos de adição mostraram-se bem nítidas observando-se uma real fusão e não uma decomposição dos mesmos.
- II - De acordo com as medidas de condutância molar em acetone nitrila e metanol pode-se observar que todos os íons nitratos se encontram coordenados nos solventes citados.
- III - Com os resultados das titulações condutométricas pode-se verificar as consonâncias estequiométricas entre o metal lantanídeo e o ligante.
- IV - Os dados obtidos nos espectros na região do infravermelho são indicativos de uma coordenação do ligante ao lantanídeo através do átomo de oxigênio, enquanto que os resultados obtidos do Raman conferem com os de condutância molar. Isto indica que os íons NO_3^- se encontram coordenados ao Ln(III) .
- V - As bandas de transições observadas no composto de Nd(III) sugerem ao mesmo uma simetria não cúbica.
- VI - A microssimetria mais provável em torno do íon central conclui-se ser próxima de C_{3v} e com a possível geometria de um prisma trigonal ou um octaedro ambos tetra-encapuçado, de acordo com a análise das transições encontradas no espectro de fluorescência do composto de Eu(III) .
- VII - As curvas TG para os compostos de adição revelam ser o composto de Tb(III) higroscópico e que estas curvas estão em consonância com os resultados de análise do metal por EDTA e microanálise.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OLAH, G.A. & SCHLOSBERG, R.H. J. Amer. Chem. Soc., 98 (23): 6464, 1968.
2. MAQUESTIAU, A. & LEJEUNE, P. Bull. Soc. Chim. Belges, 78: 309, 1969.
3. DORLET, C. J. Pharm. Belg., 28(5): 545, 1973.
4. THOMPSON. Jr. J.W. et alii. Spectroch. Acta., 31A(11):1553, 1975.
5. BOCCELI, G & GRENIER-LOUSTALOT, M.F. Acta Cryst., B37: 1302, 1981.
6. SILVA, A.M. da & SOUZA, M.A.A. - Anais do X Simpósio Anual da ACIESP, Vol. I, Química dos Lantanídeos e Actinídeos, 1986, São Paulo, 99-108.
7. COTTON, F.A. & WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry. John, Wiley & Sons, Inc., 3rd Edition. 1972. New York.
8. HUHEEY, E.J. Inorganic Chemistry. Harper & Row, Publishers. 1975. New York, Unit Edition.
9. SOMERS, T.C. Nature, 178 : 996, 1957.
10. DAVIES, D & NICHOLLS, P.J. J. Chromatog., 17: 416, 1965.
11. SHARMA, C.L. et. alii. J. Inorg. Nucl., 43: 1811, 1981.
12. SHARMA, C.L. & DE, T.K. Indian J. Chem., 20(A): 618, 1981.

13. HUOT, J. et. alii. Can. J. Chem., 61: 1890, 1983.
14. PERRON, J. & BEAUCHAMP, A.L. Can. J. Chem., 62: 1287, 1984.
15. GSCHNEIDNER, K. A. & EYRING, L.R. Handbook On the Physics And Chemistry Of Rare Earths. North-Holland Publishing Company, 1979.
16. CONDORELLI, G. & SEMINARA, A. Boll. Sedute Accad. Gioenia Sci. Natur. Catania, 9, 87: 1967.
17. MELSON, G.A. Academic Press, London, 111-138, 323-384, 1975.
18. SEMINARA, A. et. alii. Ann. Chim. (Rome), 59: 978, 1969.
19. GIESBRECHT, E & KAWASHITA, M. J. Inorg. Nucl. Chem., 32: 2461, 1970.
20. VICENTINI, G. & NAJJAR, R. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6: 571, 1970.
21. PERRIER, M. & VICENTINI, G. J. Inorg. Nucl. Chem., 35: 555, 1973.
22. VANDERVEER, M.C. Master's Thesis, University Of Minnesota, 1972.
23. MOELLER, T. & GALASYN, V. J. Inorg. Nucl. Chem., 12: 259, 1960.
24. MOELLER, T. & VICENTINI, G. J. Inorg. Nucl. Chem., 27: 1477, 1965.

25. VICENTINI, G. & CARVALHO, E.F. J. Inorg. Nucl. Chem., 28: 2987, 1966.
26. VICENTINI, G. et. alii. An. Acad. Brasil Cienc., 41: 375, 1969.
27. PERRIER, M. & VICENTINI, G. Inorg. Nucl. Chem., 36: 1187, 1974.
28. VICENTINI, G. J. Inorg. Nucl. Chem., 34: 669, 1972.
29. GATEHOUSE, B.M. et. alii. J. Chem. Soc., 4222. 1957.
30. OLIVEIRA, W. Compostos de Adição Entre Nitratos, Cloretos e Percloratos de Itrio e Alguns Lantanídeos(III) e a 2,6-Lutidina-N-Óxido. São Paulo, USP-Instituto de Química, 1975 (Tese de Doutoramento).
31. ADDISON, C.C. et. alii. Quart. Rev., 25: 189, 1971.
32. HERZBERG, G. "Molecular Spectra And Molecular Structure, II. Infrared And Raman Spectra Of Polyatomic Molecules" D. Van Nortrand, Princeton, 1945.
33. ADDISON, V.C. & LOGAN, N. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 6: 71, 1964.
34. GEARY, W.J. J. Inorg. Chem. Rev., 7: 81, 1971.
35. LYLE, S.J. & RAHMAN , Md.M. Talanta, 10: 117, 1963.
36. STROBEL, H.A. Chemical Instrumentation: A Systematic

Approach. Addison-Wesley Publishing Company, 1973.

37. FORSBERG, J.H. Coord. Chem. Rev., 10: 195, 1973.

38. MOELLER, T. The Chemistry Of The Lanthanides Comprehensive Inorganic Chemistry. Pergamon Press. 1973, New York.

39. NARAIN, G. J. Inorg. Nucl. Chem., 28: 2403, 1966.

40. GRIFFITH, W.P. J. Chem. Soc., 3694, 1965.

41. Mc WHINNIE, W.R. J. Inorg. Nucl. Chem., 27: 1063, 1965.

42. FUJITA, J. et. alii. J. Am. Chem. Soc., 78: 3963, 1956.

43. SILVERSTEIN, R.M. et. alii. Identificações Espectroscópicas de Compostos Orgânicos. John Wiley & Sons, Inc. 1979.

44. KARRAKER, D.G. J. Chem. Ed., 47: 424, 1970.

45. SINHA, S.P. Complexes Of The Rare Earths. Pergamon Press, 1966, New York.

46. SILVA, A.M. Compostos de Adição Entre Sais dos Elementos Itrio e Lantanídeos(III) e os Ligantes: N,N-Dimetyl-Difenilfosfinamida (DDPA) e Difenilfosfinamida (DPPA). São Paulo, USP, Instituto de Química, 1978 (Tese de Doutoramento).

47. DUNN, T.M. In Modern Coordination Chemistry. Interscience Publishers, 1960, New York.

48. JUDD, B.R. J. Chem. Phys., 44: 839, 1966.
49. JØRGENSEN, C.K. Prog. Inorg. Chem., 4: 73, 1962.
50. JØRGENSEN, C.K. & JUDD, B.R. Mol. Phys., 8: 281, 1964.
51. JUDD, B.R. Phys. Rev., 127: 750, 1962.
52. OFELT, G.S. J. Chem. Phys., 37: 511, 1962.
53. HENRIE, D.E. & CHOPPIN, G.R. J. Chem. Phys., 49: 477, 1968.
54. HENRIE, D.E. & et. alii. Coord. Chem. Rev., 18: 199, 1976.
55. KARRAKER, D.G. Inorg. Chem., 6: 1863, 1967.
56. KARRAKER, D.G. Inorg. Chem., 7: 473, 1968.
57. MASON, S.F. et. alii. Chem Phys. Lett., 29: 149, 1974.
58. CARO, P. & DEROUET, J. Bull. Soc. Chim. Fr., 1: 46, 1972.
59. SILVEIRA, A.S. Compostos de Coordenação Entre os Hexafluoroarsenatos de Terras Raras e o Dimetilsulfoxido.
Fortaleza, UFC-Departamento de Química, 1983 (Dissertação de Mestrado).
60. CARVALHO, L.R.F & VICENTINI, G - Anais do X Simpósio Anual da ACIESP, Vol. I, Química dos Lantanídeos e Actínideos, 1986, São Paulo, 51-62.

61. WEISSMANN, S.I. J. Chem. Phys., 10: 214, 1942.
62. CROSBY, G.A. et. alii. J. Phys. Chem., 66: 2493, 1962.
63. WHAN, R.E. & CROSBY, G.A. J. Mol. Spectry., 8: 315, 1962.
64. VASCONCELOS, S.S. Estudo da Interação de Dextrana com Terbio (III) em Solução. Fortaleza, UFC-Departamento de Química, 1984 (Disertação de Mestrado).
65. VAN VLECK, J.H. J. Chem. Phys., 67: 41, 1937.
66. VICENTINI, G. & BRAGA, L.S.P. Ciênc. Cult. (Supl.) 29(7), 394, 1977.
67. PORCHER, P. & CARO, P. Seminaires de Chimie de L'Etat Solide, 5: 141, 1972.
68. VICENTINI, G. et. alii. Anais do X Simpósio Anual da ACIESP, Vol. I, Química dos Lantanídeos e Actinídeos. 1986, São Paulo, 131-35.
69. BASSET, J. et. alii. Vogel: Análise Inorgânica Quantitativa. Guanabara Dois S.A. 1981. Rio de Janeiro.
70. ASSIS, M.D. Estudo termoanalítico de três Séries de Compostos de Adição entre Iodetos de Lantanídeos(III) e Ítrio(III) e o Tetrametileno-Sulfóxido(TMSO) e o Óxido de Tioxano(TSO). São Paulo, USP-Instituto de Química 1981 (Dissertação de Mestrado)
71. HONDA, K. Chem. Abstr., 9: 2610, 1915.

72. DURVAL, C. Anal. Chem., 23: 1271, 1951.

73. WATSON, E.S. Anlyt. Chem., 36: 1233, 1964.

74. Le CHATELIER, H.L. Bull. Soc. Franc. Mineral, 10: 204,
1877.

75. KUYA, M.K. & SERRA, O.A. J. Coord. Chem., 10: 13, 1980.

76. VICENTINI, G & ZINNER J. Inorg. Nucl. Chem., 42: 1510,
1980.

77. JATAHY, L.M.C. Compostos de Alta Simetria uma Análise Es-
pectroscópica. Fortaleza, UFC. Departamento de
Química, 1982. (Dissertação de Mestrado).