

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO FORMADOS
ENTRE ALGUNS SAIS DE LANTANÍDEOS (III) E O 1,5-DIFENILCARBAZIDA


EDÊNIA GUILHERME NETO BRANDÃO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA,
COMO REQUISITO NECESSÁRIO À OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE SOB ORIENTAÇÃO DO
PROF. DR. AIRTON MARQUES DA SILVA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ


FORTALEZA - CEARÁ


1990


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.

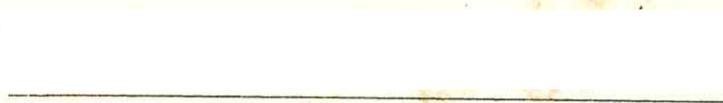

Edênia Guilherme Neto Brandão

Dissertação aprovada em: 05.02.90




Prof.Dr. Airton Marques da Silva
Orientador - UFC


Prof.Dr. Orlando José Fentanes
Universidade Federal da Bahia


Prof.Dr. Sérgio Maia Melo
Universidade Federal do Ceará

À memória de Ludgero, meu pai,
que durante seu convívio entre
nós, foi meu maior incentivador;

À minha mãe Lourdinha e irmãos;

A Jorge e Jorginho, meu filho,
dedico com amor este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Quero apresentar o meu mais profundo agradecimento às pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização do presente trabalho:

- . Prof. Dr. AIRTON MARQUES DA SILVA, pela orientação e amizade demonstradas.
- . À minha amiga e colega Prof^a MARIA ALCIONE ALMEIDA DE SOUSA, pela obtenção dos espectros de fluorescência.
- . Prof. Dr. SÉRGIO MAIA MELO, pela tentativa de obtenção dos espectros de absorção na região do visível.
- . Aos professores Dr. CARLOS HUMBERTO SOUSA ANDRADE e Dr. JOSÉ AURI PINHEIRO, pela ajuda na interpretação dos espectros de ressonância magnética nuclear.
- . Prof^a Dr^a JUDITH FEITOSA RODRIGUES, que pessoalmente levou à Universidade de Santa Maria, minhas amostras para obtenção dos espectros RMN(¹H).
- . Aos professores, funcionários e alunos da área de Química Inorgânica da UFC e, particularmente, à amiga e colega Prof^a Zelma Rocha da Silva.
- . A todos, meu reconhecimento.

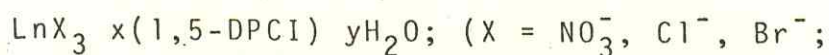
"Unless we can know something
without knowing everything, it
is obvious that we can never
know something".

BERTRAND RUSSELL

RESUMO

O presente trabalho refere-se à obtenção de compostos de coordenação entre nitratos, cloretos e brometos hidratados de lantanídeos (III) e o ligante 1,5-difenilcarbazida, 1,5-DPCI. Os sais hidratados de lantanídeos (III) foram obtidos a partir de seus óxidos correspondentes. Na síntese dos compostos de coordenação as soluções etanólicas dos sais hidratados de lantanídeos (III) foram adicionadas à solução do 1,5-difenilcarbazida em acetona.

Os resultados analíticos, as medidas de condutância e os espectros na região do infravermelho indicaram a seguinte composição geral:



$$x = 3, 4, 5, 6, 8; \quad y = 2, 4, 8)$$

Os compostos se caracterizaram como sólidos higroscópicos à temperatura ambiente, todos apresentaram coloração violeta escura.

Os compostos da série dos nitratos e cloretos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI foram solúveis em acetona, metanol, etanol, acetonitrila, nitrometano e tetrahydrofurano. Para os compostos da série dos brometos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI observou-se solubilidade em acetona metanol, etanol e tetrahydrofurano, sendo, insolúveis em acetonitrila e nitrometano. Seus intervalos de fusão variaram em torno de 123-149°C.

A caracterização dos compostos foi feita através de microanálise de C, H e N, análise de terras raras, testes de solubilidade, medidas de intervalo de fusão, medidas de condutância eletrolítica molar, titulações condutométricas, registros de espectros na região do infravermelho, visível e

espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^1H .

As análises de condutância molar para os compostos de nitratos e cloretos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI foram feitas em soluções milimolares de nitrometano, acetonitrila e metanol e revelaram o comportamento de não eletrólito para os nitratos e de eletrólito 1:3 para os cloretos. Nos compostos de brometos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI as medidas de condutância foram feitas somente em metanol visto que, estes compostos foram insolúveis em acetonitrila e nitrometano. Observou-se o comportamento de eletrólito 1:2.

Os espectros vibracionais do infravermelho revelaram que a coordenação do ligante ao metal se dá através de oxigênio do grupo carbonila. Indicaram também, a coordenação do íon NO_3^- .

As análises dos espectros de RMN ^1H evidenciaram a formação dos compostos.

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 de emissão sugerem uma microssimetria C_{4v} para os nitratos e cloretos de Eu (III) com o 1,5-DPCI e uma microssimetria C_{3v} para o brometo de Eu (III) e o 1,5-DPCI.

ABSTRACT

This present research work is concerned with the synthesis and characterization of the compounds obtained from hydrated nitrates, chlorides and bromides of lanthanides (III) and the 1,5-Diphenylcarbazine.

The analytic results and conductance measurements indicated the following general composition:



where, $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$; $x = 3, 4, 5, 6, 8$; $y = 2, 4, 8$;

$\text{Ln} = \text{Lanthanide (III)}$.

These compounds have good solubility in acetone, ethanol, methanol, acetonitrile, nitromethane and tetrahydrofuran. The melting point range varied from 123° to 149°C .

Molar electrolytic conductance analysis have been performed in the millimolar solution of nitromethane, acetonitrile and methanol for the compounds of nitrates and chlorides. The presence of non-electrolytes behavior and the presence of electrolytes behavior of 1:3 have been observed in this studies for the nitrate and chloride compounds respectively. The presence of electrolytes behavior of 1:2 have been observed, for the bromide compounds that are soluble only in methanol.

The vibrational infrared spectra showed that the ligand coordination to the metal occurs through the carbonyl oxygen group, as well as indicating the coordination of the NO_3^- ion.

The analyses of the NMR ^1H spectra confirmed 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.

Emission spectra suggest a microsymmetry near to C_{4v} for the nitrate and chloride compounds and a microsymmetry near to C_{3v} for the bromide compound.

SUMÁRIO

Página

<u>RESUMO</u>	vi
<u>ABSTRACT</u>	viii
1 - <u>INTRODUÇÃO</u>	1
2 - <u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	3
2.1 - <u>Os lantanídeos e seus compostos</u>	3
2.2 - <u>Natureza da ligação C=O</u>	8
2.2.1 - Alguns complexos representativos com ligantes contendo grupos carbonílicos	10
2.3 - <u>Considerações gerais sobre o 1,5-difenilcarbazida</u> ..	12
2.3.1 - Introdução	12
2.3.2 - Propriedades gerais do 1,5-difenilcarbazida ..	13
2.3.3 - Compostos formados entre o 1,5-difenilcarbazi- da e sais dos metais do bloco-d, e, do grupo IIA da tabela periódica	23
2.3.4 - Referências bibliográficas dos compostos for- mados entre o 1,5-difenilcarbazida e sais metá- licos de transição do bloco-d e do grupo IIA da tabela periódica	34
3 - <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	40
3.1 - <u>Matérias-primas</u>	40
3.1.1 - 1,5-difenilcarbazida	40
3.1.2 - Óxidos dos elementos de lantanídeos (III)	40
3.1.3 - Solventes	40
3.1.4 - Outros reagentes	41
3.2 - <u>Preparações</u>	42
3.2.1 - Preparação dos nitratos hidratados de lantanídeos (III)	42
3.2.2 - Preparação dos cloretos hidratados de lantanídeos (III)	42
3.2.3 - Preparação dos brometos hidratados de lantanídeos (III)	42
3.2.4 - Sínteses dos compostos de adição	43
3.3 - <u>Procedimentos analíticos</u>	43
3.3.1 - Determinação quantitativa do íon lantanídico (III)	43

3.3.2 - Determinação quantitativa de carbono, hidrogênio e nitrogênio	44
3.4 - <u>Caracterização dos compostos de adição</u>	44
3.4.1 - Testes de solubilidade	44
3.4.2 - Medidas dos intervalos de fusão	45
3.4.3 - Medidas de condutância molar	45
3.4.4 - Titulações condutométricas	45
3.4.5 - Espectros de absorção na região do infravermelho	46
3.4.6 - Espectros de emissão (fluorescência)	46
3.4.7 - Tentativas de obtenção dos espectros de absorção eletrônica na região do visível	46
3.4.8 - Espectros de RMN ^1H	47
4 - <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	48
4.1 - <u>Aspectos gerais e propriedades dos compostos de adição</u>	48
4.2 - <u>Testes de solubilidade</u>	49
4.3 - <u>Medidas de intervalo de fusão</u>	49
4.4 - <u>Medidas de condutância eletrolítica molar</u>	50
4.5 - <u>Titulações condutométricas</u>	54
4.6 - <u>Estudos espectrais na região do infravermelho</u> ..	62
4.6.1 - Introdução	62
4.6.2 - Principais absorções do 1,5-difenilcarbazida da região do infravermelho	63
4.6.3 - Principais absorções dos ânions NO_3^- , Cl^- e Br^- ..	64
4.6.4 - Espectros dos compostos de adição entre os nitratos, cloretos e brometos de lantanídeos (III) e o 1,5-difenilcarbazida	70
4.7 - <u>Espectros de fluorescência dos compostos de Eu (III)</u>	76
4.8 - <u>Espectros de RMN ^1H</u>	95
5 - <u>CONCLUSÕES GERAIS</u>	101
6 - <u>BIBLIOGRAFIA</u>	103

1 - INTRODUÇÃO

O domínio das técnicas de separação e purificação dos lantanídeos (III) citadas por VICKERY¹, bem como a descoberta de agentes complexantes mais eficientes, fizeram com que a química dos compostos de coordenação dos lantanídeos, ganhasse grande importância sobre todos os aspectos. Assim, em 1953, uma revisão feita por MOELLER², resumia toda a pesquisa significativa até a época, em cerca de sessenta trabalhos. Atualmente, se reconhece que em condições apropriadas, esses elementos, formam complexos com quase todos os ligantes que possuam átomos doadores.

VICENTINI³ dividiu os compostos de lantanídeos em dois grupos. O primeiro e mais importante é dos que possuem ligantes com o oxigênio como átomo doador e o segundo, dos que são constituídos de compostos envolvendo, especialmente moléculas ligantes, cujo átomo doador é o nitrogênio.

THOMPSON⁴ concluiu que as ligações nestes compostos são predominantemente iônicas, devido à conformação esférica que tem o íon em razão dos elétrons 4f se encontrarem blindados pelos subníveis $5s^2$, $5p^6$, desfavorecendo, portanto, a ocorrência de ligação covalente.

Há evidência de que estes compostos possuem um pouco de caráter covalente. Segundo BURNS e AXE⁵.

De acordo com NEWMAN⁶ este baixo caráter covalente é evidenciado através dos cálculos dos parâmetros de desdobramento no campo cristalino e pelo pequeno envolvimento dos orbitais 4f em ligações covalentes.

O estudo dos compostos com o 1,5-difenilcarbazida iniciou-se em 1887 por SKINNER e RUHERMANN⁷. CAZENEUVE⁸ em 1900, observou que o Cr (VI) forma compostos coloridos com o 1,5-DPCI, isolou também o composto de adição $HgCl_2(1,5-DPCI)$ e outros sais coloridos não derivados do 1,5-DPCI, mas do produto de oxidação do 1,5-DPCI à 1,5-difenilcarbazona.

Foram também sintetizados outros compostos com quase todos os metais de transição do bloco-d e o 1,5-DPCI. A literatura^{9,10,11,12,13}, descreve o estudo de vários complexos deste ligante com os íons metálicos Ni (II), Cu (IV), Cu (II), Cr(IV), Cr (III), Cr (II), Rh (III), Cd (III).

AGGARWAL e SINGH¹⁴ estudaram as reações do 1,5-difenilcarbazida com haletos de titânio (IV).

Uma particularidade interessante destes complexos é que geralmente eles são coloridos^{11,13,14,15,16}.

Devido a existência de pouquíssimos trabalhos^{15,17,18} do 1,5-difenilcarbazida com lantanídeos, o objetivo deste trabalho é sintetizar, caracterizar e comparar os compostos de adição formados entre:

- a) nitratos de lantanídeos (III) e o 1,5-difenilcarbazida;
- b) cloretos de lantanídeos (III) e o 1,5-difenilcarbazida;
- c) brometos de lantanídeos (III) e o 1,5-difenilcarbazida.

Portanto, dando-se continuidade ao estudo com o 1,5-DPCI, para efeito de caracterização, foram feitas microanálise de C, H e N, análise de terras raras, testes de solubilidade, medidas de intervalo de fusão, medidas de condutância eletrolítica Molar, Titulações Condutométricas, registros de espectros na região do infravermelho, visível e espectroscopia de ressonância magnética nuclear ¹H.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Os lantanídeos e seus compostos

Os lantanídeos são caracterizados pelas sucessivas adições de elétrons aos orbitais 4f. O lantânio e os catorze elementos que o sucedem formam a série mais longa e contínua de elementos quimicamente semelhantes da Tabela Periódica.

Em relação ao preenchimento dos orbitais f nos lantanídeos não se observa uma completa regularidade, como podemos ver na TABELA 2.1, enquanto que, em relação ao íon tripositivo, esta regularidade é mantida. Todos os lantanídeos trivalentes possuem configuração $Xe|4f^n|$ $n = 1, 2, \dots, 14$, com exceção do lantânio¹⁹. Durante a formação de compostos entre os lantanídeos tripositivos com átomos ligantes, segundo SINHA²⁰, evidências espectroscópicas indicam a não participação dos orbitais 4f.

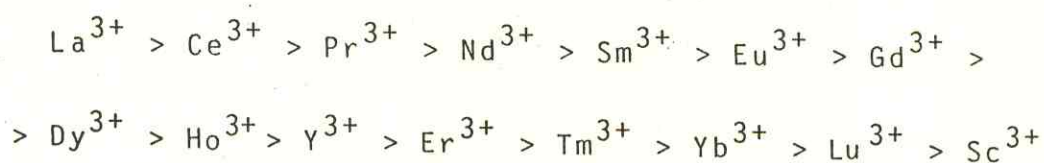
Os orbitais 4f não são de um modo geral úteis na ligação química visto que a energia de estabilização, devido ao efeito do campo cristalino, é de ordem de 100cm^{-1} enquanto que de acordo com THOMPSON⁴ para os elementos do bloco-d, esta energia de estabilização é da ordem de 30.000cm^{-1} . Consequentemente é de se esperar que a ligação com os íons lantanídicos seja predominantemente iônica. Provavelmente, o arranjo geométrico dos ligantes não seja função da ligação e sim, de fatores estéricos.

Deste modo, a ligação metal-ligante é de caráter iônico, apesar da existência de algumas evidências mostrando uma pequena contribuição covalente²¹.

Os íons lantanídicos (III) em alguns aspectos se assemelham aos íons alcalinos terrosos em relação à formação dos compostos²². Esta semelhança é mais acentuada do que em relação aos íons de metais de transição do bloco d, tanto

que algumas vezes os íons lantanídicos (III) têm sido usados para substituir o íon cálcio (II) em sistemas biológicos⁴.

PEARSON²³ classificou os íons de terras raras (III) como pertencentes à classe dos ácidos duros ou da classe "a", fato que explica a sua coordenação com bases também duras (ex.: O, N, F, etc.). Considerando seu raio iônico, a basicidade decresce na ordem:



sendo o íon Ce^{4+} menos básico que qualquer um desses íons tripositivos.

As principais diferenças observadas na química do Escândio (III) comparada com as terras raras (III) são consistentes com o fato de que o Sc (III) é um íon ainda menor do que o íon Lu (III)²⁴. Os íons lantanídeos (III) podem também formar ligações fracas com bases moles, como enxofre e fósforo.

Observamos pela TABELA 2.1 que os subníveis 6s, 6p e 5d se encontram vazios e os orbitais f parcialmente cheios. Isto constitui um atrativo importante para o envolvimento dos orbitais f na ligação, existindo, portanto, uma leve contribuição covalente^{5,25} por parte dos orbitais 4f, devido a relativa blindagem desses orbitais pelos orbitais 5s e 5p.

A atribuição do caráter covalente ou iônico nos complexos de lantanídeos (III) varia de acordo com tipo de complexo em questão. Os complexos mais favoráveis às ligações σ e π são os complexos organometálicos. Uma definição mais exata a respeito destas interações foi sugerida em trabalhos de acordo com THOMPSON⁴.

Os tamanhos dos átomos e íons são determinados pela carga nuclear efetiva e pelo número ou grau de preenchimento das camadas eletrônicas. Na série do La (III) ao Lu (III), existe um decréscimo de tamanho com o aumento do número atômico co

mo resultado da adição de elétrons aos orbitais 4f blindados, e que não compensam o aumento da carga nuclear.

Este decréscimo é conhecido como contração lantanídica, e alcança uma variação de 22% desde o La^{3+} (1,061Å) até o Lu^{3+} (0,848Å), como se observa na TABELA 2.2.

Como a carga é relativamente baixa para o tamanho do íon, isto resulta em um baixo poder polarizante. O outro efeito do raio iônico grande é a influência do número de coordenação dos compostos, favorecendo a formação dos compostos com um número de coordenação maior ou igual a seis.

Como consequência da contração lantanídica, podemos incluir o Y^{3+} dentro da série lantanídica, com um raio iônico situado entre Ho^{3+} e o Er^{3+} . Ela também é responsável pelas variações nas propriedades que permitem a separação fracionada dos lantanídeos.

É importante assinalar que geralmente se observa um decréscimo no número de coordenação dos íons lantanídicos mais pesados, consequência também da contração lantanídica, já que se acrescentam os efeitos estéricos entre os ligantes.

Outra influência importante na formação de compostos com íons lantanídicos (III) é a forte tendência destes íons a se ligarem com moléculas de água.

Devemos considerar também os fatores de ordem cinética, cujos estudos têm demonstrado claramente que a reação entre os íons lantanídicos e vários ligantes em solução é bastante rápida²⁶. A labilidade dos complexos lantanídicos restringe o número e o tipo de complexos que podem ser isolados de soluções.

TABELA 2.1 - Configuração eletrônica e termos espectroscópicos dos lantanídeos no estado fundamental²⁷.

Z	Ln	Configuração (termos espectroscópicos)	
		Ln^0	Ln^{3+}
57	La	$[Xe]4f^0 5d^1 6s^2 ({}^2D_{3/2})$	$[Xe]4f^0 ({}^1S_0)$
58	Ce	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^2 ({}^1G_4)$	$[Xe]4f^1 ({}^2F_{5/2})$
59	Pr	$[Xe]4f^3 6s^2 ({}^4I_{9/2})$	$[Xe]4f^2 ({}^3H_4)$
60	Nd	$[Xe]4f^4 6s^2 ({}^5I_4)$	$[Xe]4f^3 ({}^4I_{9/2})$
61	Pm	$[Xe]4f^5 6s^2 ({}^6H_{5/2})$	$[Xe]4f^4 ({}^5I_4)$
62	Sm	$[Xe]4f^6 6s^2 ({}^7F_0)$	$[Xe]4f^5 ({}^6H_{5/2})$
63	Eu	$[Xe]4f^7 6s^2 ({}^8S_{7/2})$	$[Xe]4f^6 ({}^7F_0)$
64	Gd	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2 ({}^9D_2)$	$[Xe]4f^7 ({}^8S_{7/2})$
65	Tb	$[Xe]4f^9 6s^2 ({}^6H_{15/2})$	$[Xe]4f^8 ({}^7F_6)$
66	Dy	$[Xe]4f^{10} 6s^2 ({}^5I_8)$	$[Xe]4f^9 ({}^6H_{15/2})$
67	Ho	$[Xe]4f^{11} 6s^2 ({}^4I_{15/2})$	$[Xe]4f^{10} ({}^5I_8)$
68	Er	$[Xe]4f^{12} 6s^2 ({}^3H_6)$	$[Xe]4f^{11} ({}^4I_{15/2})$
69	Tm	$[Xe]4f^{13} 6s^2 ({}^2F_{7/2})$	$[Xe]4f^{12} ({}^3H_6)$
70	Yb	$[Xe]4f^{14} 6s^2 ({}^1S_0)$	$[Xe]4f^{13} ({}^2F_{7/2})$
71	Lu	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2 ({}^2D_{3/2})$	$[Xe]4f^{14} ({}^1S_0)$

TABELA 2.2 - Raio iônico de Ln^{3+} hexacoordenado²⁷.

Símbolo	Raio (\AA) do Ln^{3+}
Y	0,880
La	1,061
Ce	1,034
Pr	1,013
Nd	0,995
Pm	0,979
Sm	0,964
Eu	0,950
Gd	0,938
Tb	0,923
Dy	0,908
Ho	0,894
Er	0,881
Tm	0,869
Yb	0,858
Lu	0,848

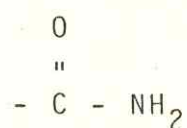
2.2 - Natureza da ligação C=O

A exemplo dos aldeídos e cetonas, as carbazidas são compostos que apresentam o grupo carbonila (CO), o qual é motivo de atenção, porque nos compostos de adição, geralmente a coordenação com o íon metálico se verifica através do oxigênio deste grupo.

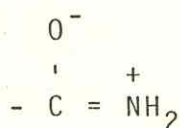
As propriedades características dos compostos carbazidas, tais como a alta estabilidade térmica e fraca basicidade dependem do grupo CO e seus substituintes.

A natureza da ligação do grupo carbonila nas amidas foi objeto de numerosas investigações e discussões nestes últimos anos.

A estrutura do grupo amídico pode ser descrita através dos híbridos de ressonância²⁹:



|1|



|2|

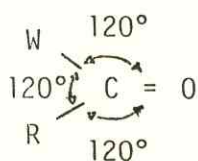
O grupo tem uma grande contribuição da estrutura [2] que enfraquece a ligação $C = O$ e aumenta o caráter de dupla da ligação $C - N$.

A ligação de um grupo eletrofílico ao átomo de nitrogênio reduzirá a contribuição do híbrido de ressonância [2], pois resultará em uma diminuição da tendência de doação de elétrons pelo nitrogênio e que acarretará um deslocamento da banda carbonílica para frequências mais altas. A deslocalização do par de elétrons no nitrogênio intensificará a densidade eletrônica no átomo de oxigênio. As amidas, portanto, apresentam uma grande capacidade doadora de elétrons, podendo atuar como ligantes, quando na presença de íons metálicos fortemente eletropositivos, como, por exemplo, os lantanídeos.

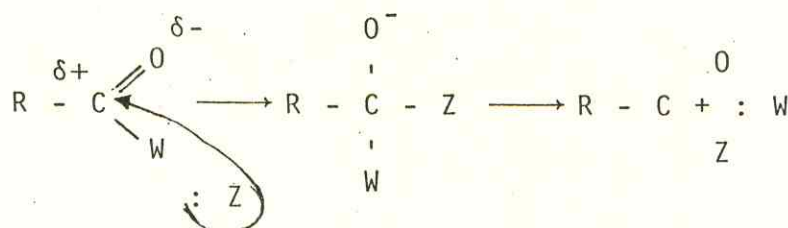
As amidas são mais reativas do que as aminas. A alta reatividade dos compostos de ácido deve-se ao grupo carbonílica. A influência ativante deste grupo exerce-se por dois modos³⁰:

- (a) por ação sobre a distribuição eletrônica;
- (b) por ação sobre a forma da molécula.

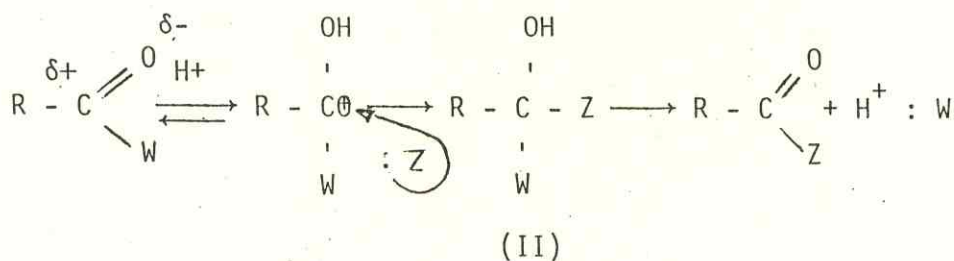
O átomo de carbono carbonílico encontra-se ligado a três átomos por ligações σ ; estas ligações, visto utilizarem orbitais sp^2 são coplanares e fazem entre si ângulos de 120° . O orbital p restante do átomo de carbono, sobrepõe-se ao orbital p do átomo de oxigênio e forma uma ligação π ; entre o Carbono e o Oxigênio existe, pois, uma dupla ligação. A parte da molécula que se encontra na vizinhança imediata do átomo de Carbono Carbonílico, o Oxigênio, o Carbono Carbonílico e os dois átomos de carbono na ligação direta com o átomo de carbono carbonílico são coplanares:



O efeito eletrônico do grupo $C=O$, exerce-se da seguinte maneira: os elétrons δ , pouco firmes, da ligação dupla carbono-oxigênio, são atraídos fortemente na direção do átomo de oxigênio, eletronegativo, em resultado disto, o carbono carbonílico fica deficiente de elétrons e portanto altamente vulnerável a ataque nucleofílico:



Se houver ácido presente, um próton liga-se ao oxigênio da Carbonila, o que faz com que o carbono carbonílico se torne ainda mais deficiente de elétrons e ainda mais vulnerável ao ataque nucleofílico:



2.2.1 - Alguns complexos representativos com ligantes contendo grupos carbonílicos

O número de complexos formados por ligantes contendo o grupo carbonila é muito grande, o maior número de compostos, são derivados da uréia e seus derivados e das amidas³¹.

O ligante N,N,N',N'-tetrametiluréia forma diferentes tipos de complexos com terras raras, dependendo do ânion oposto. Com o íon perclorato os compostos têm a fórmula $Ln(TMU)_6(ClO_4)_3$ para todos os lantanídeos³². Com os íons ClO_4^-

retos os compostos $\text{La}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3$ (provavelmente dimérico) e $\text{Ln}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3$ são formados³³. Para os nitratos, os complexos $\text{Ln}(\text{TMU})_3(\text{NO}_3)_3$ foram encontrados contendo íons nitratos coordenados³⁴ e com os íons tiocianatos os compostos $\text{Ln}(\text{TMU})_5(\text{NCS})_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$); $\text{Ln}(\text{TMU})_4(\text{NCS})_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Er}, \text{Y}$) e $\text{Ln}(\text{TMU})_3(\text{NCS})_3$ ($\text{Ln} = \text{Tm} - \text{Lu}$) foram preparados³⁵. Em todos estes, exceto os compostos percloratos, existe uma substancial soma de ânions coordenados. Os efeitos das diferentes tendências coordenantes dos ânions e da contração lantanídica são claramente evidentes. A estrutura molecular do $\text{Eu}(\text{TMU})_3(\text{NO}_3)_3$ foi determinada³⁶ e os três íons nitratos estão coordenados de maneira bidentada dando um número de coordenação nove para os complexos.

Os compostos do dimetilacetamida têm sido extensivamente estudados com um grande número de sais lantanídicos³⁷. Os resultados são basicamente os mesmos observados com tetrametiluréia, exceto que os impedimentos estéricos aqui, são menores visto que, foi possível preparar $\text{Ln}(\text{DMA})_8(\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$); $\text{Ln}(\text{DMA})_7(\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Y}$) e $\text{Ln}(\text{DMA})_6(\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Tm} - \text{Lu}$).

Foram também estudados complexos formados com as diamidas, diacetamidas³⁸, di-n-butiramida³⁹, N,N-dimetilacetamida⁴⁰, N,N,N',N'-tetrametilmalonamida⁴¹ e N,N,N',N'-tetrametiladipamida⁴². Os percloratos de cada um destes compostos tem a fórmula $\text{Ln}(\text{diamida})_4(\text{ClO}_4)_3$, com exceção do N,N,N',N'-tetrametildilamida pelo qual os complexos de samário e lutécio têm somente três moléculas de diamida. Nos casos dos percloratos são tetraédicos apenas aqueles que se apresentam como não coordenados. Da combinação com os outros ânions mostram uma redução no número de ligantes orgânicos e se encontram coordenados.

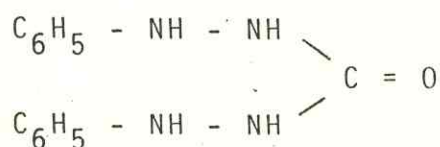
2.3 - Considerações gerais sobre o 1,5-difenilcarbazida

2.3.1 - Introdução

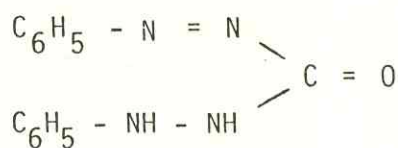
O 1,5-difenilcarbazida (I) é um sólido cristalino branco cujo intervalo de fusão é 168-172°C, é quase insolúvel em água, solúvel em acetona e ligeiramente solúvel em muitos solventes orgânicos, tais como éter-etílico, clorofórmio e etanol.

A oxidação do 1,5-difenilcarbazida com peróxido de hidrogênio ou permanganato de potássio em KOH alcohólico⁴³ dá um produto laranja que pode ser recristalizado em solução etanólica sendo obtido em forma de cristais pontiagudos, cujo ponto de fusão é 157°C.

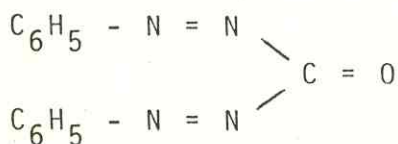
Pensou-se ser o produto o 1,5-difenilcarbazona (II) mas KRUMHOLZ e KRUMHOLZ⁴⁴ mostraram que era de fato uma mistura intermolecular composta de 1,5-difenilcarbazida e 1,5-difenilcarbazona na relação molar 1:1. O 1,5-difenilcarbazona foi sucessivamente separado⁴⁴ e tem ponto de fusão 127°C.



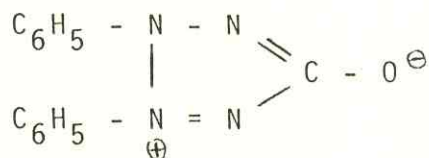
I



II



III



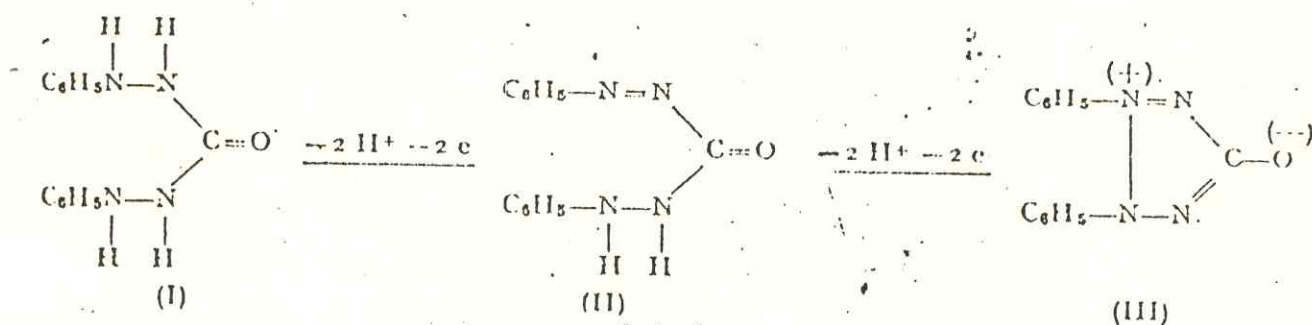
IV

A oxidação do 1,5-difenilcarbazida com sal de prata ou isoamilnitrito⁴⁵ dá um produto branco ligeiramente solúvel em etanol e água que explode em aproximadamente 160°C. Este produto é conhecido como difenilcarbadiazona (III) e BAMBEARG⁴⁶ sugeriu uma estrutura molecular (IV) na forma-β.

A recristalização do 1,5-difenilcarbazida⁴³ é feita da seguinte maneira. Dissolve-se em etanol a quente e adiciona-se água gota a gota até que a solução fique turva. Resfria-se e coleta-se o reagente separado em pequenos cristais que são recolhidos, lavados rapidamente com éter-etílico e em seguida seca-se a 50°C em pouco minutos. Repete-se esta operação até conseguir-se um intervalo de fusão 168-172°C. Dependendo da procedência o produto terá um grau de pureza de 90%.

2.3.2 - Propriedades gerais do 1,5-difenilcarbazida, 1,5-DPCI

KRUMHOLZ e WATZEK⁴⁷ ao pesquisarem a autooxidação da 1,5-difenilcarbazona $C_6H_5-N:N-CO-NH-NH-C_6H_5$ verificaram que a intensidade da cor nas soluções etanólicas do mesmo, aumentava consideravelmente ao passar do tempo. Supõe-se que a 1,5-difenilcarbazona utilizada ainda continha 1,5-difenilcarbazida $(C_6H_5.HN.NH)_2CO$ e que esta em contato com o oxigênio do ar facilmente se oxida a 1,5-difenilcarbazona⁴⁴.



Oxidação da 1,5-difenilcarbazona (I) a 1,5-difenilcarbazona (II) e subsequente oxidação do (II) a difeniloxite trazolbeta (III) procedem facilmente sob a influência de diferentes oxidantes, incluindo o oxigênio do ar como já foi citado⁴⁴. Os produtos formados como resultados destas oxidações podem ser determinados pela análise polarográfica, pois eles são reduzidos a diferentes potenciais de meia-onda⁴⁸.

KRUMHOLZ e KRUMHOLZ⁴⁴ tentaram determinar uma eventual presença de 1,5-difenilcarbazona na 1,5-difenilcarbazona e retirá-la.

Teores de 1,5-difenilcarbazona em 1,5-difenilcarbazona é difícil de determinar pela análise elementar, pois os resultados das duas formas só diferem muito pouco (por ex., no valor mais divergente, o hidrogênio, em $+0,8\%$ devido a formação da dupla ligação).

A 1,5-difenilcarbazona é um reagente orgânico que há algum tempo tem aplicação abrangente na análise química⁴⁹, especificamente na microanálise pois, com o auxílio dele, podem ser elaborados métodos de determinação e de confirmação específicos e muito sensíveis.

Outra propriedade que se deve mencionar é a tendência à formação de complexos coloridos em se tratando da 1,5-difenilcarbazona com metais^{13,14,15,16,17,18}.

1,5-difenilcarbazona é considerada também como um dos melhores reagentes para determinações colorimétricas⁵⁰ de Cromo, e tem sido usada para análise em rochas, minerais, ferro, aço, água, solo, ar, couro e materiais biológicos⁵¹. Uma considerada revisão do uso da 1,5-difenilcarbazona como um reagente de cromo tem sido feita por WELCHER⁵² e uma excelente discussão por SANDELL⁵³.

O intervalo de fusão do 1,5-difenilcarbazona é de 168-172°C, após algum tempo o reagente é oxidado à 1,5-difenilcarbazona, mesmo no estado sólido, é seu intervalo de fusão diminui progressivamente⁴³.

O diagrama do intervalo de fusão para mistura equimolar do 1,5-difenilcarbazona e 1,5-difenilcarbazona (FIGURA 2.1) mostra o procedimento discutido por KRUMHOLZ e KRUMHOLZ⁴⁴.

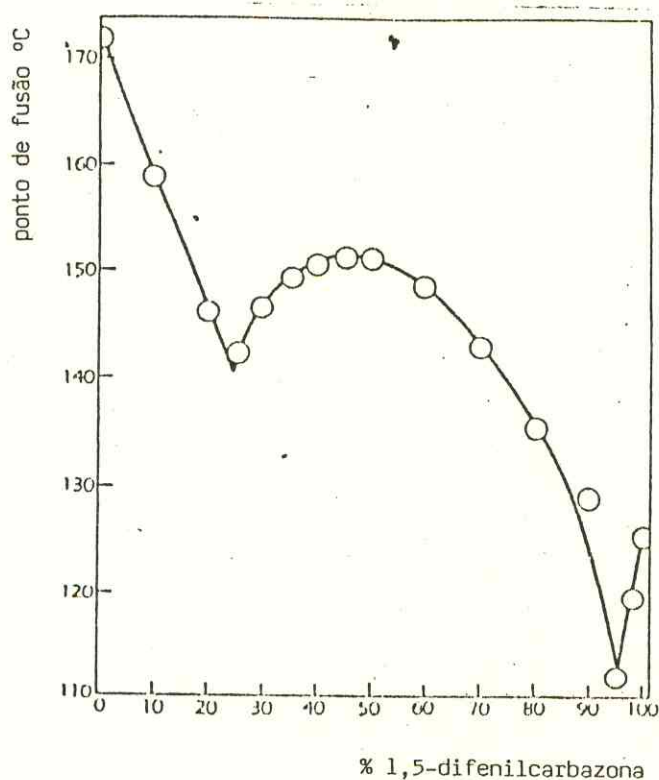


FIGURA 2.1 - Diagrama de ponto de fusão para misturas equimolares do 1,5-difenilcarbazida e 1,5-difenilcarbazona⁴³.

Para misturas ricas em 1,5-difenilcarbazida existe um acentuado decréscimo no ponto de fusão em aproximadamente 140°C devido à formação de um eutético com 20-25% deste composto. Pontos de fusão então aumentam a um máximo, 50% de composição e caem vagarosamente em seguida para um outro provável eutético com 3-5% de 1,5-difenilcarbazona que funde aproximadamente a 110°C. A 1,5-difenilcarbazona pura possui um intervalo de fusão 125-7°C, como já foi mencionado⁴⁴. O máximo em 50% indica a formação do composto intermolecular 1:1 do 1,5-difenilcarbazida e 1,5-difenilcarbazona.

A existência de um composto intermolecular da 1,5-difenilcarbazida com 1,5-difenilcarbazona, sugere a existência de fortes ligações entre as duas moléculas⁴³. Em soluções alcalinas aquosas ocorre ou a dissolução completa, ou, as ligações são enfraquecidas⁵⁴ em extensão tal que, a separação é permitida por extração.

Para caracterizar os compostos puros como a 1,5-difenilcarbazida e 1,5-difenilcarbazona, podemos observar através dos espectros das FIGURAS 2.2 e 2.3 que são os espectros ultra-violeta e infravermelho respectivamente, bem como analisando os dados da TABELA 2.3, que nos mostram suas principais diferenças entre os compostos 1,5-difenilcarbazida e 1,5-difenilcarbazona.

TABELA 2.3 - Valores do $\lambda_{\text{máx}}$ e $\epsilon_{\text{máx}}$ do 1,5-difenilcarbazida, 1,5-difenilcarbazona e difenilcarbadiazona.

Composto	Solvente	$\lambda_{\text{máx}}$ (m μ)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (cm ⁻¹ mol ⁻¹)
1,5-difenilcarbazona	Etanol	230	13.150
		285	11.800
		490	1.870
1,5-difenilcarbazona	Tetracloroeto de carbono	290	13.500
		466	3.300
		563	800
1,5-difenilcarbazida	Etanol	236	20.400
		286	2.900
Difenilcarbadiazona	Etanol	233	12.700
		230	5.800

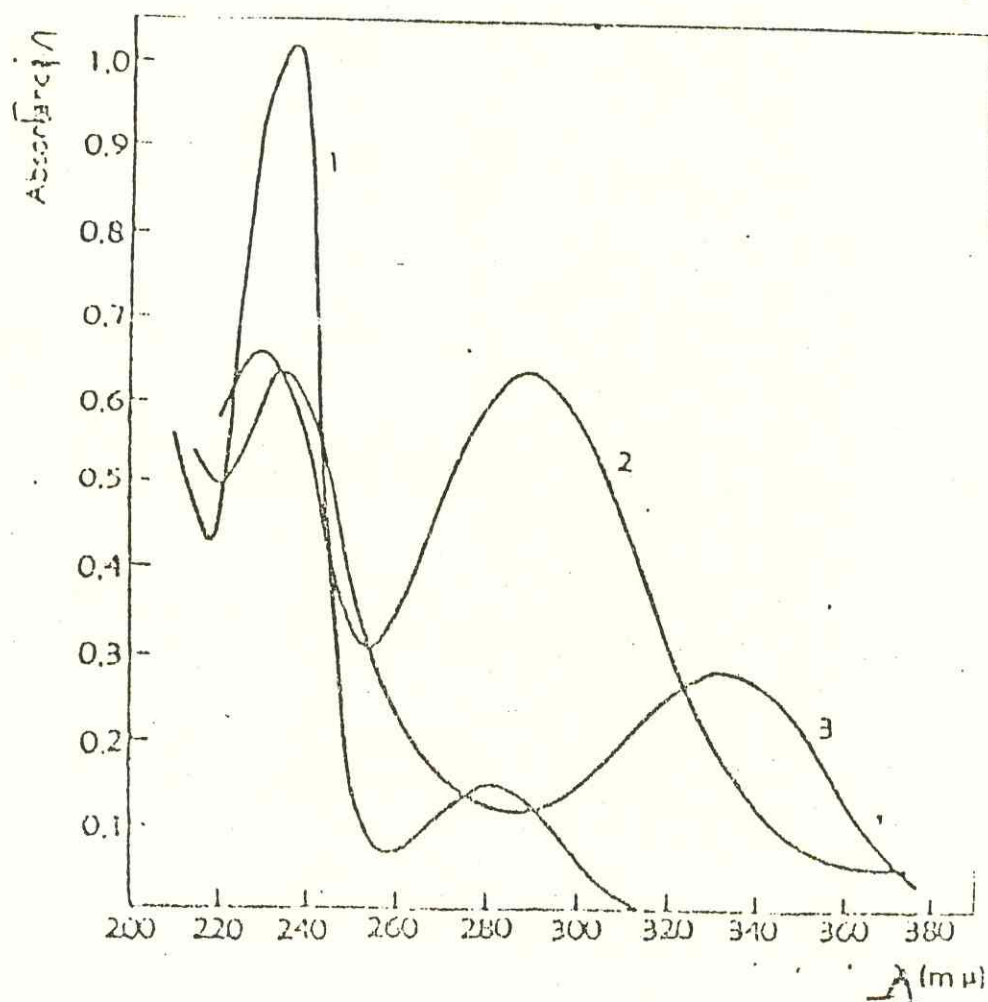


FIGURA 2.2 - Espectros ultravioleta do 1,5-difenilcarbazida (1), 1,5-difenilcarbazona (2) e difenilcarbadiazona (3) em etanol. Concentração $5 \times 10^{-5} M$.

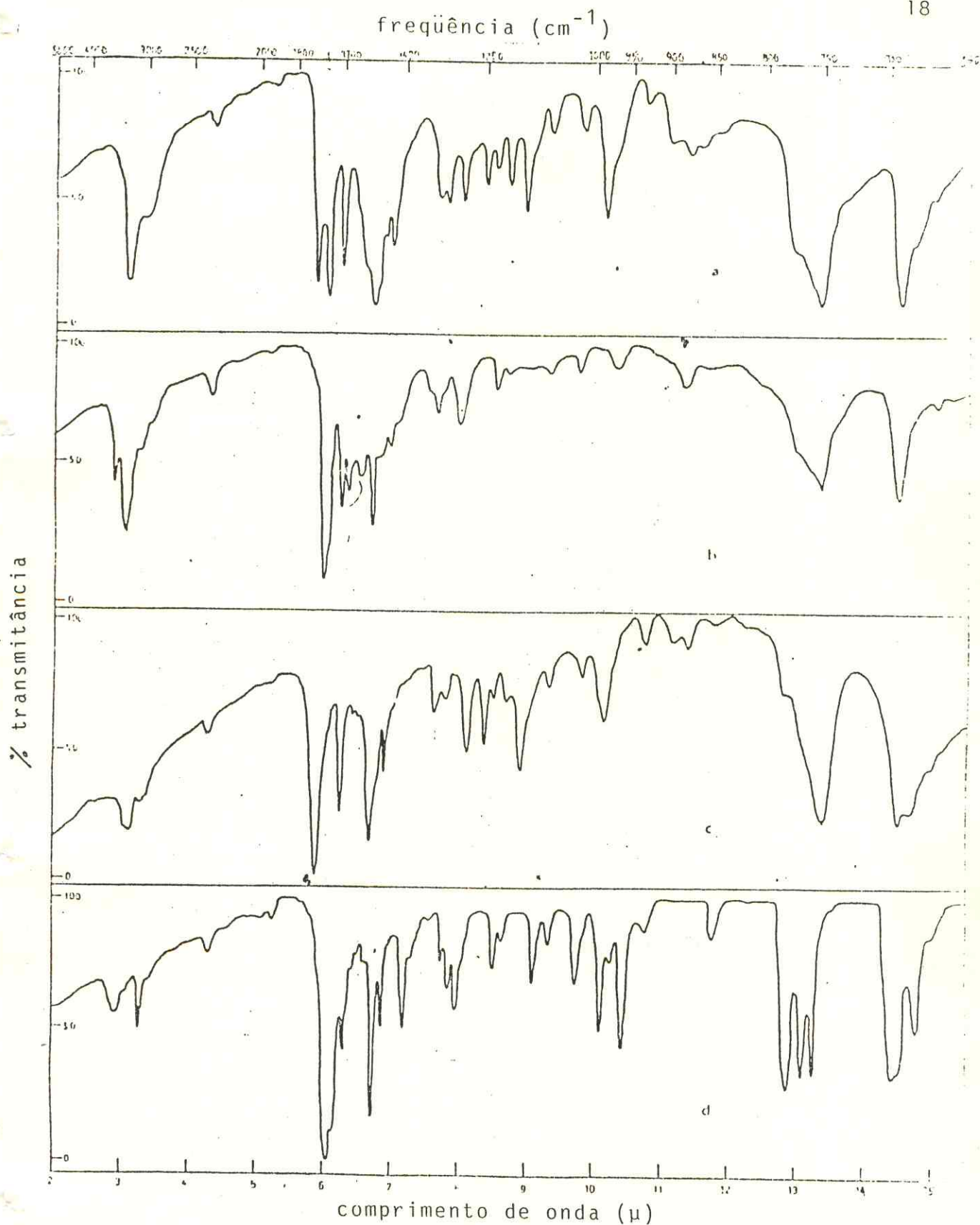


FIGURA 2.3 - Espectro infravermelho do 1,5-difenilcarbazona comercial (a), 1,5-difenilcarbazona (b); 1,5-difenilcarbazona (c) e difenilcarbazona (d) em pastilhas de KBr⁴³.

PATEL e col¹⁵ descreveram também o uso do 1,5-difenilcarbazida como indicador na titulação via EDTA para determinações de Zn (II) e Cu (II).

O uso do 1,5-difenilcarbazida como indicador foi também citado por NORDLING⁵⁵ que o usou em titulações de ferro com cromato, na titulação de cromo e em detecção e determinação de um grande número de ânions e cátions.

SIERRA e MONTANER⁵⁶ utilizaram também o 1,5-difenilcarbazida como indicador de adsorção via titulação de Hg₂(II) com Cl⁻ e Br⁻.

Os indicadores de adsorção têm, como se sabe, o seu principal campo de aplicação em argentometria.

O conhecimento mais profundo do mecanismo de viragem dos indicadores de adsorção derivado da aplicação da teoria da neutralização⁵⁷ constantemente comprovada por trabalhos realizados neste laboratório⁵⁸, têm permitido ampliar muito consideravelmente a base teórica para a busca de indicadores ácido-resistentes como os que se pode variar volumetricamente te ions mercurícos em meio que são sempre fortemente ácidos.

O 1,5-difenilcarbazida é um indicador que ao mesmo tempo que possui uma grande sensibilidade, se comporta como extraordinariamente resistente à acidez nas mercurimetrias, mostrando esta característica de modo muito superior aos indicadores conhecidos até agora.

Em efeito, o 1,5-difenilcarbazida ou o 1,5-difenilcarbazona, pois o primeiro pode se transformar por oxidação no segundo, são ácidos fracos, pois que se comportam como um indicador do tipo ácido AH. A característica de ser muito fraco confere à molécula, a condição de que para se originar a reação:



com os íons metálicos é necessário que, o pH não seja inferior a um certo limite. Poderá chegar a ser tanto mais baixo, quanto mais estável seja o composto metálico do 1,5-difenilcarbazida.

A diferença das combinações com outros íons metálicos é devida à formação de um quelato azul-violeta, que tem lugar somente na superfície do haleto precipitado e quando existe um excesso de íon Hg_2^{+2} .

De outra forma, o excesso de íons Hg_2^{+2} na superfície sem se combinar com o 1,5-difenilcarbazida contribui, por antagonismo eletrostático, a uma expulsão dos íons H^+ que estão mais estáveis ao quelato adsorvido, permitindo-os resistir a maior acidez externa. O quelato mercurioso sobre a superfície da rede é fotosensível (bem como o quelato de prata) porém, em escala, menor. Isto permite efetuar as volumetrias inversas de íons Hg_2^{+2} com íon Cl^- ou íon Br^- , que não é facilitado nas determinações argentométricas⁵⁹.

SIERRA e col⁶⁰ pesquisaram os sistemas Hg_2^{+2} -(1,5-DPCI) e Hg_2^{+2} -(1,5-DPCO) em fases heterogêneas, tendo usado-os independentemente como indicadores de adsorção nas argentometrias de Cl^- , Br^- , CNS^- e I^- . Estes sistemas indicadores permitem titulações em meio fortemente ácido (10^{-3}N) com viragens precisas. Nas titulações de dois halletos como as do $\text{I}^- + \text{Cl}^-$, $\text{I}^- + \text{Br}^-$ e titulações com o $\text{I}^- + \text{CNS}^-$ foram executadas com grande precisão.

CHOE¹⁰ fez o estudo do comportamento polarográfico de complexos do Cd (III) e Cu (II) com o 1,5-difenilcarbazida em DMSO.

RAO e SOUNDAKARAJAM⁶¹ estudaram algumas propriedades deste composto como constante dielétrica, densidade e momento dipolar como podemos observar pelas TABELAS 2.4 e 2.5.

Para determinação espectrofotométrica de Ósmio, JAYA e RAMAKRISHNA⁶² estudaram e prepararam um complexo, utilizando OsO_4 e o 1,5-difenilcarbazida, obtendo bons resultados.

BRAJTER e col⁹, fizeram determinações espectrofotométricas de outros metais, na presença de 1,5-difenilcarbazida destacando-se os seguintes: V (V), W (VI), Rh (III) e Ir (IV).

TABELA 2.4 - Valores de fração molar, constante dielétrica e densidade de alguns compostos à temperatura de $35 \pm 0,01^\circ\text{C}$ ⁶¹.

Composto	Fração Molar	Constante Dielétrica	Densidade
1,5-difenilcarbazida	0,003144	2,2535	1,02028
	0,001448	2,2263	1,01925
	0,002432	2,2474	1,01990
1,5-difenilcarbazona	0,005987	2,3207	1,02171
	0,004370	2,2880	1,02081
	0,003357	2,2645	1,02022
	0,004937	2,2983	1,02107
1,5-difeniltiocarbazona	0,000412	2,2091	-
	0,001261	2,2140	1,01925
	0,001400	2,2137	1,01911

TABELA 2.5 - Valores de momentos dipolares em Debyes de alguns compostos⁶¹.

Composto	Momento Dipolar (D)
1,5-difenilcarbazida	3,77
1,5-difenilcarbazona	3,81
1,5-difeniltiocarbazona	2,51

De acordo com WILLEMS e col¹¹ a estrutura do 1,5-difenilcarbazida é ortorrômbica, Pbnm.

RANTER e col⁶³ comprovaram também a estrutura do 1,5-difenilcarbazida como ortorrômbica.

Na FIGURA 2.4 observamos as seguintes formas ressonantes⁶¹ do 1,5-difenilcarbazida.

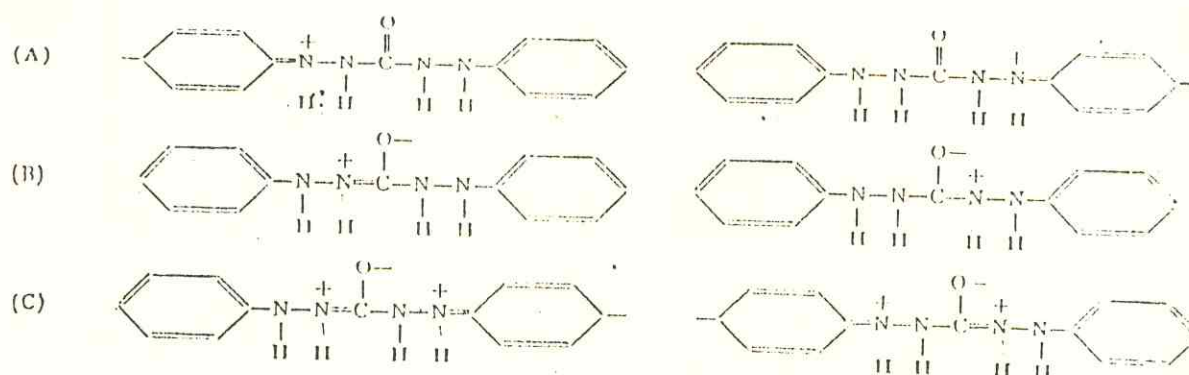
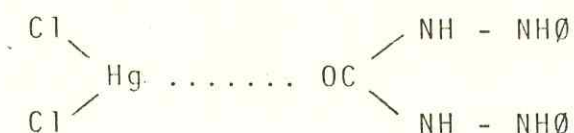


FIGURA 2.4 - Formas ressonantes do 1,5-DPCI.

2.3.3 - Compostos formados entre o 1,5-difenilcarbazida e sais de metais de transição do bloco-d e do grupo IIA da Tabela Periódica

SKINNER e col⁷ como já citamos, obtiveram sais de mercúrio simples com a 1,5-difenilcarbazida. Estes primeiros compostos metálicos foram obtidos pela mistura de uma solução aquosa de HgCl_2 com uma solução etanólica de 1,5-difenilcarbazida. Este complexo tinha forte coloração violeta e um ponto de fusão de 135°C . A análise apontou a fórmula $\text{HgCl}_2(1,5\text{-DPCI})$. Os autores do trabalho atribuem ao HgCl_2 uma ação oxidante que seria responsável pela coloração. Mas, esta ação oxidante que produz a coloração somente acontece caso se ferva esta complexo em água, onde o produto sob liberação de HgCl_2 oxida a uma massa consistente, tipo piche, contendo cloro. Foram formados também compostos coloridos com sais de mercúrio com o 1,5-DPCI.

De acordo com SKINNER e col⁷ a coordenação do composto de $\text{HgCl}_2(1,5\text{-DPCI})$ ocorre da seguinte maneira:



CAZENEUVE⁸ também isolou o complexo de adição $\text{HgCl}_2(1,5\text{-DPCI})$, como também sais coloridos não derivados do 1,5-DPCI porém do seu produto de oxidação à 1,5-DPCO.

Foram sintetizados também complexos entre a 1,5-difenilcarbazida com óxidos ou cloretos de Hg, Cd, Zn, Mg ou Be⁶⁴. Estes complexos também são coloridos, sendo que a cor pela ordem dos elementos acima mencionados varia do azul-violeta até vermelho-cereja.

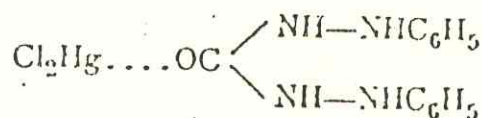
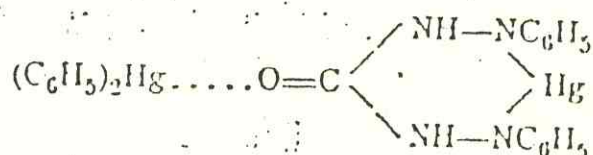
Os óxidos e cloretos de Ca, Ba e Sr não apresentam reações coloridas quando reagem com 1,5-DPCI.

Os compostos previamente citados, ou seja, como Hg, Zn, Mg e Be, em meio ácido provocam um decréscimo na estabilidade cuja sequência vai do Hg-Be.

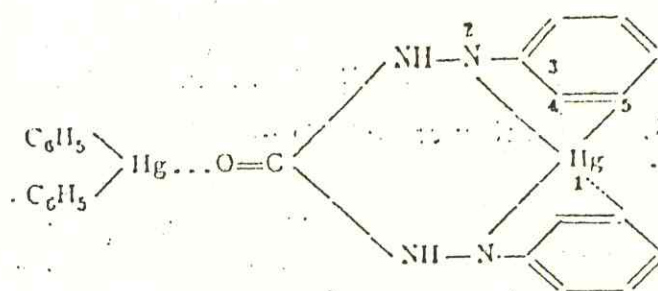
O Hg ainda reage também em uma solução mineral não muito ácida. Cd e Zn reagem em uma solução de ácido acético tamponada. Mg e Be só reagem quando se encontram sob a forma de hidróxidos.

Outro composto obtido com sais de mercúrio e o 1,5-DPCI foi o $(C_6H_5)_2Hg(1,5-DPCI)Hg$, que foi preparado por PFEIFFER e TRUSKIER⁶⁵. Durante a formação deste complexo a cor da solução variou, passando de vermelho ao violeta, tornando-se cada vez mais intensa até que, finalmente, formaram-se cristais de tonalidade verde escuras bastante brilhantes. Estes cristais foram filtrados a vácuo, lavados com álcool metílico a quente e secos a vácuo num dessecador. O filtrado pôde ser aquecido novamente em banho-maria e foram obtidos novos cristais. Os cristais possuíam como propriedade o dicroísmo, ou seja, em luz incidente se apresentavam com cor verde e em luz transmitida violeta, com intervalo de fusão aproximadamente $200^\circ C$. Foram solúveis em água, disulfeto de carbono e piridina, nos quais, também, se decompõem. Com ácidos e álcalis há decomposição imediata. A determinação de Hg foi feita por digestão em H_2SO_4 concentrado e K_2SO_4 a quente. O sal de Hg (I) formado foi oxidado utilizando-se o $KMnO_4$ por gravimetria como sulfeto e por medidas analíticas, via titulação com KCNS.

RUPP e NÖEL⁶⁶ sugeriram duas fórmulas para este complexo:



ou



Outro sal de mercúrio com o 1,5-DPCI que citaremos $(C_6H_5CH_2)_2Hg(1,5-DPCI)Hg$, Foi preparado por WOLF⁶⁷. Este composto apresenta também discroísmo e em luz incidente apresenta cor verde com tendência a azul e, em luz transmitida apresenta cor violeta escura. O intervalo de decomposição é aproximadamente de $150^\circ C$.

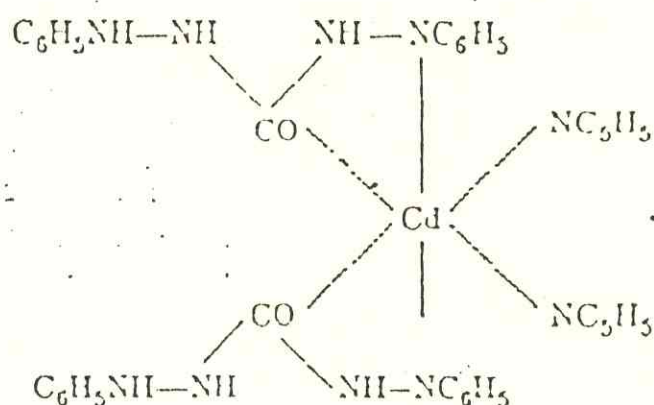
São conhecidos também alguns complexos de sais de cádmio com a 1,5-DPCI, como exemplo inicial temos a formação do $CdCl_2 \cdot 4(1,5-DPCI)$. Este complexo foi estudado por NEUBER⁶⁸ da seguinte maneira: o sal de cádmio e o 1,5-DPCI foram aquecidos em solução aquosa que produziu uma cor azul-vermelho profunda. Com água conseguiu-se precipitar flocos de cor vermelho-violeta, que dissolvidos em etanol a 90% produziram cristais microscópicos de cor amarelo-esverdeado brilhantes, isto, após vários dias. Este composto possui ponto de fusão $150^\circ C$ e se decompõe num intervalo de aproximadamente $205^\circ C$. Este complexo é solúvel em etanol clorofórmio, benzeno e tolueno.

Outro complexo de sal de cádmio com o 1,5-DPCI que foi sintetizado⁸ foi o $(C_5H_5N)_2Cd(1,5-DPCI)_2$.

Os cristais foram formados após 24 horas em repouso, filtrados a vácuo e a água-mãe diluída com mais água, obtendo-se mais uma ou duas cristalizações. Os cristais foram lavados com água até o desaparecimento da reação de Cd, depois fervidos em álcool metílico para retirar a 1,5-difenil-

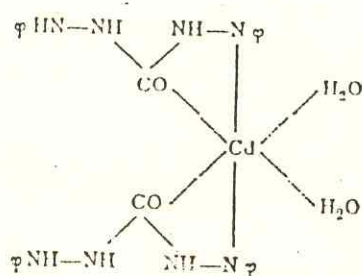
carbazida em excesso e em seguida fez-se a secagem a vácuo. Este complexo possui propriedades dicroíticas de cor azul escuro-esverdeado, que em luz transmitida aparece vermelho-rubi, o seu intervalo de decomposição é abaixo de 100°C e não se funde o que desta maneira, tornou-se impossível com aquecimento a obtenção de um complexo livre de piridina. Solúvel em etanol a quente, clorofórmio, benzeno e acetona com as cores vermelho cereja-azul-violeta e insolúvel em água. Solúvel em ácido acético, apresentando cor vermelha sob vagora decomposição; com ácidos minerais diluídos, ocorre imediatamente a decomposição. Aquecido com KOH ocorre o desenvolvimento da piridina sob a decomposição do complexo.

A determinação de cádmio foi feita da seguinte maneira: o complexo foi aquecido em balão de Kjedal com H_2SO_4 concentrado e K_2SO_4 até se tornar incolor. Foi diluído em água e neutralizado com NaOH e com H_2S precipitado depois, colocado em H_2SO_4 até este deixar de fumar e determinado com sulfato. O complexo obtido tem número de coordenação 6 como mostra a seguinte fórmula:



Outro complexo de sal de cádmio foi formado⁶⁸ como o cádmio-diaquo-didifenilcarbazida, $[\text{Cd}(\text{1,5-DPCI})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ da seguinte maneira: dissolve-se em etanol 1g da 1,5-DPCI e 3g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, precipitados com um excesso de NH_3 concentrada.

Aquece-se durante várias horas em banho-maria com resfriamento por refluxo e deixa-se em repouso durante aproximadamente 12h. Os cristais formados foram filtrados e lavados em HN_3 e HN_4Cl diluídos para retirar sais básicos de Cd precipitados. Os cristais obtidos de cor azul-esverdeada foram fervidos em CH_3OH , para retirar o excesso de 1,5-DPCI, e filtrados a vácuo. As propriedades são as mesmas do composto contendo piridina. Ao ferver o composto em KOH este foi destruído. A seguinte estrutura molecular foi formulada:



Outro complexo como o $\text{Cd}(1,5\text{-DPCI})_2$ foi formado⁶⁸ por duas maneiras, ou seja: a) pelo método do acetato e b) pelo método da anilina.

a. Método do Acetato

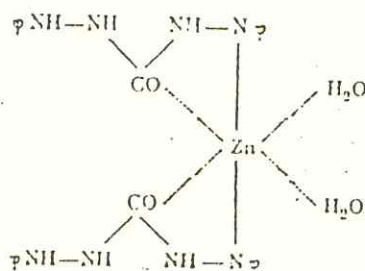
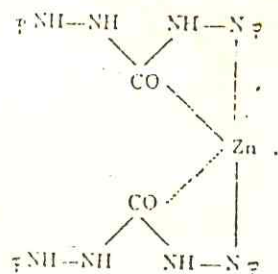
Dissolve-se 1g de 1,5-DPCI em 50cm³ de etanol a quente e 2g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ao qual se adiciona 1g de acetato de sódio. Este líquido de cor vermelho escuro é aquecido durante 10 horas a 75°C em banho-maria. Acrescenta-se 50cm³ de água, conservando-se a solução transparente. Se por acaso esta solução se turvar, ou, se formar precipitado dilui-se este em etanol gota a gota. Após algumas horas surgem precipitados agulhados de cor azul-esverdeada. Deixa-se cristalizar ainda mais durante aproximadamente 12h em repouso. Retira-se os cristais por sucção e dilui-se a água-mãe com água para se obter uma segunda cristalização. Todos os cristais

Dissolve-se 2 moles de 1,5-DPCI em 30cm³ de benzeno, aquece-se em banho-maria, sob uma atmosfera de hidrogênio, adiciona-se 1mol de dietil de zinco.

O líquido torna-se esverdeado e após aquecimento muda para o azul até chegar a um violeta escuro. Passa-se a um condensador de refluxo, evapora-se o benzeno (em banho-maria) até restar uma massa mole de cor violeta. A esta massa adiciona-se 200cm³ de etanol e filtra-se. Após algumas horas formam-se grandes cristais de cor verde-escuro que são filtrados por sucção e secados a vácuo.

A esta preparação do sal de zinco torna-se impossível uma oxidação simultânea, que seria necessária para formação de 1,5-DPCO. Por este motivo, os sais de Zn e Cd de preparação análoga, também podem ser produzidos na ausência do ar. Supõe-se, que todas as sínteses dos complexos aqui descritas sejam carbazidas metálicas. Para caracterizá-las como sais de complexos, não parece ser importante a questão de serem complexos do 1,5-DPCI ou do 1,5-DPCO. Não foi possível tomar uma decisão a respeito disto, na decomposição de CdCl₂.2Py com HCl diluído sob fluxo de CO₂, obteve-se 1,5-DPCO, mas este complexo também poderia ter se formado pela saída do Hidrogênio da carbazida primária em formação⁶⁷.

Estes complexos de sais de zinco com 1,5-DPCI formados, são cristais verde-escuros, que se decompõem num intervalo abaixo dos 100°C e fundem-se a partir dos 180°C. São insolúveis em água e de difícil dissolução em éter (vermelho-violeta) e dissulfeto de carbono (azul-violeta); relativamente fáceis de se dissolver em acetona (vermelho-cereja) e benzeno(vermelho-vinho); facilmente solúveis em álcool etílico e metílico a quente (vermelho-violeta) e muito fáceis de se dissolver em clorofórmio, no qual não ocorre uma recristalização, mas uma separação em escamas. Se decompõe em ácidos minerais e vagarosamente em ácido acético.



Outro sal de zinco que forma complexo com a 1,5-difenilcarbazona e deve ser mencionado é o complexo diaquo-difenilcarbazona de zinco⁶⁴, $\text{Zn}(1,5\text{-DPCI})_2 (\text{H}_2\text{O})_2$ que se forma quando se utiliza 3g do acetato de Zn e adiciona-se a 50cm^3 de etanol dissolvido em 1g do 1,5-DPCI sob a adição de 10cm^3 de piridina (para tamponar o ácido que se libera). Aquece-se durante 2 horas em banho-maria e resfria-se em refluxo, caso precipitar acetato de zinco, básico, este será dissolvido gota a gota com ácido acético diluído. Após o resfriamento despeja-se o líquido vermelho escuro que é cristalizado e diluído com água suficiente a não permitir turvação. Após repouso por vários dias precipitam-se agulhas verdes-brilhantes que são retiradas por sucção, lavadas com água e recristalizadas em álcool metílico. Este complexo formado possui propriedades dicroíticas, ou seja, são azuis-esverdeados e a luz transmitida vermelho-cereja. Possui ponto de fusão $178,5^\circ\text{C}$ com decomposição. A provável estrutura corresponde a um sal de complexo metálico, agregando-se a ele duas moléculas de água, como pode-se ver acima.

A 1,5-difenilcarbazida também forma complexo com sais de Magnésio de maneira semelhante, ou seja, em termos de preparação aos complexos da 1,5-DPCI com sais de Zn e Cd⁶⁷.

Dissolve-se 5cm³ de etanol em 0,6g de MgCl₂ e 0,9g de acetato de sódio. Filtra-se o NaCl formado, adicionando-se 0,5g de 1,5-DPCI, 2,5cm³ de piridina em ebulição. Aquecendo-se durante tempo prolongado, há decomposição por causa da água, ao mesmo tempo, caso deixe-se de adicioná-la precipitam-se sais de MgPy. Deixa-se em repouso durante aproximadamente 12 horas e dilui-se para o dobro do volume. Em seguida deixa-se novamente em repouso por 48 horas, tempo suficiente para formação de cristais verdes brilhantes, microcopicamente pequenos.

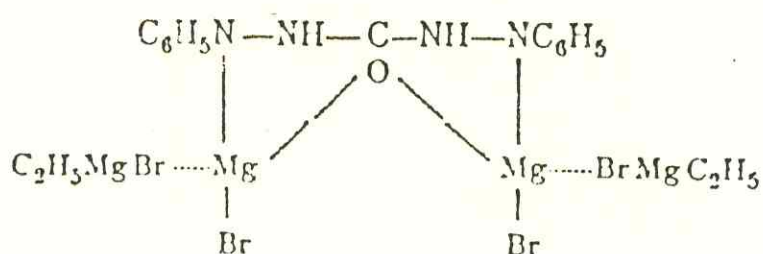
Outro complexo formado⁶⁴ foi o (1,5-DPCI)(MgBr)₂. 2C₂H₅Mgbr, que não foi possível se obter em forma analiticamente pura. Obteve-se um produto de decomposição derivando a fórmula da página seguinte.

Este complexo foi preparado utilizando-se 10g de C₂H₅Br, 2g de Mg e 50cm³ de éter absoluto. Produz-se uma mistura de acordo com a síntese de Grignard. Transfere-se esta mistura para um funil de separação, que depois é filtrado e é passado a um balão ao qual se encontra 4g de 1,5-DPCI dissolvidos em 400cm³ de benzeno. Aquece-se em banho-maria sob atmosfera de Hidrogênio seco e a solução dentro de alguns minutos adquire uma cor violeta-escura. Ferve-se esta solução durante 2 horas em banho-maria e deixa-se em repouso por 10 horas num frasco bem fechado onde se separam cristais de cor violeta escura. Filtra-se sob atmosfera de N₂ em aparelho de Schlenk, lava-se várias vezes com éter. Após serem retirados do aparelho os cristais foram secos com H₂SO₄, sob vácuo. Isto devido a estrutura cristalina extremamente fina, não conseguiu-se secá-los em fluxo de N₂, mesmo após algumas horas.

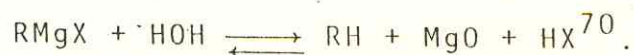
Os cristais obtidos são muito finos, de cor violeta, facilmente solúveis em éter e insolúveis em benzeno. Depois de feita a análise de Mg e Br, encontrou-se para o Mg=12,00% e Br=38,59%, isto, corresponde a uma relação atômica Mg:Br =

1,02:1. Os dois elementos se apresentam aqui, na mesma relação que se apresentam no composto de Grignard.

Em seguida, tentou-se determinar, quantos moles de C_2H_5MgBr reagiram com 1 mol de 1,5-DPCI. Para esta finalidade deixou-se que o complexo adquirisse peso constante ao ar, onde ele se transformou sob decomposição e por absorção de água em um produto de cor vermelho claro que pela análise, comprovou-se ser uma mistura de 1,5-DPCI + 4($MgOHBr + 4H_2O$). Fez-se novamente determinações de Mg e Br e foram encontrados valores mais altos, provavelmente oriundos da contaminação com C_2H_5MgBr do produto inicial. Por isso, supõe-se para a fórmula original a seguinte constituição.

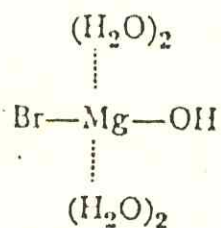


De acordo com esta fórmula todo átomo de Mg ligado a 1,5-difenilcarbazida, 1,5-DPCI, tem como número de coordenação 4 com uma molécula de Grignard encostada e inalterada. A cor vermelha da mistura desaparece por extração com álcool metílico e provavelmente é devida a uma quantidade mínima do $Mg(1,5-DPCI)$, que se forma ao lado da molécula de Grignard. Como se sabe, a decomposição de Grignard pela água ou ligações OH produz carboidratos e restos de sais básicos de Mg. As transformações ocorridas podem ser representadas pelas reações:

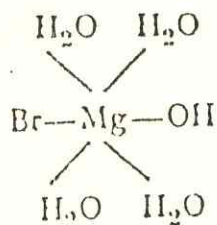


Pela identificação dos produtos obtidos pela transformação do complexo $(1,5\text{-DPCI})(\text{MgBr})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ parece estar confirmado, que, de fato se forma o complexo $\text{MgOHBr} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Este pode ter o número de coordenação 4.

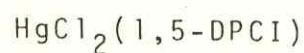


ou número de coordenação 6



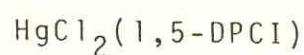
2.3.4 - Referências bibliográficas aos compostos formados entre o 1,5-difenilcarbazida e sais metálicos de transição do bloco-d e do grupo IIA da tabela periódica

COMPOSTOS	ANO	REFERÊNCIA
-----------	-----	------------



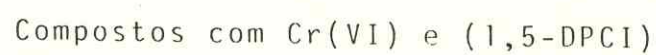
(1887)

7



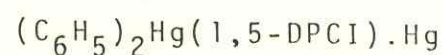
(1900)

8



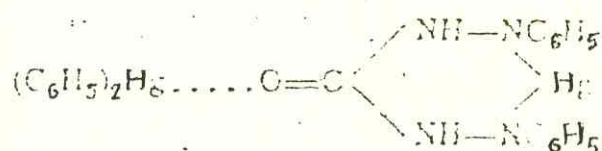
(1900)

8



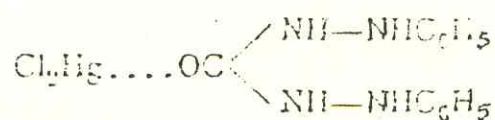
(1906)

65



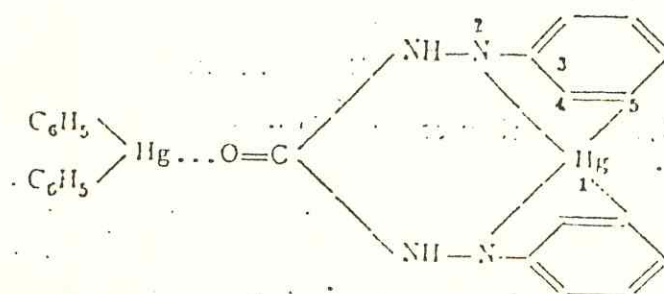
(1906)

66



(1906)

66



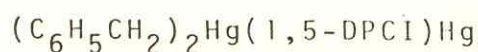
(1906)

66

COMPOSTOS

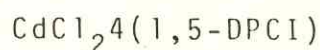
ANO

REFERÊNCIA



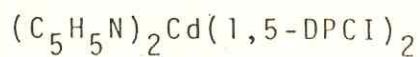
(1913)

67



(1922)

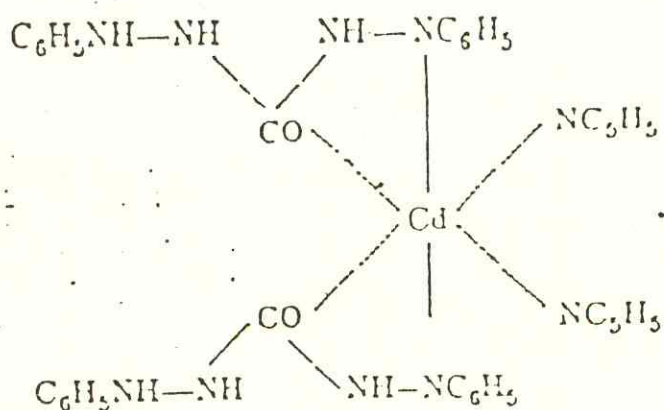
68



(1922)

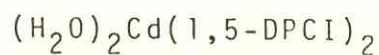
68

cuja formulação seria:



(1922)

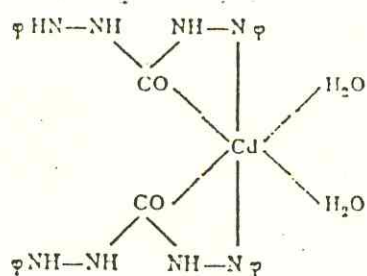
68



(1922)

68

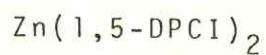
cuja formulação seria:



COMPOSTOS

ANO

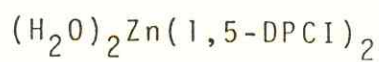
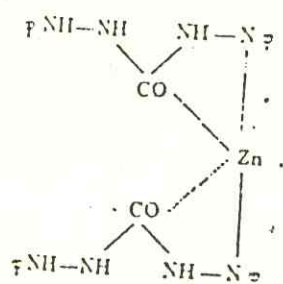
REFERÊNCIA



(1924)

64

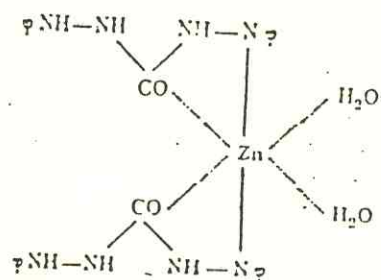
cuja formulação seria:



(1924)

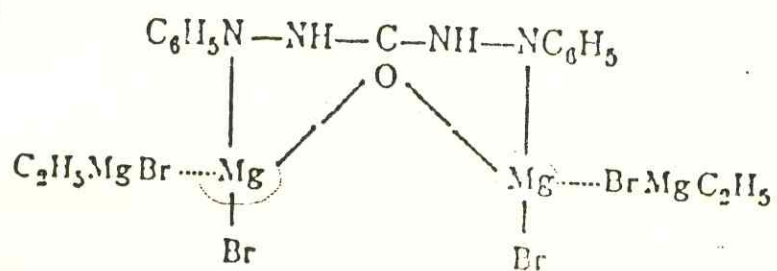
64

cuja formulação seria:



(1924)

64

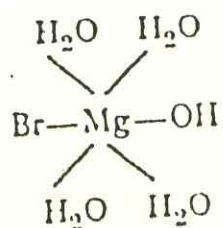
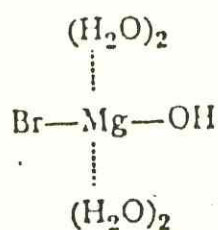


COMPOSTOS

ANO

REFERÊNCIA

e que por decomposição seria:



Compostos do Mg(1,5-DPCI)	(1929)	104
Compostos com Polônio e 1,5-DPCI	(1931)	105
Complexos com Hg(II) e 1,5-DPCI	(1933)	106
Compostos com Hg(II), Cu(II), Fe(II), Cd, Mo(II), Cr(II)	(1937)	49
Compostos de 1,5-DPCI, com metais como Cu(I), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Hg(I), In(III), Tl(III), Sn(II), Tl(I), Pb(II), Bi(III), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Pt(II)	(1942)	107
Compostos com Cr(VI) e 1,5-DPCI	(1947)	108

COMPOSTOS	ANO	REFERÊNCIA
Complexo de Cu(II) e (1,5-DPCI)	1950	109
Complexos com Cr(II) e (1,5-DPCI), Ferro Metálico, V(V), Mo(VI), W(VI), Al(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II)	(1953)	110
Cr(II), com (1,5-DPCI)	(1954)	54
Complexo V(V), com 1,5-DPCI	(1957)	111
Cr(VI) com (1,5-DPCI)	(1958)	112
Cu(II) com (1,5-DPCI)	(1958)	113
Cr(VI) com (1,5-DPCI)	(1959)	114
Compostos do Re(IV) com (1,5-DPCI)	(1960)	115
Cu(II) com (1,5-DPCI)	(1961)	116
Cu(II), Hg(I), Hg(II) Fe(III), Cu(I), Mn(II) Ni(II), Zn(II), Hg ₂ (II) Pb(II), Fe(II), Co(II) Cd(II), Sn(II)	(1963)	117
Complexos de Hg(I) e Hg(II) com (1,5-DPCI)	(1962)	118
Complexo de (Os : 1,5-DPCI)	(1961)	119
Complexo (Tc : 1,5-DPCI)	(1963)	120

COMPOSTOS	ANO	REFERÊNCIA
Hg(I), Hg(II), Cu(II), Fe(III) com (1,5-DPCI)	(1961)	121
Cr(VI) com (1,5-DPCI)	(1963)	122
Re(1,5-DPCI)	(1964)	123
Cr(VI), com (1,5-DPCI)	(1964)	50
Ti(IV) com 91,5-DPCI)	(1970)	14
Cr(VI) com (1,5-DPCI)	(1974)	124
Cr(VI), Cr(III), Cr(II) com (1,5-DPCI)	(1977)	11
Cr(VI), Cr(III), Cr(II), Hg(I), Hg(II), Cd(II), com (1,5-DPCI)	(1979)	63
Complexo de Os : (1,5-DPCI) partindo de OsO ₄	(1982)	62
Complexo com Co(II), Cu(II), Pd(II), V(V), Ru(III), com (1,5-DPCI)	(1981)	62
Rh(III) e Ir(IV) com (1,5-DPCI)	(1983)	9
Rh(III) com (1,5-DPCI)	(1985)	12

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Matérias-primas

3.1.1 - 1,5-difenilcarbazida

O 1,5-difenilcarbazida, 1,5-DPCI, ligante usado na preparação dos nossos compostos de adição, foi de procedência da VETEC QUÍMICA FINA LTDA., com pureza de 90%, observada através de confronto do seu espectro na região do infravermelho com o existente na literatura^{13,43} e medida de seu intervalo de fusão.

3.1.2 - Óxidos de lantanídeos (III)

Os óxidos utilizados foram procedentes da VENTRON CORPORATION (Alfa Products), com 99,9% de pureza e composição geral Ln_2O_3 com exceção feita ao óxido de praseodímio de composição Pr_6O_{11} .

3.1.3 - Solventes

Nitrometano de procedência MERCK, foi destilado duas vezes. Na primeira destilação utilizou-se um sistema simples e depois estocou-se por 24h numa peneira molecular de 4\AA . Em seguida, este Nitrometano, já destilado, foi submetido a uma destilação fracionada, numa coluna envolta com resistência elétrica. Recolheu-se a fração a um ponto de ebulição de $98,5^\circ\text{C}$

à pressão ambiente de 760mmHg. Este nitrometano apresentou uma condutividade específica $5,495 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Acetonitrila e metanol utilizados nas medidas de condutância eletrolítica molar, foram de procedência MERCK; não foram purificados, em virtude de apresentarem condições adequadas para as medidas como baixa condutividade específica e alta resistência. Valores da condutividade (Ls) específica $1,4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para a acetonitrila e de $2,58 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para o metanol. Estes valores das condutividades específicas dos solventes utilizados são maiores que os apresentados por GEARY⁷¹ na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 - Propriedades dos solventes utilizados em medidas de condutância⁷¹.

Solvente	Viscosidade ($\text{g}^{-1} \text{seg}^{-1}$)	Constante Dielétrica	Condutividade Específica ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Nitrometano	0,595 ^b	35,9 ^a	$6,56 \times 10^{-7}$
Acetonitrila	0,325 ^b	36,2 ^a	$5,90 \times 10^{-8}$
Metanol	0,545 ^a	32,6 ^a	$1,50 \times 10^{-9}$

a = 25°C e b = 30°C.

Acetona P.A e etanol P.A, procedentes da MERCK que foram utilizados na solubilização do 1,5-difenilcarbazida e dos nitratos, cloretos e brometos hidratados de terras raras, não receberam nenhum tratamento prévio.

3.1.4 - Outros reagentes

Foram utilizados hidróxido de amônio (NH_4OH) e ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), ambos procedentes da MERCK, na análise do metal, pelo método do óxido oxalato⁷².

3.2 - Preparações

3.2.1 - Preparação dos nitratos hidratados de lantanídeos (III)

Os nitratos hidratados de lantanídeos (III), foram obtidos a partir de seus óxidos correspondentes, pela dissolução destes em excesso de ácido nítrico a quente. O excesso do ácido foi evaporado em banho-maria, fazendo-se um controle de pH até aproximadamente 5,5.

A secagem final foi feita em dessecador a vácuo sobre CaCl_2 anidro.

3.2.2 - Preparação dos cloretos hidratados de lantanídeos (III)

Os cloretos hidratados de lantanídeos (III) foram preparados pela reação do ácido clorídrico diluído (1:10) com os óxidos dispersos em água quente e em pequeno excesso. A mistura inicialmente turva foi ficando clara até que quando o pH atingiu o valor aproximadamente 5,5, a solução foi filtrada para eliminar o excesso do óxido. O filtrado foi evaporado em banho-maria até quase completa secura e depois transferido para um dessecador a vácuo, sobre CaCl_2 anidro.

3.2.3 - Preparação dos brometos hidratados de lantanídeos (III)

Os brometos hidratados de lantanídeos (III) foram obtidos também, a partir de seus respectivos óxidos. Adicionou-se um pouco de água aos óxidos e depois ácido bromídrico gota a gota, testando-se sucessivamente o pH. O excesso do ácido foi evaporado em banho-maria, em seguida, testou-se o pH até atingir aproximadamente 5,5.

A secagem final foi feita em dessecador a vácuo, sobre CaCl_2 anidro.

3.2.4 - Síntese dos compostos de adição

As sínteses dos compostos de adição foram feitas utilizando-se uma solução aproximadamente 0,1M de 1,5-difenilcarbazida, em acetona, que foi adicionada a uma solução de aproximadamente 0,03M do $\text{LnX}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, Cl^- e Br^-) em etanol na razão molar 1:3. Os complexos foram obtidos após um período de 72 horas. A secagem final foi feita em dessecador a vácuo sobre CaCl_2 anidro.

3.3 - Procedimentos analíticos

3.3.1 - Determinação quantitativa do íon lantanídeo (III)

Para determinação do percentual de lantanídeos nos compostos obtidos, utilizou-se aproximadamente 350mg do composto que foi dissolvido em metanol e água destilada na proporção de 1:1, em banho-maria. Foi adicionado NH_4OH numa temperatura em torno de 80°C e começa a ocorrer a desagregação da amostra devido ao aparecimento do precipitado do hidróxido de lantanídeo (III). Deixa-se digerir por 3 horas, filtra-se lavando o precipitado com NH_4OH diluído.

Em seguida, dissolve-se o precipitado com HCl diluído e adiciona-se o NH_4OH fazendo-se o controle do pH até aproximadamente 8, utilizando-se como indicador o vermelho de metila.

Adiciona-se uma solução saturada de ácido oxálico vagarosamente, e deixa-se digerir em banho-maria, por 4 horas, acrescentando-se 200ml de água quente.

Finalmente adiciona-se uma solução diluída de ácido oxálico formando-se então o oxalato de lantanídeo que depois de filtrado é lavado com ácido oxálico diluído.

Coloca-se em um cadinho tarado que é levado a uma mufla, aquece-se até 900°C. Em seguida pesa-se o óxido do respectivo sal que deu origem ao composto, obtendo-se daí o percentual do lantanídeo⁷².

3.3.2 - Determinações quantitativas de carbono, nitrogênio e hidrogênio

As determinações de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram feitas por um microanalisador da PERKIN-ELMER, modelo 240 do Instituto de Química da USP.

3.4 - Caracterização dos compostos de adição

3.4.1 - Testes de solubilidade

Foram realizados testes de solubilidade para os compostos de adição, empregando-se diversos solventes de diferentes graus de polaridade como acetona, éter-etílico, clorofórmio, etanol, nitrometano, acetonitrila, metanol e tetra-hidrofurano.

Estes testes foram feitos qualitativamente, com pequenas quantidades de amostra, em um tubo de ensaio, utilizando em torno de 2ml do solvente à temperatura ambiente.

3.4.2 - Medidas dos intervalos de fusão

Os compostos em porções mínimas foram colocados entre pequenas lamínulas de vidro, observando-se o início e o término da fusão.

Estes intervalos de fusão foram obtidos utilizando-se o aparelho METTLER EP5 de precisão $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

3.4.3 - Medidas de condutância eletrolítica molar

Estas medidas foram realizadas num condutivímetro Hesan, SCHEIZ de fabricação suíça à temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ fazendo-se o controle desta temperatura, com um termômetro acoplado a uma cuba com entrada e saída de água circulando para manter constante esta temperatura.

Para estas medidas, empregou-se soluções aproximadamente milimolares dos compostos das séries que foram obtidas, ou seja, dos nitratos, cloretos e brometos hidratados de lantanídeo (III).

A constante da cela $K_c = 0,6814\text{cm}^{-1}$ determinada através de medidas obtidas com uma solução aquosa de KCl a concentrações milimolares.

3.4.4 - Titulações condutométricas

Estas medidas foram realizadas num condutômetro METTLER LBR a uma temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$. O controle da temperatura foi obtido, colocando-se o becker com a solução e a célula de condutância em um recipiente maior contendo água.

As soluções que foram utilizadas possuíam concentrações milimolares que variavam em torno de 10^{-3}M para os sais, ou seja, os nitratos, cloretos e brometos hidratados de lan-

tanídeo (III) e de 10^{-2} M para o 1,5-DPCI.

Para estas titulações empregou-se ainda uma bureta automática com precisão de 0,05% e um agitador magnético.

3.4.5 - Espectros de absorção na região do infravermelho

Espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no espectrofotômetro PERKIN-ELMER, modelo 283B. Para obtenção destes espectros, utilizou-se pastilhas de KBr, na região de 4000cm^{-1} a 200cm^{-1} .

3.4.6 - Espectros de emissão na região do visível (fluorescência)

Os espectros de fluorescência foram registrados em um espectrofotômetro de fluorescência PERKIN-ELMER modelo MPF 44B. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido. As amostras em seu estado sólido, foram excitadas com um feixe de luz com comprimento de onda 395nm originário de uma lâmpada de Xenônio com potência de 150W, sendo a região estudada compreendida na faixa de 520 a 720nm.

3.4.7 - Tentativa de obtenção de espectros de absorção na região do visível

Foram realizadas tentativas de obtenção do espectro eletrônico na região do visível dos compostos de adição $\text{NdX}_3\text{LyH}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^- \text{Br}^-$; $\text{L} = 1,5\text{-DPCI}$; $\text{X} = 3,5$; $\text{Y} = 4,8$) no estado sólido e em soluções de etanol e acetona, na região correspondente a transições hipersensitivas 560-700nm, sendo utilizada para este fim, o espectrofotômetro VARIAN, modelo CARY 17D e cube

ta de quartzo de 1,0cm de caminho ótico. Os compostos também nesta faixa de comprimento de onda, apresentam forte pico que não foi possível registrar devido a forte coloração violeta escura, provocando uma absortividade molar bem maior, de tal maneira que foi impossível registrar nas condições testadas.

3.4.8 - Espectros de RMN¹H

Os espectros de ressonância magnética nuclear protônica foram obtidos num espectrometro Bruck a 80MHz, tendo sido as amostras solubilizadas em DMSO deuterado, utilizando-se como padrão externo o tetrametilsilano (TMS).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Aspectos gerais e propriedades dos compostos de adição

Os compostos de adição isolados a partir dos nitratos, cloretos e brometos de lantanídeos (III) e o 1,5-difenilcarbazida possuem aspecto cristalino de coloração violeta escuro e higroscópicos.

As análises do conteúdo do metal e as microanálises de carbono, nitrogênio e hidrogênio se encontram listadas na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 - Resultados analíticos dos compostos de adição.

Composto	Lantanídeo %		Carbono %		Nitrogênio %		Hidrogênio %	
	teór.	obs.	teór.	obs.	teór.	obs.	teór.	obs.
La(NO ₃) ₃ 4(1,5-DPCI) 4H ₂ O	10,16	10,46	45,67	44,41	19,47	19,27	4,73	5,00
Pr(NO ₃) ₃ 3(1,5-DPCI) 2H ₂ O	12,92	13,25	42,94	43,11	19,27	19,01	4,22	4,57
Nd(NO ₃) ₃ 3(1,5-DPCI) 8H ₂ O	12,19	12,55	38,90	38,08	17,40	17,18	4,82	4,33
Eu(NO ₃) ₃ 6(1,5-DPCI) 2H ₂ O	8,31	8,29	51,2	52,71	20,68	20,67	4,86	5,00
LaCl ₃ 8(1,5-DPCI)	6,36	6,32	57,16	56,12	20,52	21,60	5,13	5,63
EuCl ₃ 4(1,5-DPCI) 6H ₂ O	11,69	11,74	48,06	48,02	17,16	17,23	5,10	5,30
DyCl ₃ 6(1,5-DPCI) 4H ₂ O	9,05	9,03	52,15	52,49	18,72	21,69	5,12	5,72
LaBr ₃ 6(1,5-DPCI)	8,05	7,90	54,28	54,34	19,69	21,34	4,90	5,48
NdBr ₃ 5(1,5-DPCI) 4H ₂ O	8,60	8,50	46,78	45,82	16,79	17,32	4,72	4,73
EuBr ₃ 6(1,5-DPCI)	8,23	8,18	50,72	51,56	18,20	18,25	4,55	4,98
DyBr ₃ 6(1,5-DPCI) 6H ₂ O	8,20	8,00	47,07	45,77	16,96	17,82	4,89	5,10
HoBr ₃ 6(1,5-DPCI)	8,87	9,12	50,30	50,93	18,08	18,23	4,52	5,14

4.2 - Testes de solubilidade

Os testes de solubilidade foram realizados utilizando-se pequenas quantidades dos compostos em tubos de ensaio e aproximadamente 2ml do solvente, à temperatura ambiente.

Os compostos da série dos nitratos e cloretos de lantanídeo (III) com o 1,5-DPCI são solúveis em acetona, metanol, etanol, acetonitrila, nitrometano e tetrahydrofurano.

Para os compostos da série dos brometos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI, observou-se solubilidade em acetona, metanol, etanol e tetrahydrofurano, sendo portanto insolúveis em acetonitrila e nitrometano.

4.3 - Medidas de intervalo de fusão

Todos os compostos apresentam intervalos de fusão bem caracterizados, não havendo evidência de decomposição em nenhum deles. Na TABELA 4.2 se encontram os intervalos de fusão para os compostos de adição preparados.

Os nitratos são menos estáveis que os cloretos e brometos, como podemos observar pelos intervalos de fusão mais baixos dos compostos da série dos nitratos de lantanídeos (III) em comparação com os compostos da série dos cloretos e brometos de lantanídeo (III) com o 1,5-DPCI.

Supõe-se que a capacidade coordenante do íon nitrato juntamente com os fatores estéricos tenham influenciado na diminuição do intervalo de fusão, visto que, os compostos da série de cloretos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI, o ânion Cl^- , não se encontra coordenado, como podemos comprovar pelas medidas de condutância eletrolítica molar. Nos compostos da série dos brometos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI o ânion Br^- encontra-se parcialmente coordenado, também verificado pelo comportamento destes, nas medidas de condutância eletrolítica molar.

TABELA 4.2 - Intervalos de fusão dos compostos de fórmula geral $\text{LnX}_3 \cdot x(1,5\text{-DPCI}) \cdot y\text{H}_2\text{O}$; $\text{X}=\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$; $x=3$ a 8 e $y=0$ a 8 .

Composto	Intervalo
1,5-DPCI	168,1-172,0
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	123,2-128,8
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3(1,5\text{-DPCI}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	130,0-133,2
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3(1,5\text{-DPCI}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	135,0-140,8
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	136,7-140,7
$\text{LaCl}_3 \cdot 8(1,5\text{-DPCI})$	138,1-141,4
$\text{EuCl}_3 \cdot 4(1,5\text{-DPCI}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	139,8-142,4
$\text{DyCl}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	141,6-145,7
$\text{LaBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$	145,0-147,0
$\text{NdBr}_3 \cdot 5(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	146,8-140,0
$\text{EuBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$	145,9-149,7
$\text{DyBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	138,1-139,8
$\text{HoBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$	136,4-138,1

Além do poder cordenante já discutido o tamanho do íon poderá afetar, visto que, os compostos da série dos brometos de lantanídeo (III) com o 1,5-DPCI possuem os maiores intervalos de fusão, como podemos observar na TABELA 4.2.

4.4 - Medidas de condutância eletrolítica molar

As medidas de condutância são empregadas na determinação e elucidação das características estruturais dos compostos.

Segundo GEARY⁷¹ é possível caracterizar compostos de coordenação em relação ao número de eletólitos. Para isto é

necessário fazer medidas de condutância eletrolítica molar. Alguns cuidados tanto na obtenção dos valores numéricos, quanto na interpretação dos resultados devem ser tomados. Outro fator importante é a escolha do solvente adequado. Deve-se levar em conta qualidades, tais como baixa viscosidade, elevada constante dielétrica, facilidade de purificação e pequena capacidade doadora em relação aos íons metálicos.

O cuidado com a viscosidade se justifica, uma vez que ela exerce influência na mobilidade do íon. Quanto maior a viscosidade do solvente, menor a velocidade de deslocamento do íon. Um solvente com baixa constante dielétrica diminuiria a capacidade de dissociação do composto, tornando difícil a sua solubilidade, enquanto que, um solvente com elevada capacidade doadora poderia alterar a estrutura do composto. De acordo com estes critérios, nitrometano, acetonitrila e metanol, se enquadram dentro dos solventes ideais, para obtenção das medidas de condutância eletrolítica.

Na TABELA 4.1 encontramos algumas constantes físicas destes solventes extraídas do artigo de GEARY⁷¹.

GEARY⁷¹, estudando o comportamento dos compostos em diversos solventes, notou que, através das medidas de condutância, era possível estabelecer uma relação entre as espécies iônicas existentes nos compostos e as condutâncias molares. A TABELA 4.3 mostra os intervalos aceitáveis para medidas de condutância efetuadas em nitrometano, acetonitrila e metanol, bem como as espécies iônicas correspondentes a tais valores.

TABELA 4.3 - Intervalos sugeridos por GEARY⁷¹ para os valores de condutância molar (Λ_M) dos diferentes tipos de eletrólitos em concentração da ordem de $\Lambda_M = (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$

Tipo de eletrólito	Nitrometano	Acetonitrila	Metanol
Não eletrólito	abaixo de 75	abaixo de 120	abaixo de 80
1:1	75-95	120-160	80-115
1:2	150-180	220-300	160-220
1:3	220-260	310-420	290-350
1:4	290-330	500?	450?

Destes solventes, o nitrometano é o mais empregado na determinação da condutância molar dos compostos, porque reúne melhores condições, de acordo com os critérios estabelecidos por GEARY⁷¹.

Para os nossos compostos, estas medidas foram efetuadas em nitrometano, acetonitrila e metanol, em soluções aproximadamente milimolares. Nos brometos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI estas medidas foram efetuadas somente em metanol, visto que, os tais complexos são insolúveis em acetonitrila e nitrometano.

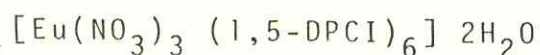
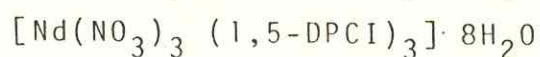
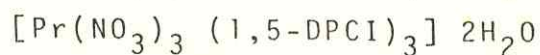
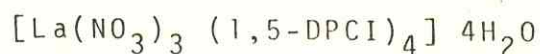
TABELA 4.4 - Valores da condutância eletrolítica molar dos compostos.

Composto	Nitrometano		Acetonitrila		Metanol	
	C_{mM}	Λ_M	C_{mM}	Λ_M	C_{mM}	Λ_M
La(NO ₃) ₃ 4(1,5-DPCI) 4H ₂ O	1,059	3,57	-	-	1,00	60,2
Pr(NO ₃) ₃ 3(1,5-DPCI) 2H ₂ O	1,000	1,05	1,06	44,15	1,04	52,8
Nd(NO ₃) ₃ 3(1,5-DPCI) 8H ₂ O	0,980	11,50	1,05	75,30	1,00	70,0
Eu(NO ₃) ₃ 6(1,5-DPCI) 2H ₂ O	1,000	13,20	1,00	77,15	1,00	65,0
LaCl ₃ 8(1,5-DPCI)	0,990	333	0,86	399	1,00	402,5
EuCl ₃ 4(1,5-DPCI) 6H ₂ O	0,980	290	1,00	370	1,00	350
DyCl ₃ 6(1,5-DPCI) 4H ₂ O	1,030	304	1,02	315	0,98	164,2
LaBr ₃ 6(1,5-DPCI)	-	-	-	-	0,98	173,5
NdBr ₃ 5(1,5-BPCI) 4H ₂ O	-	-	-	-	1,00	174,5
EuBr ₃ 6(1,5-DPCI)	-	-	-	-	1,00	176,2
DyBr ₃ 6(1,5-DPCI) 6H ₂ O	-	-	-	-	0,99	178,5
HoBr ₃ 6(1,5-DPCI)	-	-	-	-	1,00	174,4

$$\Lambda_M = \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

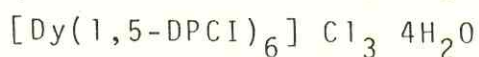
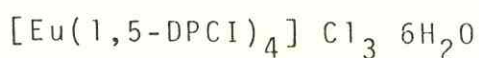
Pelas medidas de condutância eletrolítica molar nos compostos obtidos por síntese dos nitratos de lantanídeos (III) com 1,5-DPCI, observamos o comportamento de não eletrólitos em todos os solventes testados, ou seja, em nitrometano, acetonitrila e metanol segundo GEARY⁷¹.

Considerando estas observações, visto que, o ânion NO_3^- encontra-se coordenado ao íon La (III), podemos sugerir as seguintes formulações:



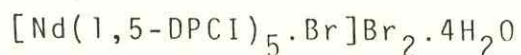
Ao estudarmos as medidas de condutância eletrolítica molar nos compostos obtidos pela síntese dos cloretos de lantanídeos (III) com o (1,5-DPCI), observamos o comportamento de eletrólito 1:3 para os compostos de La, Eu e Dy em acetoni-trila. Em nitrometano os resultados obtidos foram um pouco acima do comportamento de eletrólito 1:3, apesar de próximos. Em metanol, o composto de Dy se comportou como eletrólito 1:2, o que não foi observado para os compostos de La e Eu, em que o comportamento foram próximos de eletrólitos 1:3, indicando a não coordenação do íon cloreto.

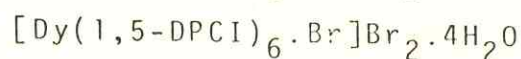
Considerando estas observações, podemos sugerir as seguintes formulações:



Para os compostos da série dos brometos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI, um comportamento de eletrólito 1:2 em metanol foi observado. Possivelmente os brometos não se encontram coordenados ao cátion central, dois deles estão na forma iônica.

Podemos sugerir as seguintes formulações:





4.5 - Titulações condutométricas

O método da titulação condutométrica consiste em medições das variações da condutância no decorrer de uma titulação e através delas estabelecer o ponto final da titulação.

No nosso trabalho foram feitas titulações condutométricas envolvendo reações de precipitação com formação dos compostos.

Para que uma reação de precipitação ou de formação de complexo possa ser utilizada em análise condutométrica é condição necessária que a espécie formada na reação seja pouco solúvel ou muito pouco dissociável^{71,73}.

Com o intuito de determinar a relação $\text{Ln}^{+3}/(1,5\text{-DPCI})$ existente por fórmula nos complexos, foram feitas várias titulações condutométricas de solução 10^{-2}M do 1,5-DPCI (titulante) com soluções 10^{-3}M de nitratos, cloretos e brometos de lantanídeos (III) (tituladas).

Nas titulações condutométricas da solução de 1,5-DPCI com nitratos de lantanídeos (III) observamos que devido os compostos formados serem pouco solúveis no meio é de se esperar que a curva mude muito suavemente no ponto de inflexão.

Observamos também que a curva é ascendente no entanto, da região de inflexão em diante a ascensão da mesma passa a ser mais acentuada, isto devido aos nitratos de lantanídeos (III) serem melhores eletrólitos do que o 1,5-DPCI⁷⁴.

Através das titulações condutométricas pode-se também, acompanhar o andamento de reações de complexação e em quantas etapas ocorre a reação^{75,76}.

Na titulação entre soluções de 1,5-DPCI com solução de nitrato de praseodímio (III), que se encontra na FIGURA 4.5.1,

observamos um ponto de inflexão, indicando a provável etapa de formação do complexo. Nesta curva temos inicialmente uma ascendência, no entanto da região de inflexão em diante a ascensão da mesma passa a ser mais acentuada isto devido aos nitratos de lantanídeos (III) serem melhores eletrólitos do que o 1,5-difenilcarbazida⁷⁴.

Na curva da titulação condutométrica entre a solução do 1,5-DPCI com a solução de cloretos de disprósio(III) que se encontra na FIGURA 4.5.2 observamos três regiões de inflexão indicando as prováveis etapas de formação do complexo^{75,76}.

Na curva da titulação condutométrica entre a solução do 1,5-DPCI com a solução de brometo de Hólmio (III) que se encontra na FIGURA 4.5.3 observamos duas regiões de inflexão para curva ocorrendo um comportamento que indica inicialmente uma ascensão da curva até a primeira região de inflexão e em seguida um decaimento. Observa-se também uma razão molar que corresponde aos resultados da microanálise, comprovando-se portanto, o número de ligantes capazes de se unirem ao átomo central^{75,76}.

As razões molares entre o metal e o ligante se encontram na TABELA 4.5.

TABELA 4.5 - Razão entre o número de moles dos sais de terras raras e o número de moles do ligante.

Complexo	$\text{Ln}^{+3}/(1,5\text{-DPCI})$
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1:4
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3(1,5\text{-DPCI}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:3
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3(1,5\text{-DPCI}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1:3
$\text{DyCl}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1:6
$\text{NdBr}_3 \cdot 5(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1:5
$\text{HoBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$	1:6

Nas TABELA 4.6 a 4.8 encontram-se os valores das resistências elétricas (R_i) em função do volume do titulante adicionado (V_i) e as condutâncias (C) com as devidas correções para as diluições, ou seja, multiplicando-se por $(V_0 + V_i)/V_0$, onde V_0 é o volume de partida. Com estes dados foram construídas curvas de titulações, cujas inflexões correspondem às diversas relações entre os constituintes das espécies em solução.

TABELA 4.6 - Dados obtidos da titulação condutométrica da solução $0,9988 \times 10^{-2} \text{ M}$ do 1,5-DPCI com a solução $1,128 \times 10^{-3} \text{ M}$ do $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

V_i (ML)	R_i (Ω)	$V_0 + V_i$	$(V_0 + V_i)/V_0$	$C \times 10^5$
0	1230	20	1	8,13
0,5	1220	20,5	1,025	8,39
1,0	1220	20,0	1,050	8,59
1,5	1240	21,5	1,075	8,66
2,0	1220	22,0	1,100	9,00
2,5	1230	22,5	1,125	9,14
3,0	1230	23,0	1,150	9,34
3,5	1225	23,5	1,175	9,58
4,0	1240	24,0	1,200	9,67
4,5	1223	24,5	1,225	9,90
5,0	1223	25,0	1,250	10,21
5,5	1230	25,5	1,275	10,36
6,0	1230	26,0	1,300	10,56
6,5	1240	26,5	1,325	10,67
7,0	1240	27,0	1,350	10,88
7,5	1224	27,5	1,375	11,22
8,0	1230	28,0	1,400	11,38
8,5	1222	28,5	1,425	11,65
9,0	1221	29,0	1,450	11,87
9,5	1215	29,5	1,475	12,14
10,0	1210	30,0	1,500	12,39
10,5	1264	30,5	1,525	12,64
11,0	1288	31,0	1,550	12,88
11,5	1312	31,5	1,575	13,12
12,0	1335	32,0	1,600	13,36

TABELA 4.7 - Dados obtidos da titulação condutométrica da solução $1,748 \times 10^{-2} \text{M}$ do 1,5-DPCI com a solução $1,02 \times 10^{-3} \text{M}$ do $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$$V_0 = 23,0$$

V_i (ML)	R_i (Ω)	$V_0 + V_i$	$(V_0 + V_i)/V_0$	$C \times 10^4$
0	655	23,0	1	1,53
0,4	655	23,4	1,02	1,56
0,8	649	23,8	1,03	1,59
1,2	652	24,2	1,05	1,59
1,6	646	24,6	1,06	1,61
2,0	641	25,0	1,08	1,65
2,4	628	25,4	1,10	1,68
2,8	640	25,8	1,12	1,75
3,2	645	26,2	1,14	1,75
3,6	646	26,6	1,16	1,80
4,0	645	27,0	1,17	1,80
4,4	645	27,4	1,19	1,82
4,8	646	27,8	1,20	1,84
5,2	654	28,2	1,23	1,86
5,6	647	28,6	1,24	1,88
6,0	647	29,0	1,26	1,91
6,4	649	29,4	1,28	1,94
6,8	650	29,8	1,30	1,97
7,2	626	30,2	1,27	2,00
7,6	629	30,6	1,29	2,03
8,0	649	31,0	1,35	2,08
8,4	648	31,4	1,37	2,11
8,8	653	31,8	1,38	2,14
9,2	653	32,2	1,40	2,15
9,6	658	32,6	1,42	2,17
10,0	662	33,0	1,44	2,20
10,4	660	33,4	1,45	2,20
10,8	660	33,8	1,47	2,22

TABELA 4.8 - Dados obtidos da titulação condutométrica da solução $1,478 \times 10^{-2} \text{M}$ de 1,5-DPCI com a solução $1,0194 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{HoBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$V_0 = 20 \text{ML}$

V_i (ML)	R_i (Ω)	$V_0 + V_i$	$V_0 + V_i) / V_0$	$C \times 10^4$
0,00	830	20,0	1	1,200
0,40	828	20,4	1,02	1,220
0,80	847	20,8	1,04	1,230
1,20	849	21,2	1,06	1,248
1,60	857	21,6	1,08	1,260
2,00	866	22,0	1,10	1,270
2,40	868	22,4	1,12	1,290
2,80	870	22,8	1,14	1,310
3,20	875	23,2	1,16	1,326
3,60	881	23,6	1,18	1,340
4,00	882	24,0	1,20	1,360
4,40	890	24,4	1,22	1,370
4,80	893	24,8	1,24	1,390
5,20	900	25,2	1,26	1,400
5,60	876	25,6	1,28	1,416
6,00	910	26,0	1,30	1,428
6,40	916	26,4	1,32	1,440
6,80	924	26,8	1,34	1,450
7,20	932	27,2	1,36	1,460
7,60	938	27,6	1,38	1,472
8,00	940	28,0	1,40	1,488
8,40	947	28,4	1,42	1,498
8,80	935	28,8	1,44	1,540
9,20	965	29,2	1,46	1,512
9,60	973	29,6	1,48	1,520
10,00	970	30,0	1,50	1,550
10,40	976	30,4	1,52	1,556
10,80	990	30,8	1,54	1,555

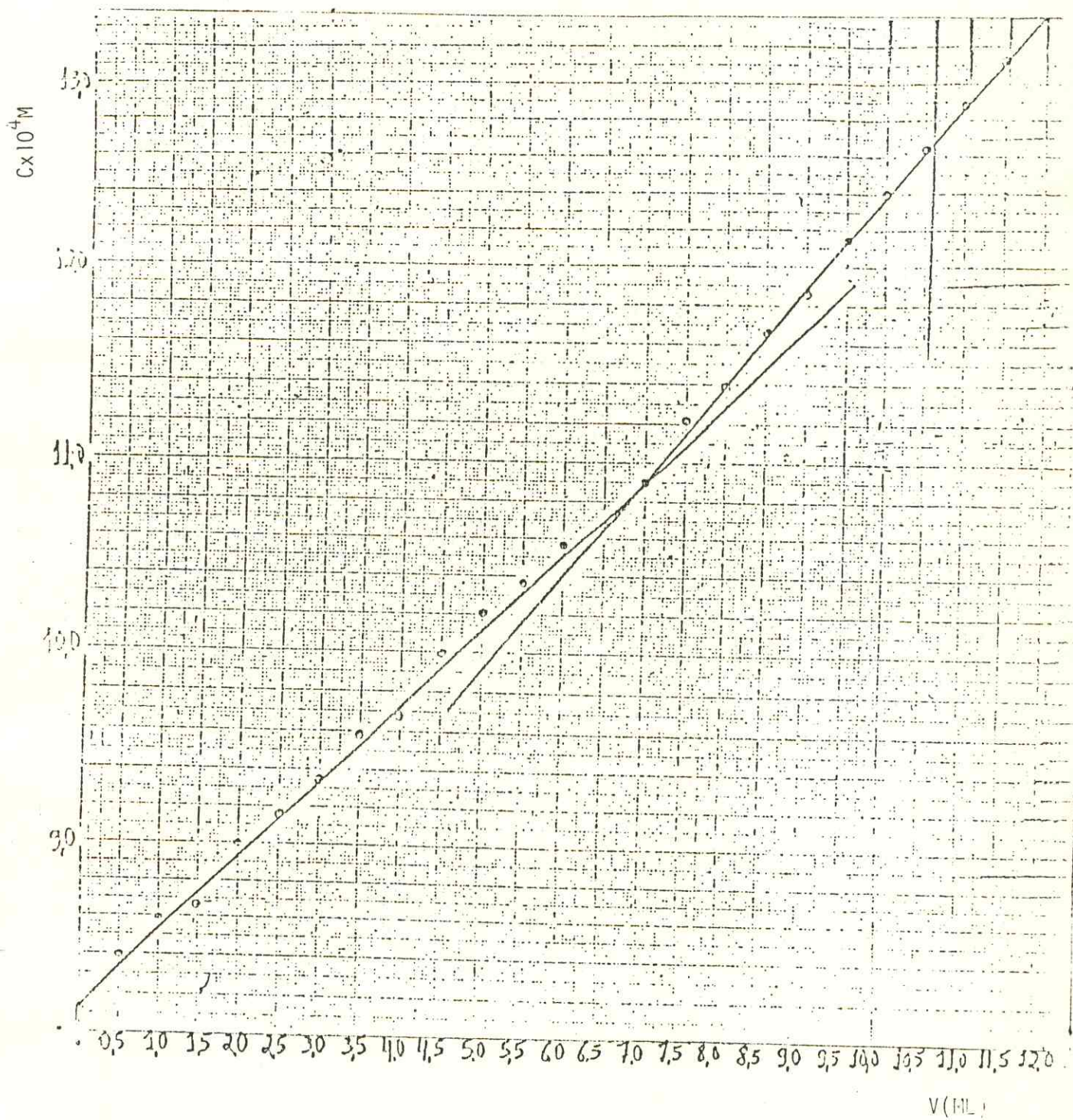


FIGURA 4.5.1 - Titulação condutométrica da solução $0,9988 \times 10^{-2} \text{ M}$ do 1,5-DPCI com a solução $1,128 \times 10^{-3} \text{ M}$ do $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

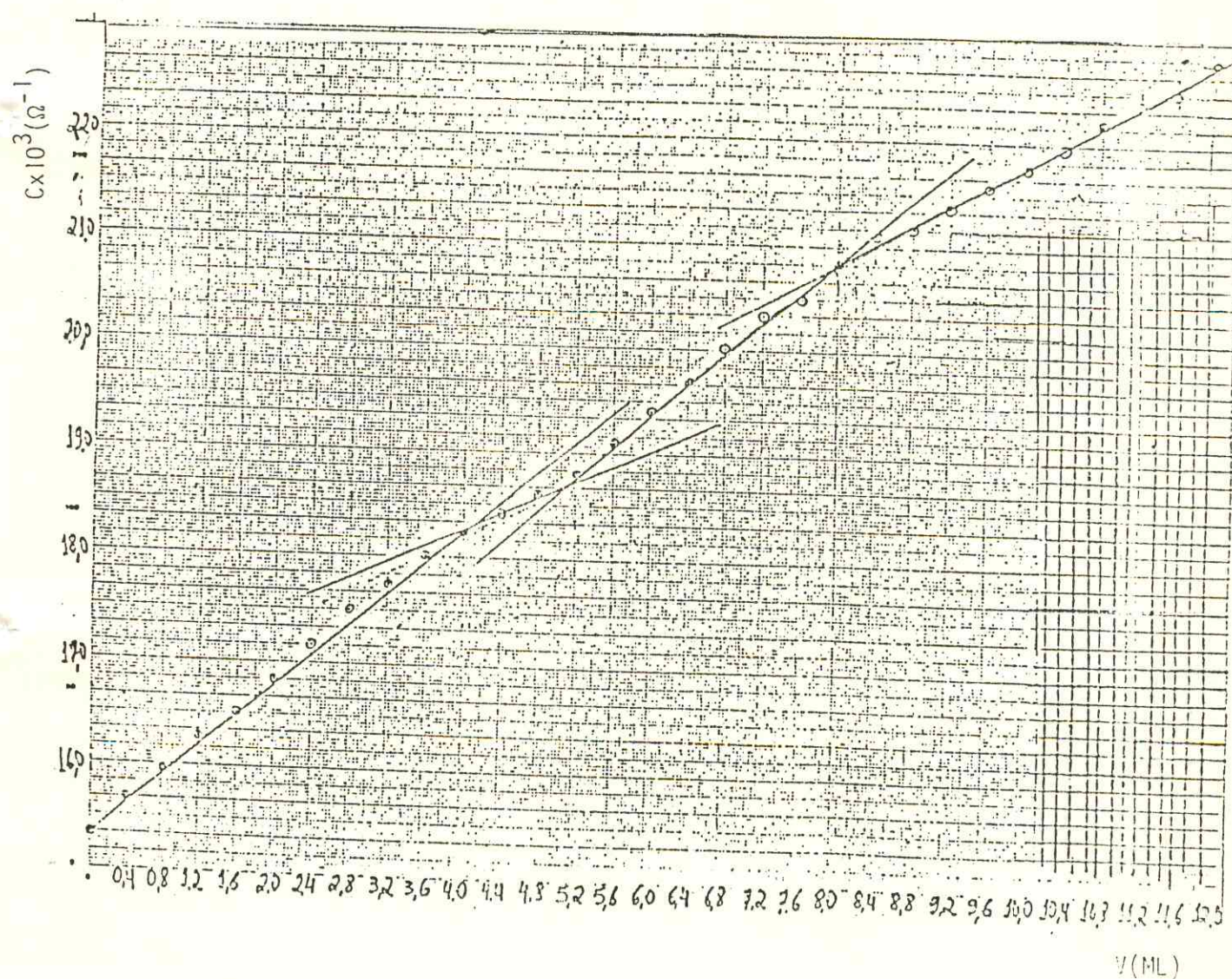


FIGURA 4.5.2 - Titulação condutométrica da solução $1,02 \times 10^{-3} M$ de $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ com a solução $1,748 \times 10^{-2} M$ do 1,5-DPCI.

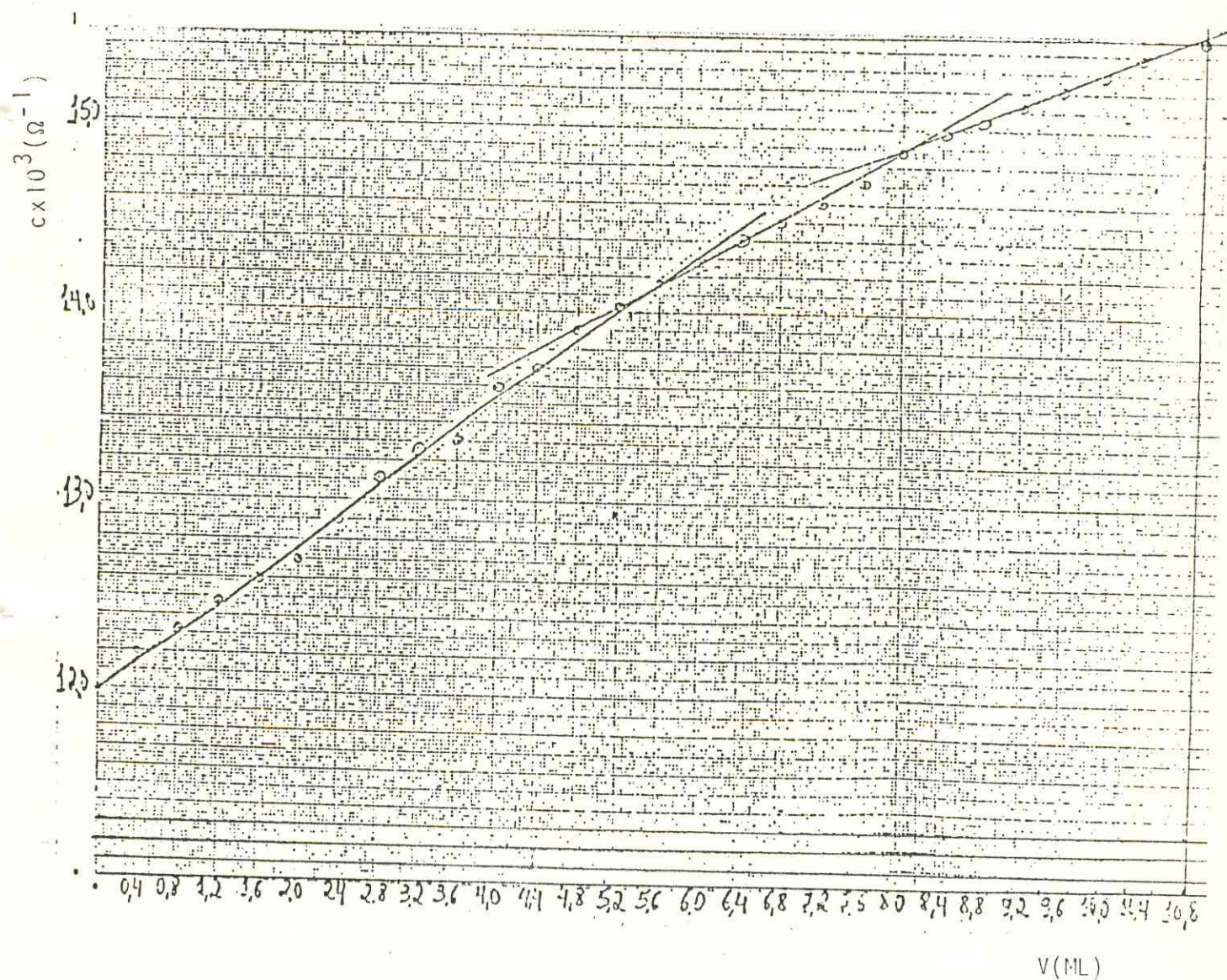


FIGURA 4.5.3 - Titulação condutométrica da solução $1,478 \times 10^{-2} M$ de 1,5-DPCI com a solução $1,0194 \times 10^{-3} M$ de $HoBr_3 \cdot 6H_2O$

4.6 - Estudos espectrais na região do infravermelho

4.6.1 - Introdução

As análises dos espectros do 1,5-DPCI e seus compostos foram feitas com as seguintes finalidades: obter informações sobre as principais absorções deste ligante; verificar se o ligante 1,5-DPCI, se coordena ao íon lantanídico(III) e se essa coordenação ocorre através do átomo de oxigênio ou nitrogênio ou em ambos; evidenciar a existência de coordenação pelos íons nitratos, cloretos e brometos, constatar a existência de água de coordenação ou reticular e finalmente ter uma idéia do número de coordenação dos complexos em estudo.

A posição de coordenação do ligante 1,5-DPCI tem sido evidenciada por infravermelho^{14,43,54,64} com base na comparação do seu espectro com aquele obtido do complexo formado.

A 1,5-difenilcarbazida é considerada uma amida aromática e possui grupos funcionais com pares distintos de elétrons, portanto, espera-se que ela funcione como uma base de Lewis. A molécula, devido a sua estrutura, possui as formas ressonantes apresentadas na FIGURA 2.4.

O grupo tem uma grande contribuição da estrutura B (FIGURA 2.4) que enfraquece a ligação C = O e aumenta o caráter de dupla da ligação C - N^{14,20,77,78}. Caso a ligação seja pelo átomo de nitrogênio reduzirá a contribuição do híbrido de ressonância B, pois resultará em uma diminuição da tendência de doação de elétrons pelo nitrogênio e que acarretará um deslocamento da banda carbonílica para frequências mais altas. A deslocalização do par de elétrons do nitrogênio intensificará a densidade eletrônica no átomo de oxigênio.

As amidas podem-se coordenar aos íons metálicos através dos átomos de oxigênio e nitrogênio. Na maioria dos ca-

so os dados espectrais indicam que a coordenação se efetiva pelo átomo de oxigênio^{14,15,17,18,43}.

Esta preferência tem sido atribuída não só pelo fato do oxigênio ser mais eletronegativo do que o nitrogênio, como também, por impedimentos estéricos que bloqueiam o átomo de nitrogênio amídico.

Nos compostos em estudo, as frequências de maior interesse são aquelas correspondentes aos modos vibracionais de estiramento C = O, C - N e N - H.

O que vai especificar como ocorre a ligação M-L é a polarização da nuvem eletrônica^{29,77,78} a formação da interação lantanídeo-oxigênio será acompanhada por um decréscimo na ordem de ligação do grupo carbonila, resultando no deslocamento desta banda para regiões de frequência mais baixas. A formação de tal ligação, devido à polarização da molécula, causará um aumento na ordem da ligação C - N da amida, acarretando o deslocamento da banda para regiões de frequências mais altas.

4.6.2 - Principais absorções do 1,5-DPCI Na região do infravermelho

Na TABELA 4.9 observamos que as bandas de absorção do 1,5-DPCI, estão presentes em três regiões distintas do espectro, sendo as mais importantes aquelas situadas nas regiões de $3050-3445\text{cm}^{-1}$, $1640-1670\text{cm}^{-1}$ e 1305cm^{-1} .

Todas as amidas mostram bandas características na região de $1470-1770\text{cm}^{-1}$ e o número das mesmas é determinado pela estrutura das moléculas. A origem dessas bandas não está completamente estabelecida, havendo controvérsias em alguns casos.

Na região de 1500cm^{-1} ocorre outra banda importante das amidas. A observação da influência de vários substituintes sobre a frequência desta banda levou alguns autores a atribuírem-na ao estiramento C - N, quando este possui apre

ciável caráter de dupla ligação⁸⁰ e também a proximidade desta banda ao modo de estiramento CO, pode em algumas estruturas fazer com que ela seja mascarada por ele dando a falsa impressão de ausente.

Outros autores⁸¹ admitiram a possibilidade de considerável interação entre as frequências de estiramento CO, CN e a formação NH, indicando portanto nesta região uma banda mista, relativa tanto ao estiramento CN como à deformação NH nas amidas primárias e secundárias, o que se pode observar também na TABELA 4.9, e analisando esta região de absorção do infravermelho^{14,15,17,18,43}.

TABELA 4.9 - Principais absorções do 1,5-difenilcarbazida. Valores em cm^{-1} , espectro em KBr¹⁴.

Composto	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-N})$	$\Delta(\text{N-H}) + \nu(\text{C-N})$
1,5-DPCI	3445m		1305s	1580s
	3255s	1680s	1250s	1545s
	3230s	1604s		1535s
	3210sh			
	3050sh			

s = strong (forte)

m = medium (médio)

sh = shoulder (ombro)

4.6.3 - Principais absorções dos ânions NO_3^- , Cl^- e Br^-

Através da análise dos espectros na região do infravermelho, não é fácil estabelecer se o íon nitrato encontra-se ou não coordenado ao íon metálico. As diferenças espectroscópicas entre o nitrato iônico e o grupo nitrato coordenado estão na TABELA 4.10, de acordo com a atribuição adotada por GATEHOUSE e col⁸², observando que as três bandas

características do íon nitrato livre são substituídas por seis outras, as quais também são ativas no RAMAN. Da análise desta TABELA 4.10 podemos tirar algumas observações úteis para a identificação de um grupo nitrato coordenado:

1. O aparecimento de uma banda em $1034-970\text{cm}^{-1}$ proibida no espectro na região do infravermelho da espécie iônica;
2. A existência de duas bandas, uma na região de $1531-1481\text{cm}^{-1}$, outra na região de $1290-1253\text{cm}^{-1}$, bandas estas que não aparecem no espectro vibracional da espécie iônica;
3. A existência de uma banda em $800-781\text{cm}^{-1}$, invariavelmente menos energética que a banda correspondente ao nitrato iônico;
4. A ocorrência de duas bandas⁸³, na região de $739-713\text{cm}^{-1}$.

ADDISON e SIMPSON⁸⁴ estabeleceram proposições sobre a correlação entre as frequências nos nitratos mono e bidentados e as respectivas espécies simétricas, como podemos observar na TABELA 4.11.

Na FIGURA 4.6.1 observamos os modos de vibração do nitrato monodentado.

Têm sido propostos vários critérios de identificação do modo de coordenação do grupo nitrato.

GATEHOUSE e col⁸², usaram como critério de avaliação do grau do caráter covalente da ligação M-nitrato a ν_2 , considerando-a entre os limites: $\approx 815\text{cm}^{-1}$ correspondentes a nitratos iônicos e $\approx 895\text{cm}^{-1}$ admitida com caráter covalente máximo.

Outro critério que foi adotado por CURTIS E CURTIS⁸⁵ foi o das posições das duas frequências mais altas da vibração de estiramento N-O.

TABELA 4.10 - Descrição dos modos de vibração do íon nitrato e do grupo nitrato coordenado.

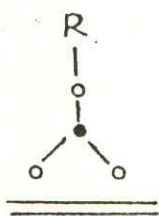
	$\nu_2(A_1)$	$\nu_6(B_2)$
Grupo nitrato	1034-970cm ⁻¹	820-780cm ⁻¹
ONO ₂ ⁻	estiramento N-O	"rocking" fora do plano
	(iv,R)	(iv,R)
	↑	↑
	$\nu_1(A'_1)$	$\nu_2(A''_2)$
Íon nitrato	1050cm ⁻¹	830-815cm ⁻¹
NO ₃ ⁻	estiramento N-O	deformação fora do plano
	(R)	(iv)
	$\nu_1(A_1)$	$\nu_4(B_1)$
Grupo Nitrato	1290-1253cm ⁻¹	1531-1481cm ⁻¹
ONO ₂ ⁻	estir. sim. NO ₂	estir. antissim. NO ₂
	(iv,R)	(iv,R)
	↙	↗
	$\nu_3(E')$	
Íon nitrato	1390-1350cm ⁻¹	
NO ₃ ⁻	estir. antissim. NO ₂	
	(iv,R)	
	$\nu_3(A_1)$	$\nu_5(B_1)$
Grupo Nitrato	739-713cm ⁻¹	727-710cm ⁻¹
ONO ₂ ⁻	def. ang. sim.	def. ang. antissim.
	(iv,R)	(iv,R)
	↙	↗
	$\nu_4(E')$	
Íon nitrato	720cm ⁻¹	
NO ₃ ⁻	def. ang. NO ₂	
	(iv,R)	

TABELA 4.11 - Correlação entre as frequências nos nitratos mono e bidentado.

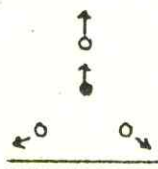
Atribuições	Espécies	Modos Vibracionais (cm^{-1}) NO_3^-	
		monodentado	bidentado
estiramento sim. NO_2	A_1	$\nu_1(1290)$	$\nu_2(985)$
estiramento N-O	A_1	$\nu_2(1000)$	$\nu_1(1630)$
def. ang. sim. NO_2	A_1	$\nu_3(740)$	$\nu_3(785)$
estiram. antissim. NO_2	B_1	$\nu_4(1480-1550)$	$\nu_4(1250)$
def. ang. NO_2	B_1	$\nu_5(715)$	$\nu_5(750)$
"rocking" fora do plano	B_2	$\nu_6(800)$	$\nu_6(700)$

FIELD e HARDY⁸³ sugeriram que a ocorrência de uma banda intensa em frequência superior a 1570cm^{-1} , juntamente com uma outra frequência mais baixa em 1280cm^{-1} , constitui um critério indicativo de grupos nitratos tipos pontes, pois, tais valores se encontram fora dos limites de $\nu_4 - \nu_1$ dos nitratos mono e bidentados.

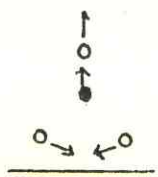
FERRARO⁸⁶ observou a extensão do desdobramento da frequência ν_3 (relativa à espécie iônica) em ν_4 e ν_1 (relativas ao nitrato coordenado), através da diferença $\nu_4 - \nu_1$. Se a diferença $\nu_4 - \nu_1$ for igual a 385cm^{-1} , como para a espécie coordenada, tem-se espécies covalentes. Se contudo a diferença $\nu_4 - \nu_1$ for igual a zero tem-se espécies iônicas como exemplo a espécie NaNO_3 .



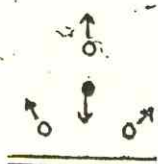
ion nitrato



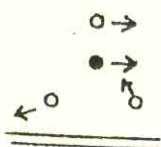
$\nu_1(A_1)$ estiramento simétrico NO_2



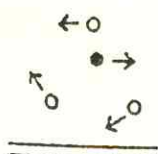
$\nu_3(A_1)$ deformação de ângulo simétrica NO_2



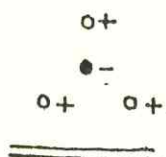
$\nu_2(A_1)$ estiramento N-O



$\nu_4(B_1)$ estiramento antissimétrico NO_2



$\nu_5(B_1)$ deformação de ângulo antissimétrico NO_2



$\nu_6(B_2)$ "rocking" fora do plano

● = Nitrogênio

○ = Oxigênio

FIGURA 4.6.1 - Modos de vibração do nitrato monodentado.

Usando-se este critério conclui-se que o grupo nitrato existente nos solvatos de alguns lantanídeos e outros íons metálicos, não é puramente iônico, pois a diferença $\nu_4 - \nu_1$, está situada entre $193-266\text{cm}^{-1}$, apresentando, inclusive, um caráter mais covalente do que os hidratos respectivos, onde a diferença $\nu_4 - \nu_1$ varia entre $110-204\text{cm}^{-1}$.

Estudando as absorções para os íons Cl^- e Br^- , observamos que as atribuições para as vibrações metal-halogênio, têm sido bem estabelecidas para muitos casos^{86,87}, embora deva-se mencionar que, em alguns casos, essas vibrações aparecem acopladas com outras vibrações, tornando-se incorreto inclusive falar em vibração metal-halogênio, uma vez que não são "puras".

As vibrações Ln-O do grupo carbonila dos compostos de $\text{LnCl}_3 \times (1,5\text{-DPCI}) \cdot y\text{H}_2\text{O}$ e $\text{LnBr}_3 \times (1,5\text{-DPCI}) \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x=4$ a 8 ; $y=0$ a 6) aparecem a frequências aproximadamente às mesmas observadas nos compostos do 1,5-DPCI com os nitratos de lantanídeos (III), como podemos observar na TABELA 4.12. Esse resultado não era esperado teoricamente, visto que nesses compostos, ou seja, de cloretos e brometos, o impedimento estérico é maior que nos nitratos, devido ao maior número de moléculas do (1,5-DPCI).

Em geral, nos halogênios deve-se levar em conta a possibilidade da existência de dois tipos de ligação M-X ($X=\text{Cl}, \text{Br}$), um metal-cloreto ou metal-brometo terminal e outro metal-cloreto ou metal-brometo ponte. Este último apresentaria menor frequência de estiramento que o primeiro.

Nos nossos compostos não foi possível atribuir a banda de estiramento $\nu_{(\text{M-Br})}$, visto que coincidem com estiramentos vibracionais do ligante 1,5-DPCI.

Os estudos feitos por CHOCA e col⁸⁷, mostraram através dos cálculos de constante de força e experimentalmente que as frequências de vibração dos hexahaletos de lantanídeos aumentam com o número atômico, ou seja, com o decréscimo do raio iônico do íon central.

4.6.4 - Espectros dos compostos de adição entre os nitratos, cloretos e brometos de lantanídeos (III) e o 1,5-di-fenilcarbazida, 1,5-DPCI.

Na TABELA 4.12 encontram-se as principais atribuições feitas ao ligante livre e na forma complexada dos espectros de absorção na região do infravermelho da 1,5-DPCI dos compostos sintetizados.

Os espectros de absorção na região do infravermelho, FIGURAS 4.6.2 a 4.6.5, fornecem importantes informações referentes à coordenação nos compostos, bem como a estrutura do ânion. É possível notar que a coordenação se dá através do oxigênio do grupamento C=O de 1,5-DPCI, em virtude de ter havido um deslocamento da banda de estiramento deste grupamento para regiões de mais baixa energia, ou seja, de menores frequências, bem como um deslocamento da banda C-N para frequências mais altas. Isto foi observado através da comparação dos espectros dos compostos com o espectro do ligante livre mostrado na FIGURA 4.6.2.

Essas atribuições evidenciam o aumento da contribuição das estruturas ressonantes B (FIGURA 2.4) da molécula do (1,5-DPCI) e são portanto indicativas de ligação através do oxigênio. Deve-se salientar, contudo, que uma conclusão acerca da posição de coordenação somente com base em resultados de infravermelho para compostos deste tipo, poderá ser duvidosa pois, a maioria das vibrações nas amidas, são mistas. No caso dos lantanídeos parece evidente que o principal centro ativo da molécula de 1,5-DPCI é o átomo de oxigênio. Esse comportamento pode ser explicado como sendo devido ao fato de que ácidos duros têm afinidade para coordenar bases duras²². Sendo o oxigênio uma base mais dura que o nitrogênio, a ligação do ácido duro (íon lantanídico) deve ocorrer principalmente pelo oxigênio.

TABELA 4.12 - Principais frequências observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho da 1,5-DPCI e dos compostos de fórmula geral $[\text{LnX}_3 \cdot x(1,5\text{-DPCI}) \cdot y\text{H}_2\text{O}]$ ($\text{X}=\text{NO}_3^-$, Cl^- , Br^- ; $\text{X}=3$ a 8 e $y=2$ a 8).

Composto	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	ν_{CN} (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{NO}_3^-}$ (cm^{-1})	
					ν_1	ν_6
1,5-DPCI	1680	-	1545	-	-	-
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1660	-20	1570	25	1250	795
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3(1,5\text{-DPCI}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1665	-15	1575	30	1300	810
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3(1,5\text{-DPCI}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1660	-20	1575	30	1250	800
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1655	-25	1600	55	1290	810
$\text{LaCl}_3 \cdot 8(1,5\text{-DPCI})$	1665	-15	1575	30	-	-
$\text{EuCl}_3 \cdot 4(1,5\text{-DPCI}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1655	-25	1600	55	-	-
$\text{DyCl}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1665	-15	1575	30	-	-
$\text{LaBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$	1660	-20	1575	30	-	-
$\text{NdBr}_3 \cdot 5(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1660	-20	1600	55	-	-
$\text{EuBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$	1665	-15	1600	55	-	-
$\text{DyBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1655	-25	1580	35	-	-
$\text{HoBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-BPCI})$	1660	-20	1570	25	-	-

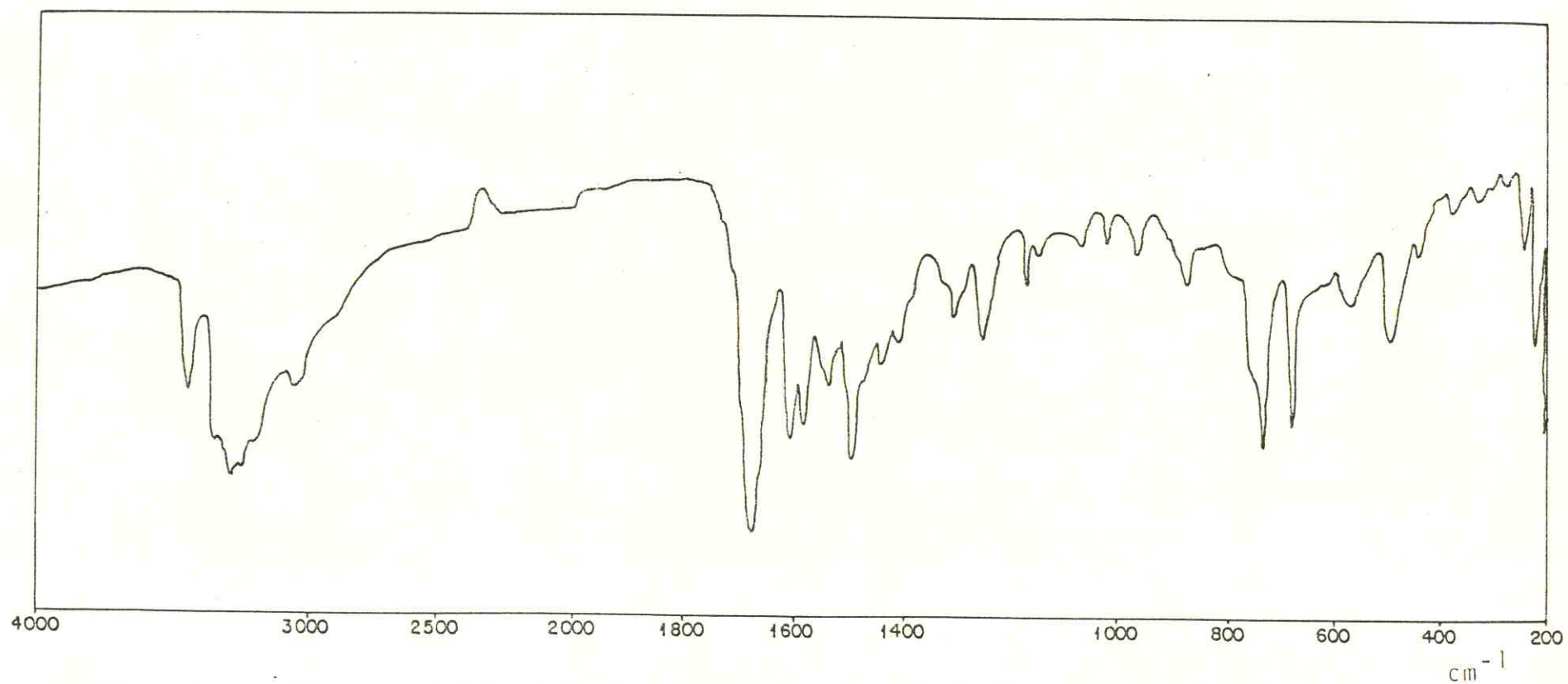
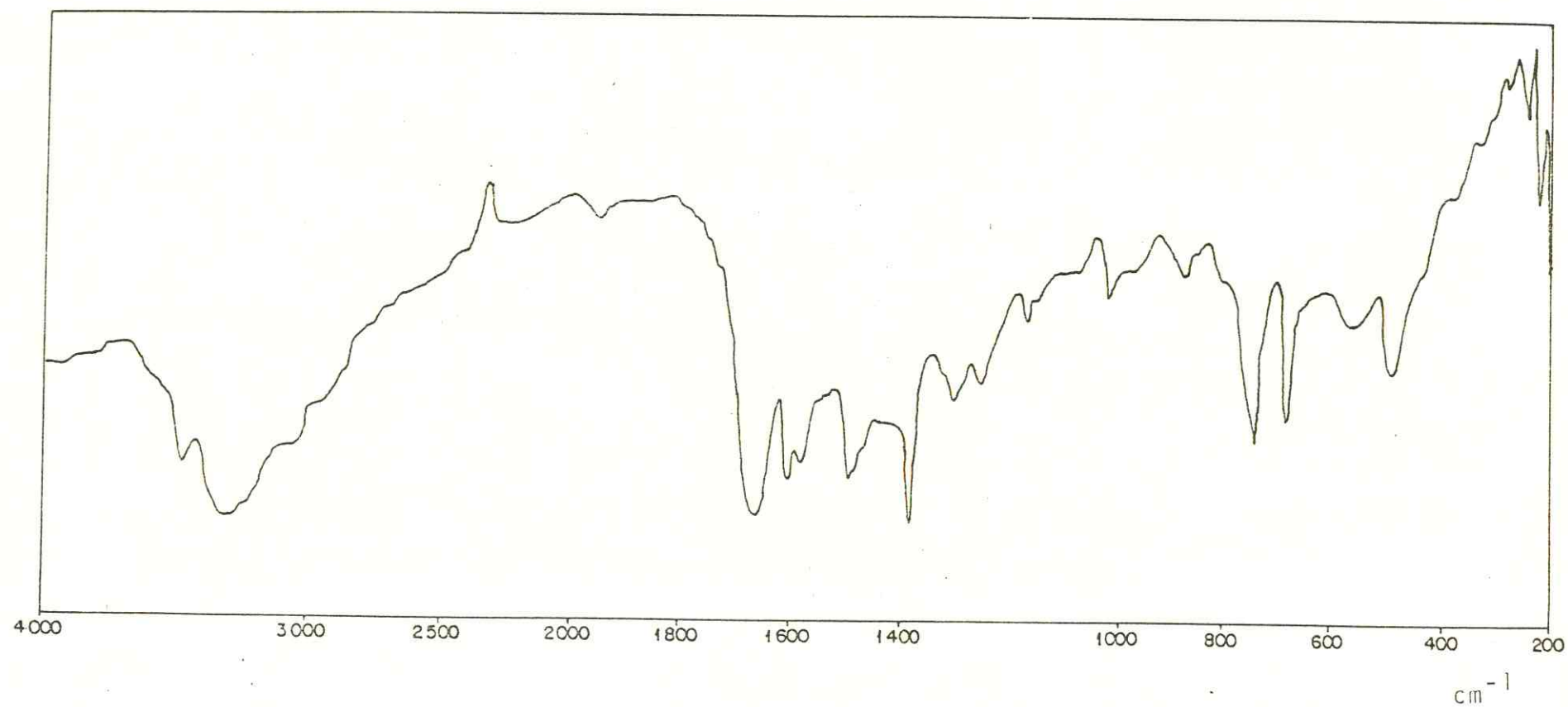


FIGURA 4.6.2 - Espectro infravermelho do composto 1,5-DPCI obtido em KBr.



4.6.3 - Espectro infravermelho do composto $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(1,5\text{-DPCI}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

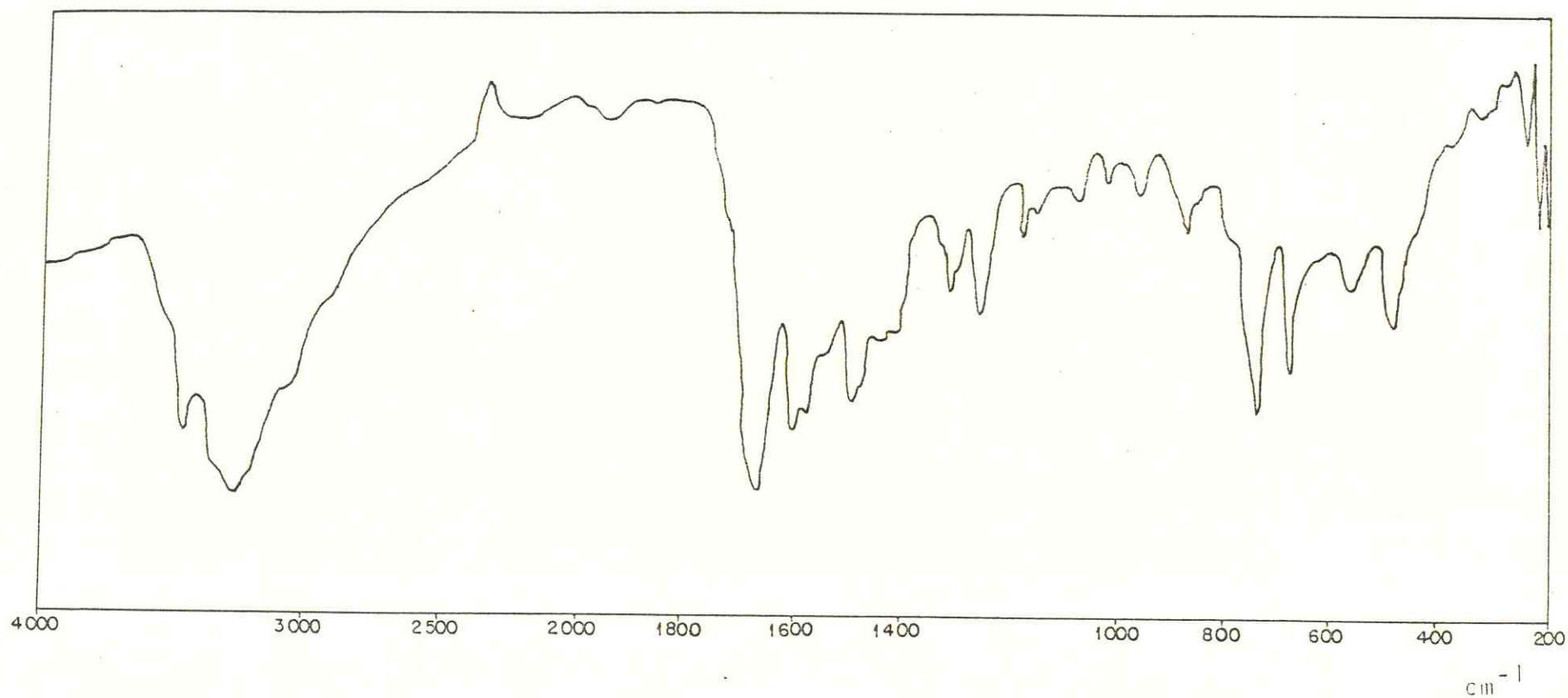


FIGURA 4.6.4 - Espectro infravermelho do composto $\text{LaCl}_3 \cdot 8(1,5\text{-DPCI})$.

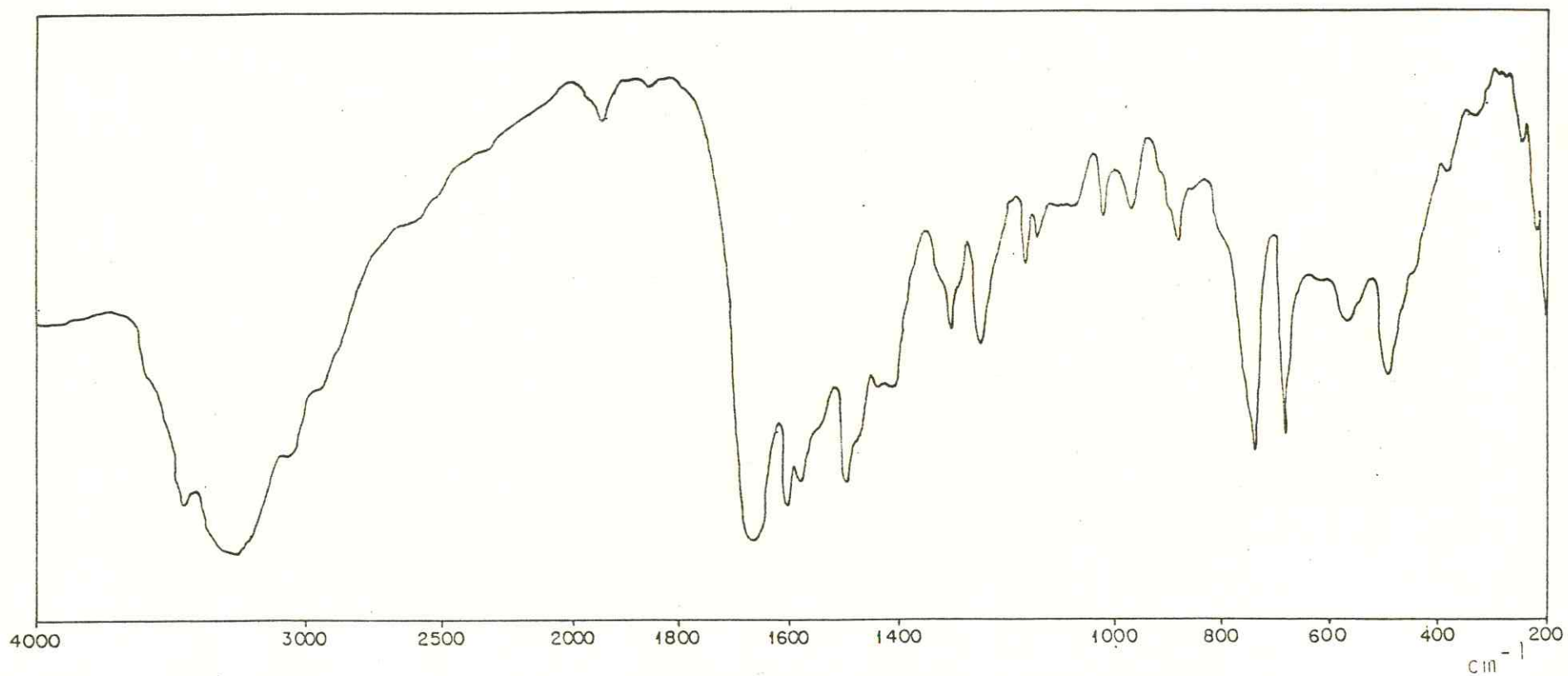


FIGURA 4.6.5 - Espectro infravermelho do composto $\text{LaBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$.

4.7 - Espectros de fluorescência dos compostos de Eu (III)

Os íons lantanídicos especialmente Eu (III) e Tb (III), são capazes de apresentar, em certos compostos, intensa fluorescência quando excitados por radiação ultravioleta.

O íon Eu^{+3} tem sido estudado com mais atenção, em virtude de sua utilização na elucidação do sítio de coordenação de seus complexos e como sonda em moléculas de interesse biológico⁸⁸. Este íon tem tido aplicações industriais em tubos de televisores a cores^{89,90}, na fabricação de lentes especiais, e na identificação de documentos tais como cheques bancários, papel moeda, onde usa-se como marcador invisível um composto fluorescente à radiação ultravioleta.

WEISSMAN⁹¹ foi o primeiro a observar o fenômeno de fluorescência.

CROSBY e col⁹² baseado nas propriedades fluorescentes dos complexos lantanídicos dividiram os íons lantanídicos(III) em três classes: 1ª classe: íons que não apresentam nenhuma fluorescência: La (III), Lu (III), $4f^0$ e $4f^{14}$, respectivamente. Não são possíveis as transições $f \rightarrow f$; Gd (III), $4f^7$, o seu primeiro nível excitado encontra-se acima do estado triplete do ligante. 2ª classe: íons com fluorescência intensa observada em razão da existência de níveis excitados próximos do estado triplete do ligante. Sm (III) $4f^5$, Eu (III) $4f^6$, Tb (III) $4f^8$ e Dy (III) $4f^9$. 3ª classe: íons com fraca fluorescência em razão dos níveis excitados, encontrarem-se muito próximos. Pr (III) $4f^2$, Nd (III) $4f^3$, Ho (III) $4f^{10}$, Er (III) $4f^{11}$, Tm (III) $4f^{12}$ e Yb $4f^{13}$.

Embora tenham sido propostos diversos mecanismos para a fluorescência dos complexos de terras raras, o de CROSBY e col⁹² é o mais aceito.

O mecanismo segue o diagrama mostrado na FIGURA 4.7.1.

A simetria local do íon Eu (III) é determinada pelo número de emissões fluorescentes que se originam nos níveis excitados $5D_J$ ⁹³.

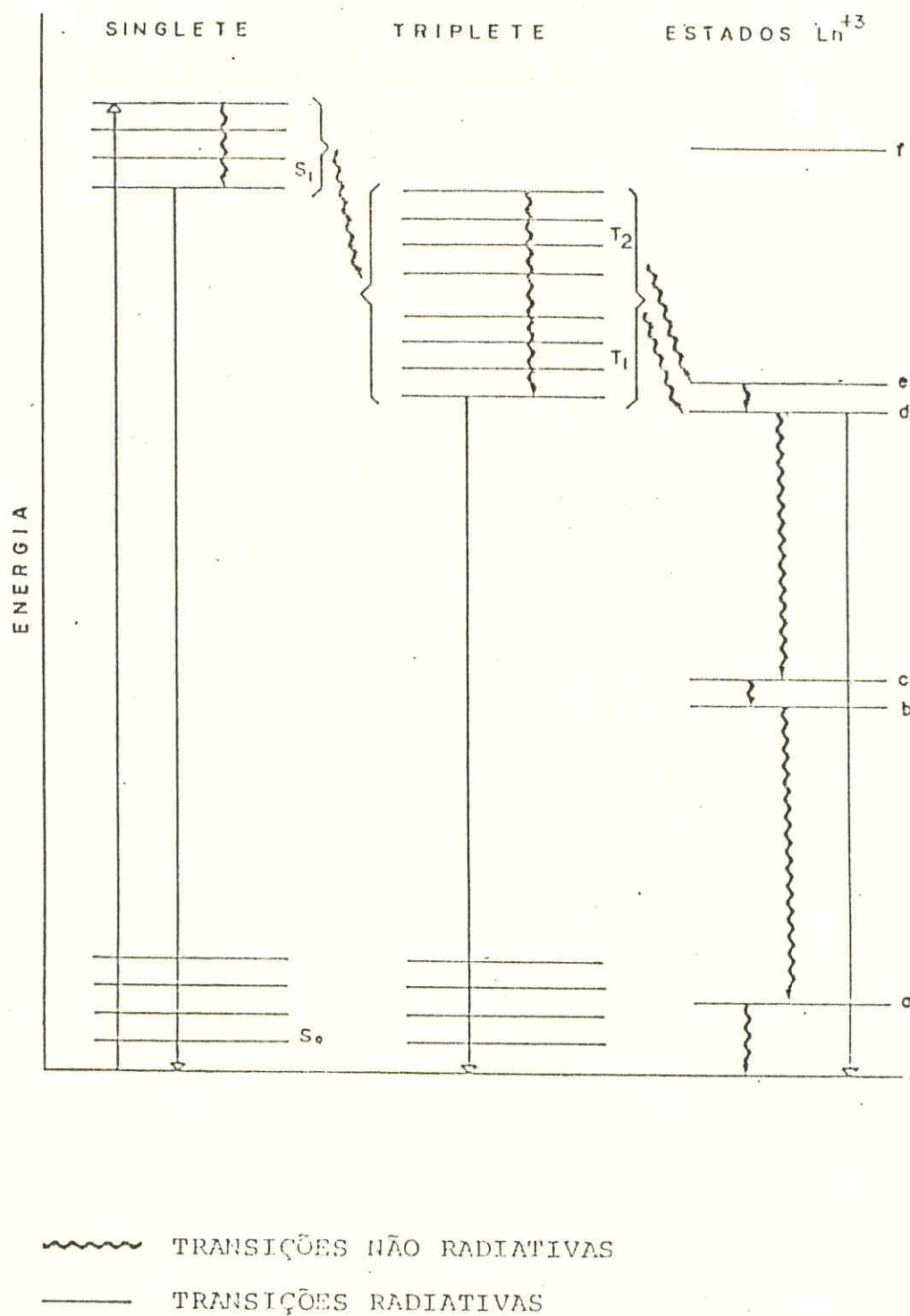


FIGURA 4.7.1 - Esquema do mecanismo de fluorescência dos íons de terras raras⁹².

Essa designação do grupo pontual dos complexos é usualmente baseada numa correlação satisfatória entre o número de linhas espectrais observadas e o número de linhas que se espera ocorrer nesta simetria. No íon Eu (III) essas linhas se devem às transições dos níveis 5D_J para os níveis $^7F_{J'}$, onde J e J' são os valores dos momentos angulares totais ($J = 0, 1 \text{ e } 2$; $J' = 0-6$). Podemos observar na FIGURA 4.7.2.

As transições do nível 5D_0 do íon Eu (III) são particularmente úteis na interpretação do sítio de simetria, desde que o nível emitente ($J=0$) não possa ser desdobrado pelo campo cristalino. Assim, transições do nível 5D_0 para o nível 7F_J são geralmente bem separadas e, portanto, as transições para um particular valor de J podem ser bem resolvidas. As posições desses níveis de energia são ligeiramente afetadas quando ocorrem mudanças no ambiente químico do íon metálico e conseqüentemente, as bandas de emissão correspondentes às várias transições tendem a ser encontradas em comprimentos de ondas característicos.

A TABELA 4.13 mostra as regiões aproximadas, onde se observam as transições eletrônicas na região do visível para o íon Eu (III). Percebe-se que em uma mesma região é possível ocorrer transições oriundas de diferentes níveis emissores, por exemplo, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$ têm energia similares.

Uma dada configuração f^n pode apresentar um número bastante elevado de estados energéticos, os quais, podem ser representados, por termos espectroscópicos que são caracterizados pelo símbolo geral $^{2S+1}L_J$.

O Eu(III) que possui a configuração $Xe|4f^6|$, terá como termo de menor energia um septuplete, pois $2 \times S_{\text{máx}} + 1 = 2 \times 3 + 1 = 7$. O momento orbital de menor energia será $L = 3$ que é representado por F. Logo, o termo de menor energia é o 7F_J onde J assume os valores compreendidos no intervalo $|L - S|$ a $|L + S|$, ou seja, o $0 \leq J \leq 6$, onde cada um desses níveis possuirá uma degenerescência de $2J + 1$, a qual, terá uma relação com a microsimetria. Deste modo, o nível formado será 7F_0 .

TABELA 4.13 - Regiões, em nm, onde se espera observar transições eletrônicas nos espectros de emissão do íon Eu (III) 94,95,96.

Transição	Comprimento de Onda (nm)	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
$5D_1 \rightarrow 7F_3$	585-589	DE
$5D_1 \rightarrow 7F_4$	618-629	-
$5D_2 \rightarrow 7F_3$	510	DM
$5D_2 \rightarrow 7F_6$	610-605	-

A FIGURA 4.7.2 esquematiza os primeiros níveis, em ordem crescente de energia, e que são mais afetados pelo campo cristalino.

Os espectros de fluorescência dos compostos $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{EuCl}_3 \cdot 4(1,5\text{-DPCI}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e $\text{EuBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$, diferem no comportamento de suas bandas observadas na região de 520-720nm, na temperatura de nitrogênio líquido (77°K).

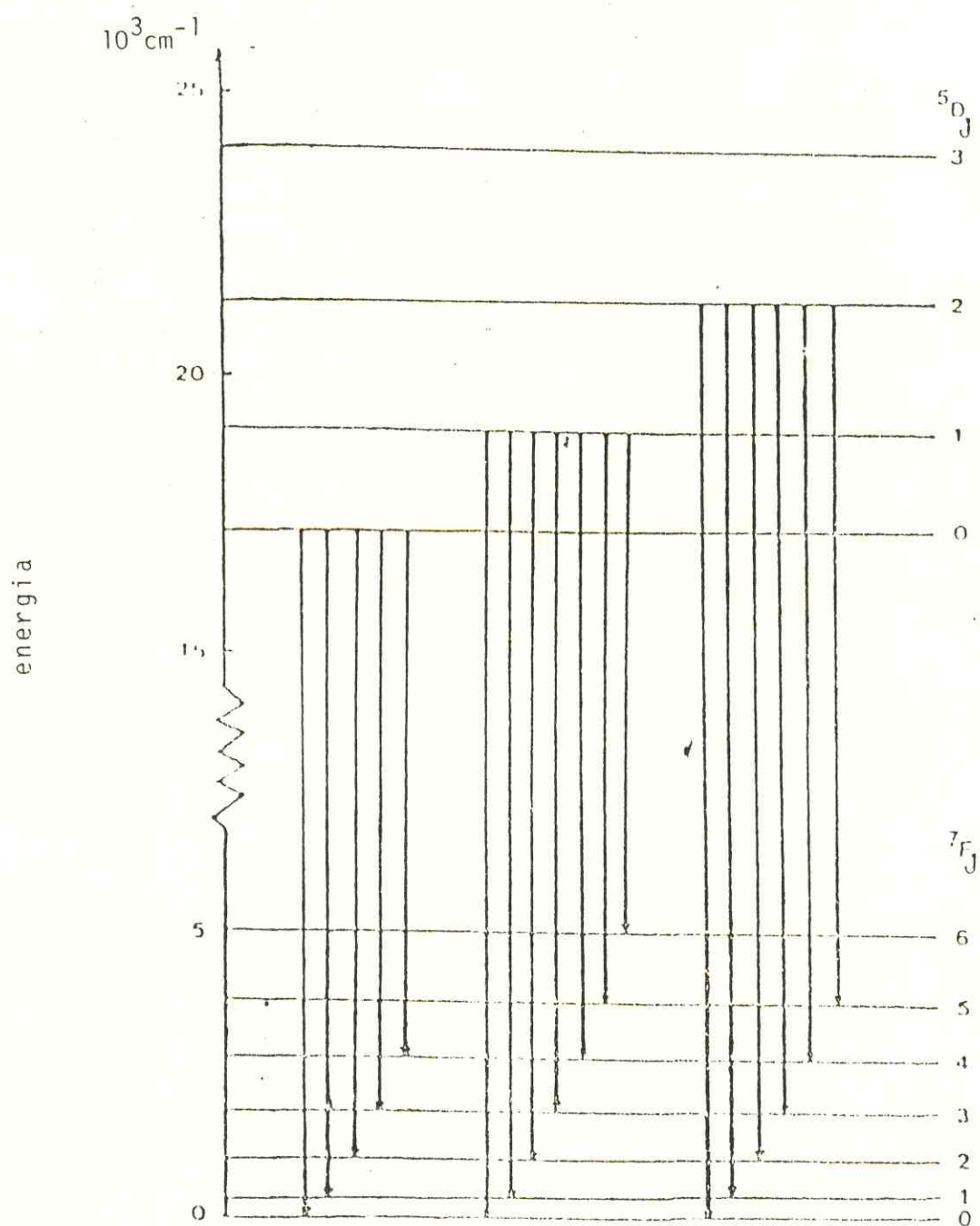


FIGURA 4.7.2 - Algumas das transições observadas na fluorescência do íon $\text{Eu}(\text{III})$.

O espectro à baixa temperatura de N líquido (77°K) aumenta a população de elétrons nos níveis de menor energia, diminuindo, deste modo, a probabilidade de acoplamentos vibrônicos. Os resultados obtidos a partir do espectro do complexo e de comparações com níveis energéticos do Eu (III), da TABELA 4.13, estão contidos nas TABELAS 4.14, 4.15 e 4.16.

TABELA 4.14 - Transições observadas no espectro de fluorescência do composto de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Obtido à temperatura do nitrogênio líquido (77°K).

Transição	Energia. (cm^{-1})	Comprimento de onda (nm)	Dipolo
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	17.267	579,12	DE
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	16.877	592,50	DM
	16.849	593,50	DM
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	16.187	617,75	DE
	15.987	625,50	DE
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$	19.047	525	DM
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	18.656	536	DE
	18.630	536,75	DE
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	17.785	562,25	DM
	17.683	565,50	DM

TABELA 4.15 - Transições observadas no espectro de fluorescência do composto de $\text{EuCl}_3 \cdot 4(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Obtido à temperatura do nitrogênio líquido 2 (77°K).

Transição	Energia (cm^{-1})	Comprimento de onda (nm)	Dipolo
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	17.353	576,25	DE
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	16.985	588,75	DM
	16.877	592,50	DM
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	16.339	612,00	DE
	16.191	617,62	DE
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	15.631	635,75	DE
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	14.652	682,50	-
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$	18.788	532,23	DM
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	18.420	542,87	DE
	18.312	546,09	DE
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	17.774	562,61	DM
	17.626	567,32	DM
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$	17.066	585,93	DE
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$	16.079	621,90	-

TABELA 4.16 - Transições observadas no espectro de fluorescência do composto de $\text{EuBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$. Obtido à temperatura do nitrogênio líquido (77°K).

Transição	Energia (cm^{-1})	Comprimento de onda (nm)	Dipolo
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	17.316	577,50	DE
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	16.963	589,50	DM
	16.835	594,00	DM
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	16.299	613,50	DE
	16.220	616,50	DE
	16.038	623,50	DE
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	15.444	647,50	DE
	15.384	650,00	DE
	15.337	652,00	DE
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	14.705	680,00	-
	14.534	688,00	-
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$	19.038	525,25	DM
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	18.699	535	DE
	18.219	548,87	DE
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	17.961	556,75	DM
	17.949	557,12	DM
	17.734	563,87	DM
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$	17.152	583,00	DE
	17.054	586,37	DE
	17.094	585,00	DE
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$	16.420	609,00	-
	16.326	612,50	-

O espectro eletrônico dos lantanídeos caracteriza-se por apresentar, algumas transições que aumentam consideravelmente de intensidade sob o efeito da complexação. JORGENSEN & JUDD⁹⁷ denominaram estas transições de "hipersensitivas". Estas transições são extremamente sensíveis às mudanças na circunvizinhança do íon lantanídico. Elas obedecem à regra de seleção que são:

Dipolo Elétrico (DE)

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

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

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

Dipolo Magnético (DM)

$$\Delta L = 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{exceto } 0 \rightarrow 0)$$

Quadruplo Elétrico (QE)

$$\Delta L = 0$$

$$\Delta S = 0$$

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

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

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.

Os diagramas das transições observadas nos espectros do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{EuCl}_3 \cdot 4(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{EuBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$ se encontram nas FIGURAS 4.7.3 a 4.7.5.

Os espectros dos compostos de adição $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{EuCl}_3 \cdot 4(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{EuBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$ foram obtidos à temperatura do nitrogênio líquido (77°K) na faixa de 570-720nm com o objetivo de se obter informações úteis para se estabelecer uma possível simetria dos compostos de adição em estudo que se encontram nas FIGURAS 4.7.6, 4.7.7 e 4.7.8.

Analisando o composto de adição do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ observamos que ele não demonstra possuir centro de inversão de acordo com PORCHER e CARO⁹⁸, em razão dos picos referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ serem mais intensos que os das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$.

De acordo com VICENTINI e col⁹⁹ a existência de uma transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é indicativa de uma simetria C_n ou C_{nv} . A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ apresenta dois picos sendo um deles mais intenso em relação ao outro (espécies A_2 e E respectivamente). A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresenta dois picos (espécies A_2 e E respectivamente). Este tipo de espectro compatibiliza-se com uma provável simetria C_{4v} , antiprisma quadrado mono-encapuçado, pelo exame feito a TABELA 4.17 que fornece a atividade das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$) para os grupos pontuais que não contenham centro de simetria.

Analisando o composto de adição do $\text{EuCl}_3 \cdot 4(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ observamos também que ele não possui centro de inversão de acordo com PORCHER e CARO⁹⁸, em razão dos picos referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ serem mais intensos que os das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ observamos também a existência de duas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e de duas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Este composto possui também uma transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. De acordo com VICENTINI e col⁹⁹ a existência desta transição é indicativa de uma simetria C_n ou C_{nv} . Optamos pela simetria C_{4v} depois de consultarmos a TABELA 4.17.

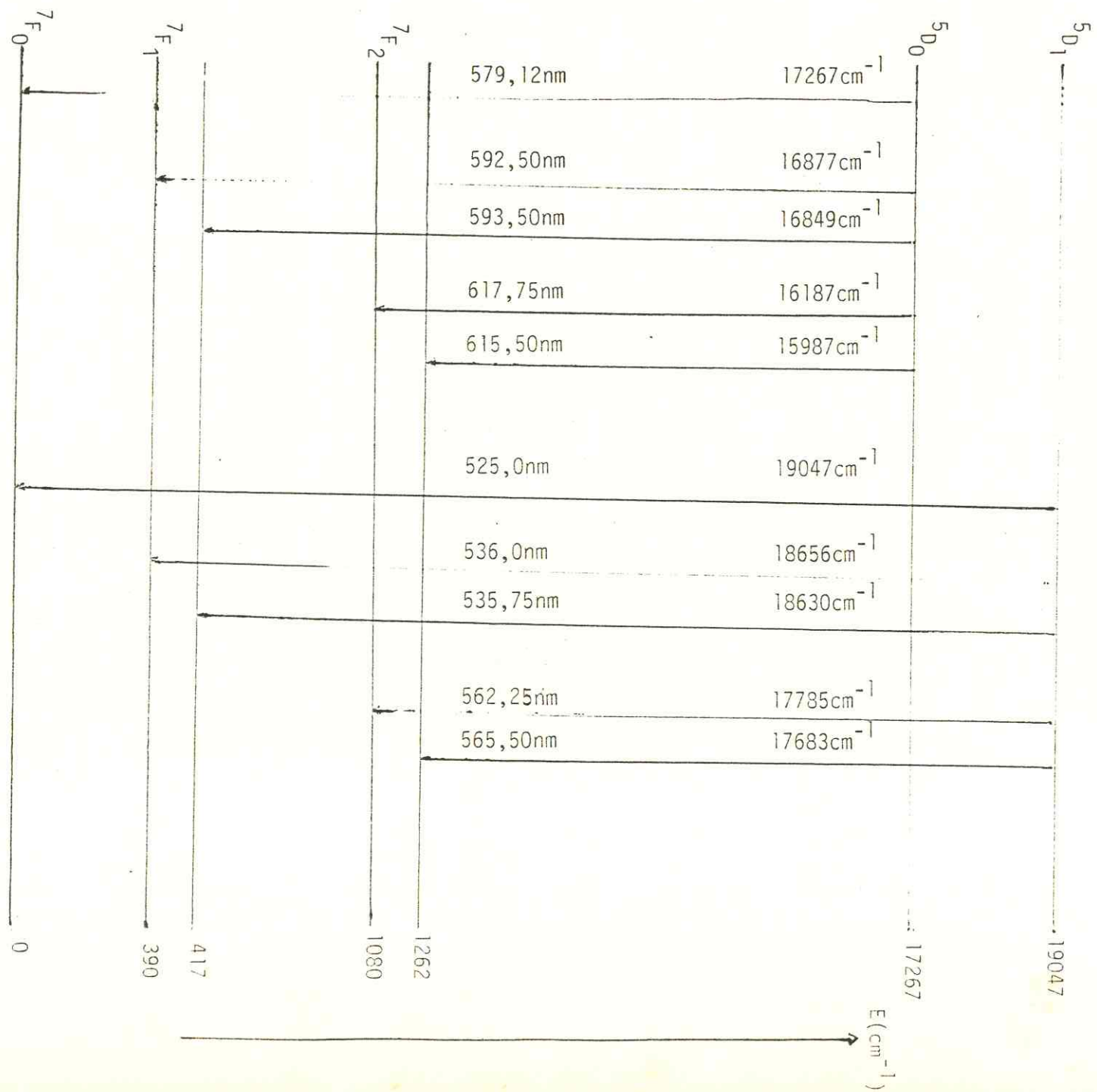


FIGURA 4.7.3 - Diagrama das transições observadas no Espectro de Fluorescência do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCT}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

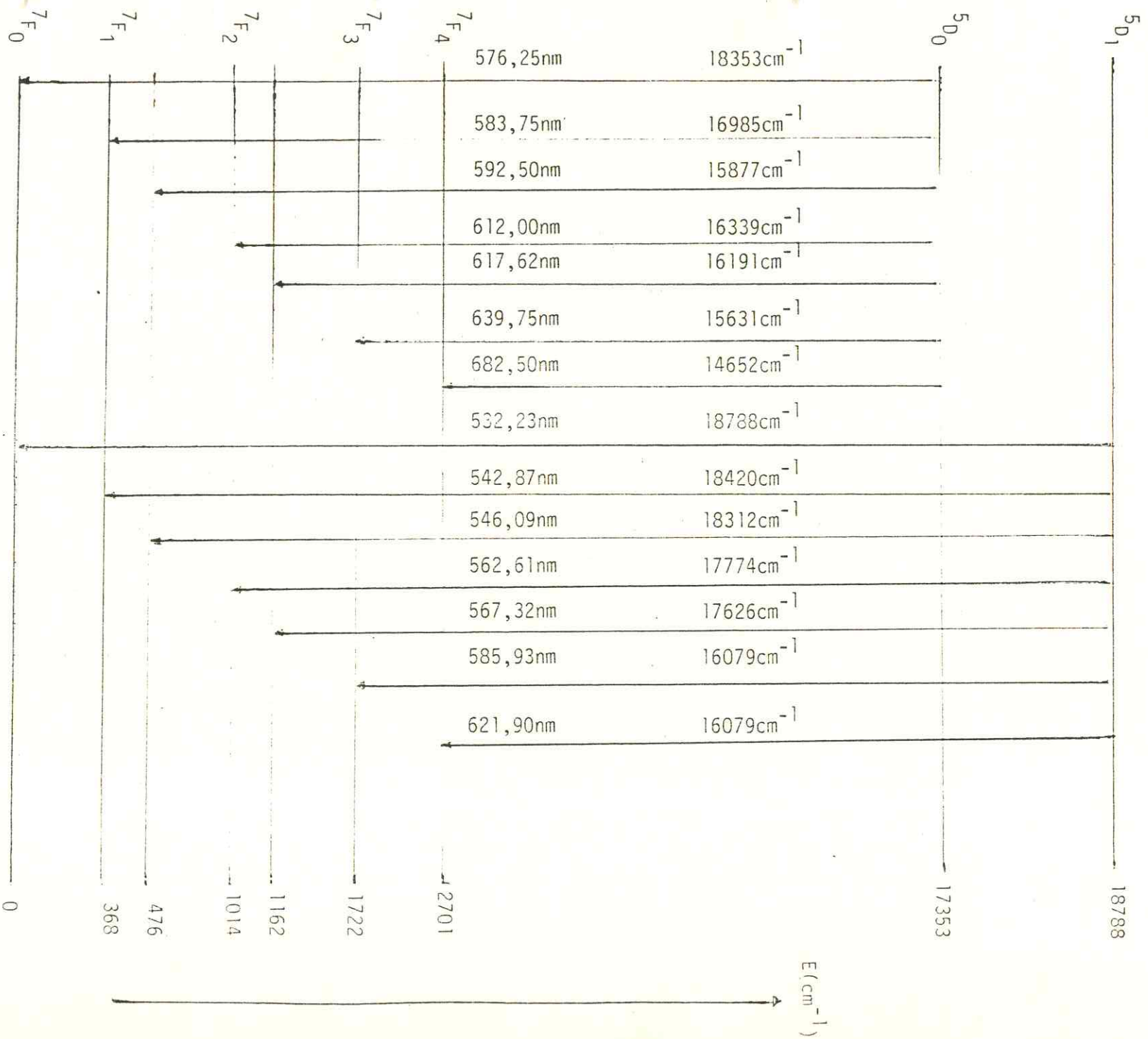


FIGURA 4.7.4 - Diagrama das transições observadas no espectro de fluorescência do $\text{EuCl}_3 \cdot 4(1,5\text{-DPCl}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

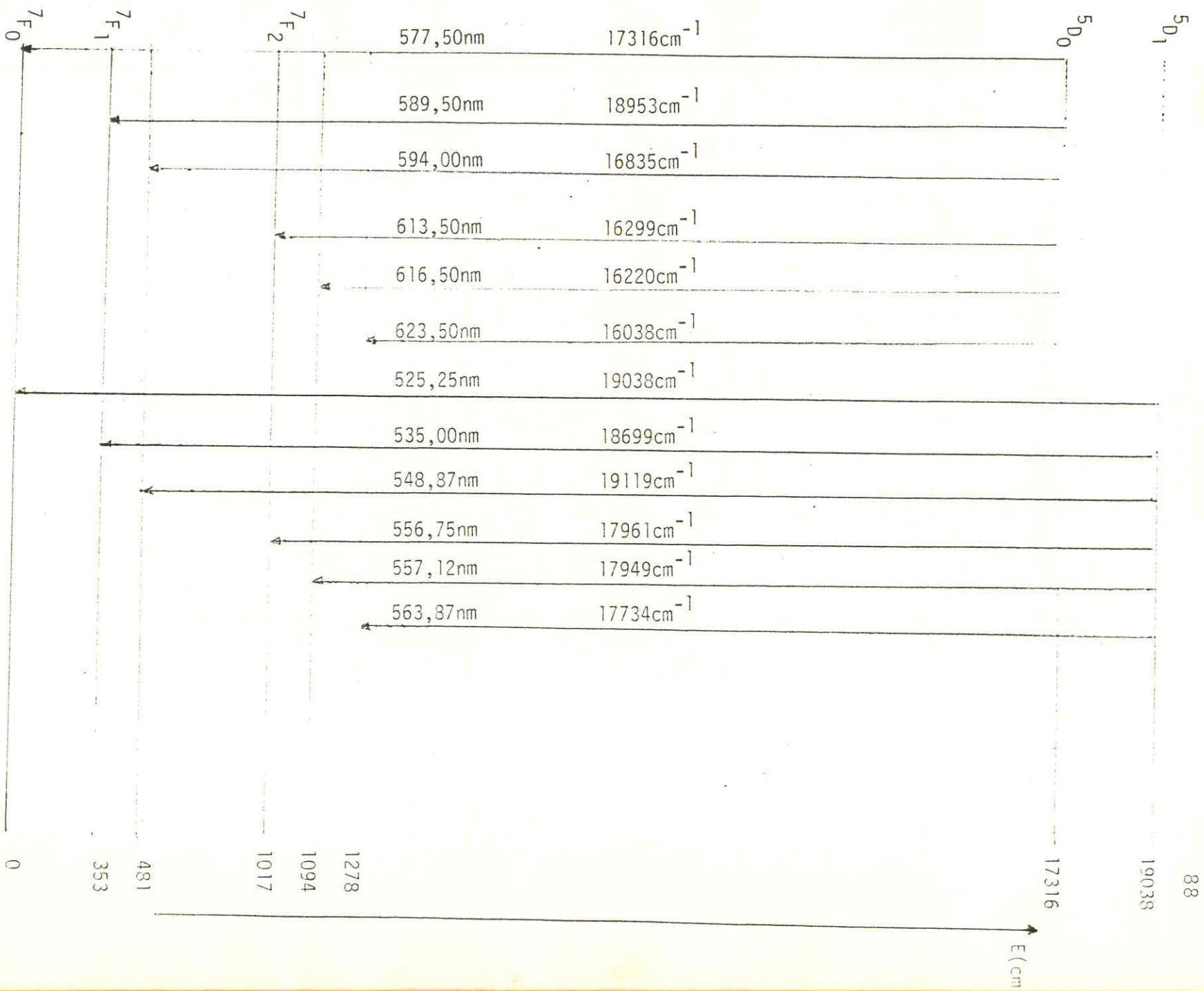


FIGURA 4.7.5 - Diagrama das transições observadas nos espectros do $\text{EuBr}_3(1,5\text{-DPCl})$.

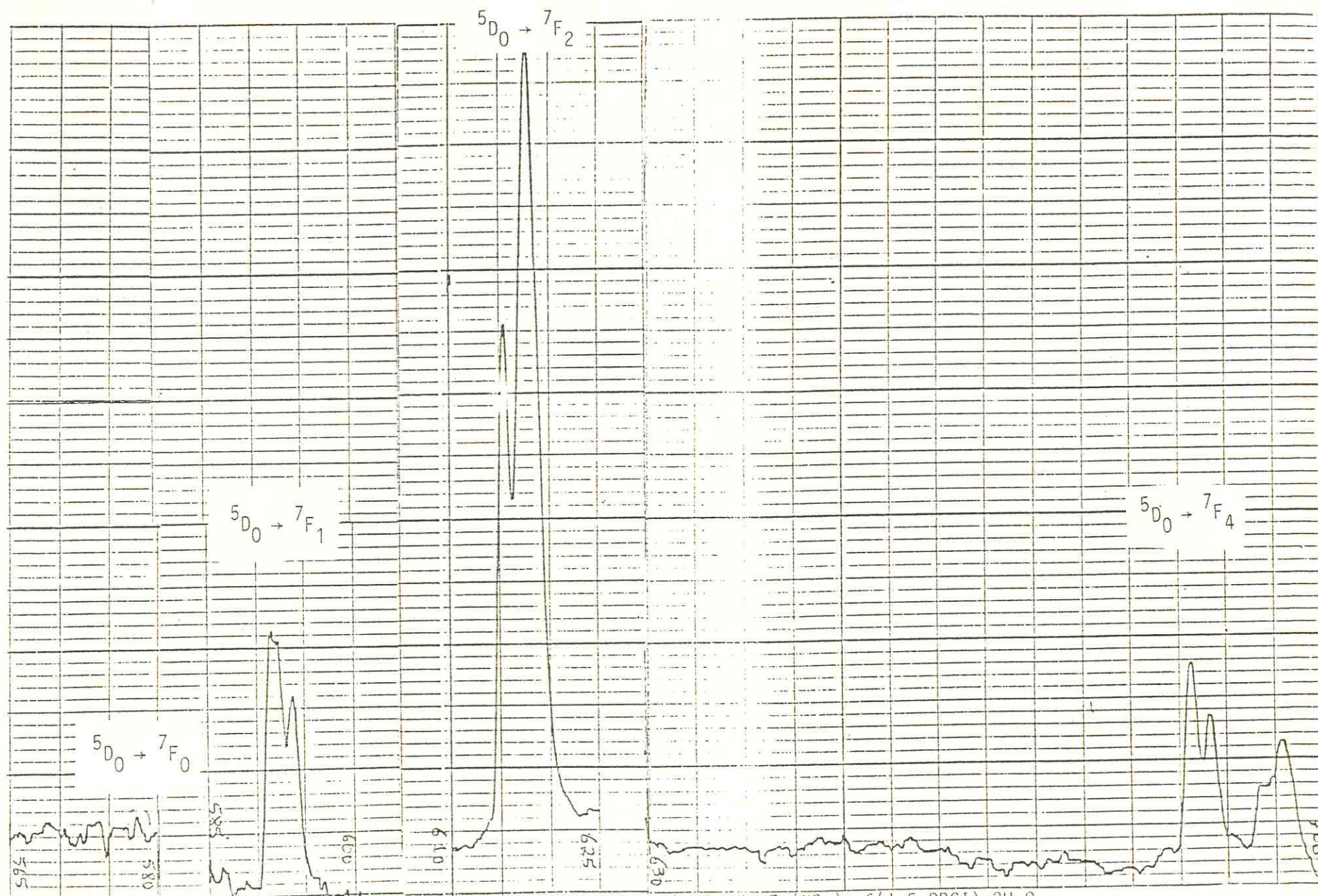


FIGURA 4.7.6 - Espectro de fluorescência do $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

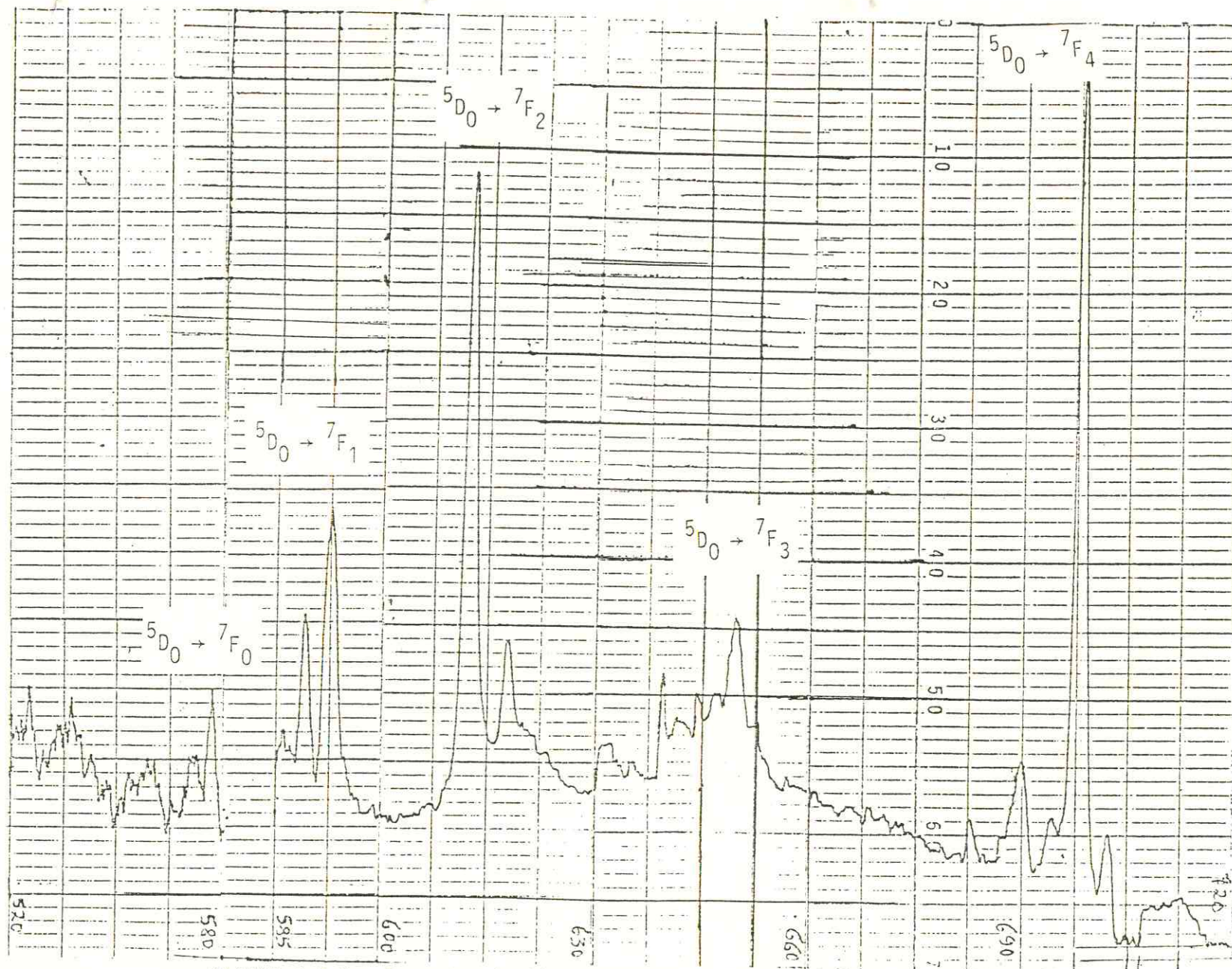


FIGURA 4.7.7 - Espectro de fluorescência do $\text{EuCl}_3 \cdot 4(1,5\text{-DPCI}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

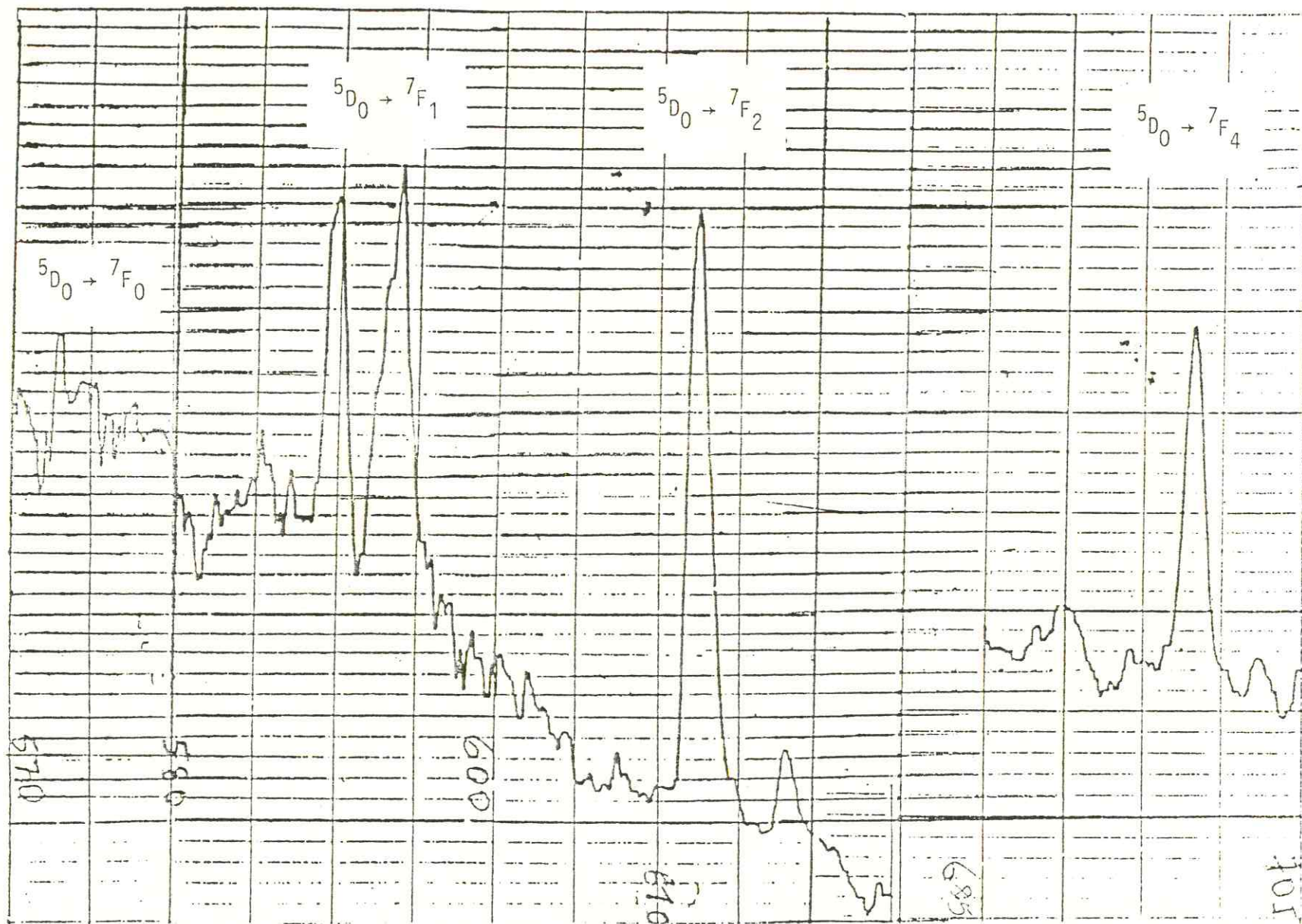


FIGURA 4.7.8 - Espectro de Fluorescência do $\text{EuBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$ na temperatura do nitrogênio líquido (77°K).

TABELA 4.17 - Desdobramento 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	J = 0			J = 1			J = 2			J = 3			J = 4		
	r ^c	DE	DM	r	DE	DM	r	DE	DM	r	DE	DM	r	DE	DM
0	A ₁	-	-	T ₁	+	+	E T ₂	-	-	A ₂ T ₁ T ₂	-	-	A ₁ E T ₁ T ₂	-	-
T _d	A ₁	-	-	T ₁	-	+	E T ₂	-	-	A ₂ T ₁ T ₂	-	-	A ₁ E T ₁ T ₂	-	-
D ₄	A ₁	-	-	A ₂ E	+	+	A ₁ B ₁ B ₂ E	-	-	A ₂ B ₁ B ₂ 2E	+	+	2A ₁ A ₂ B ₁ B ₂ 2E	-	-
D ₃	A ₁	-	-	A ₂ E	+	+	A ₁ 2E	-	-	A ₁ 2A ₂ 2E	-	-	2A ₁ A ₂ 3E	-	-
D _{3h}	A ₁	-	-	A ₂ E'	-	+	A ₁ A ₂ E' E''	-	-	A ₂ E' A ₁ A ₂ E''	-	+	A ₁ 2E' A ₁ A ₂ E''	-	-
D _{2d}	A ₁	-	-	A ₂ E	-	+	A ₁ B ₁ B ₂ E	-	-	A ₂ B ₁ B ₂ 2E	-	+	2A ₁ A ₂ B ₁ B ₂ 2E	-	-

TABELA 4.17 - (continuação)

Sime- tria	J = 0			J = 1			J = 2			J = 3			J = 4		
	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''	+	-
C _{2v}	A ₁	+	-	A ₂	-	+	2A ₁	+	-	A ₁	+	-	3A ₁	+	-
				B ₁	+	+	A ₂	-	+	2A ₂	-	+	2A ₂	-	+
				B ₂	+	+	B ₁	+	+	2B ₁	+	+	2B ₁	+	+
							B ₂	+	+	2B ₂	+	+	2B ₂	+	+
C ₄	A	+	+	A	+	+	A	+	+	A	+	+	3A	+	+
				E	+	+	2B	-	-	2B	-	-	2B	-	-
							E	+	+	2E	+	+	2E	+	+

TABELA 4.17 - (continuação)

Sime- tria	J = 0			J = 1			J = 2			J = 3			J = 4		
	r ^C	DE	DM	r	DE	DM	r	DE	DM	r	DE	DM	r	DE	DM
C ₃	A	+	+	A	+	+	A	+	+	3A	+	+	3A	+	+
				E	+	+	2E	+	+	2E	+	+	3E	+	+
C ₂	A	+	+	A	+	+	3A	+	+	3A	+	+	5A	+	+
				2B	+	+	2B	+	+	4B	+	+	4B	+	+
C _s	A'	+	+	A'	+	+	3A'	+	+	3A'	+	+	5A'	+	+
				2A''	+	+	2A''	+	+	"A"	+	+	4A''	+	+

- a) Transições fortes de dipolo magnético esperadas somente para 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 elétrico.
- b) ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 \approx 5800\text{\AA}$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 \approx 5900\text{-}5960\text{\AA}$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_2 \approx 6100\text{-}6200\text{\AA}$,
 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3 \approx 6500\text{\AA}$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4 \approx 6870\text{-}7030\text{\AA}$.
- c) Abreviações e símbolos: r, representação irredutível; DE, transição permitida por dipolo elétrico; DM, transição permitida por dipolo magnético.

Para o composto de adição do $\text{EuBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$, observamos que a presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ implica, como já citamos, na escolha entre as simetrias ¹⁰⁰: C_n , C_{nv} ou C_s , onde $n = 1, 2, 3, 4, 5$ e 6 e $n' = 2, 3, 4$ e 6 .

Temos, portanto, uma transição com caráter dipolo elétrico ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ situada em $577,5\text{nm}$, duas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ situadas a $589,5\text{nm}$ e 594nm , com caráter de dipolo magnético, duas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, situadas a $616,5\text{nm}$.

Este composto não demonstra possuir centro de inversão⁹⁸, em razão dos picos referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ serem mais intensas que as $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Na região do alaranjado foram observadas 2 linhas de emissão referentes a transições entre os níveis $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Assim, eliminamos a possibilidade da simetria C_s e, para C_{nv} e C_n , as possibilidades são para $n=2$ e 3 e $n'=3$ e 4 . Como o composto possui número de coordenação sete, restou-nos somente a simetria C_{3v} e C_3 .

Na região das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ocorrem três transições, tornando ainda possível, deste modo, as duas simetrias C_{3v} e C_3 . Ocorre que dentre os prováveis poliedros para este número de coordenação o octaedro mono-encapuçado, cuja simetria é C_{3v} , é a mais própria para situação em questão, visto que, o número e tipos de transições encontradas na TABELA 4.16, estão de acordo com as transições correspondentes a esta simetria. Optamos também pela simetria C_{3v} depois de consultar a TABELA 4.17.

4.8 - Espectros de RMN(1H)

Os espectros de RMN 1H foram obtidos com as finalidades de: a) verificar as mudanças nos picos de absorção dos prótons, que deveriam ocorrer quando o 1,5-DPCI passasse da condição de molécula livre para a coordenada; b) comprovar o local da coordenação do íon metálico com o 1,5-DPCI.

Analisando as FIGURAS 4.8.1 a 4.8.4. observamos que os picos de absorção dos prótons apresentaram deslocamento razoável indicando a coordenação do 1,5-DPCI. Os prótons do anel benzênico aparecem em campo baixo $\approx 7,2\text{ppm}$ ¹⁰¹. Nos compostos observa-se também um deslocamento menor nesta região, indicando provavelmente que a complexação se deu pelo átomo de oxigênio, o que já foi confirmado pelos espectros de infravermelho.

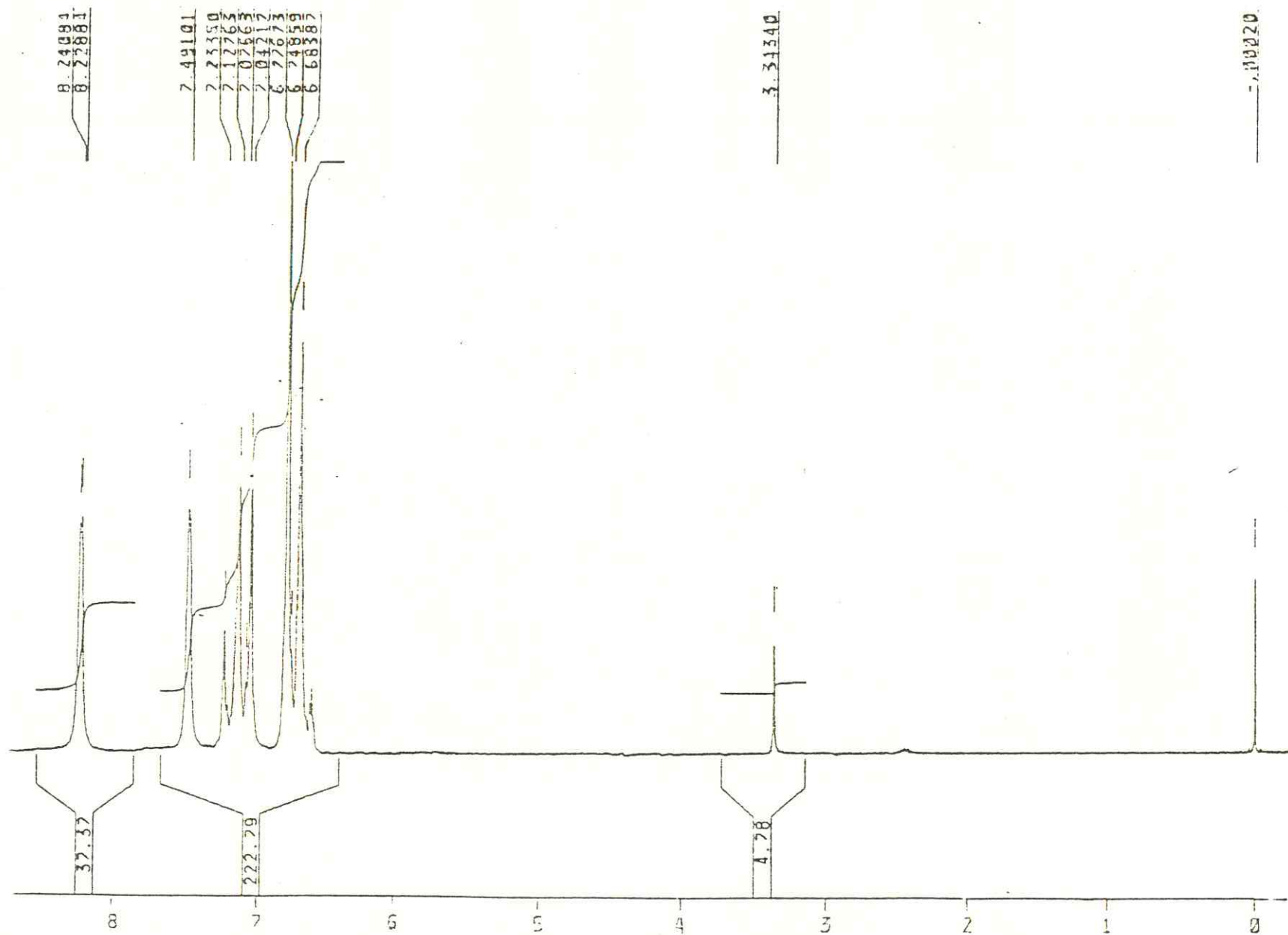


FIGURA 4.8.1 - Espectro do RMN¹H do composto 1,5-DPCI.

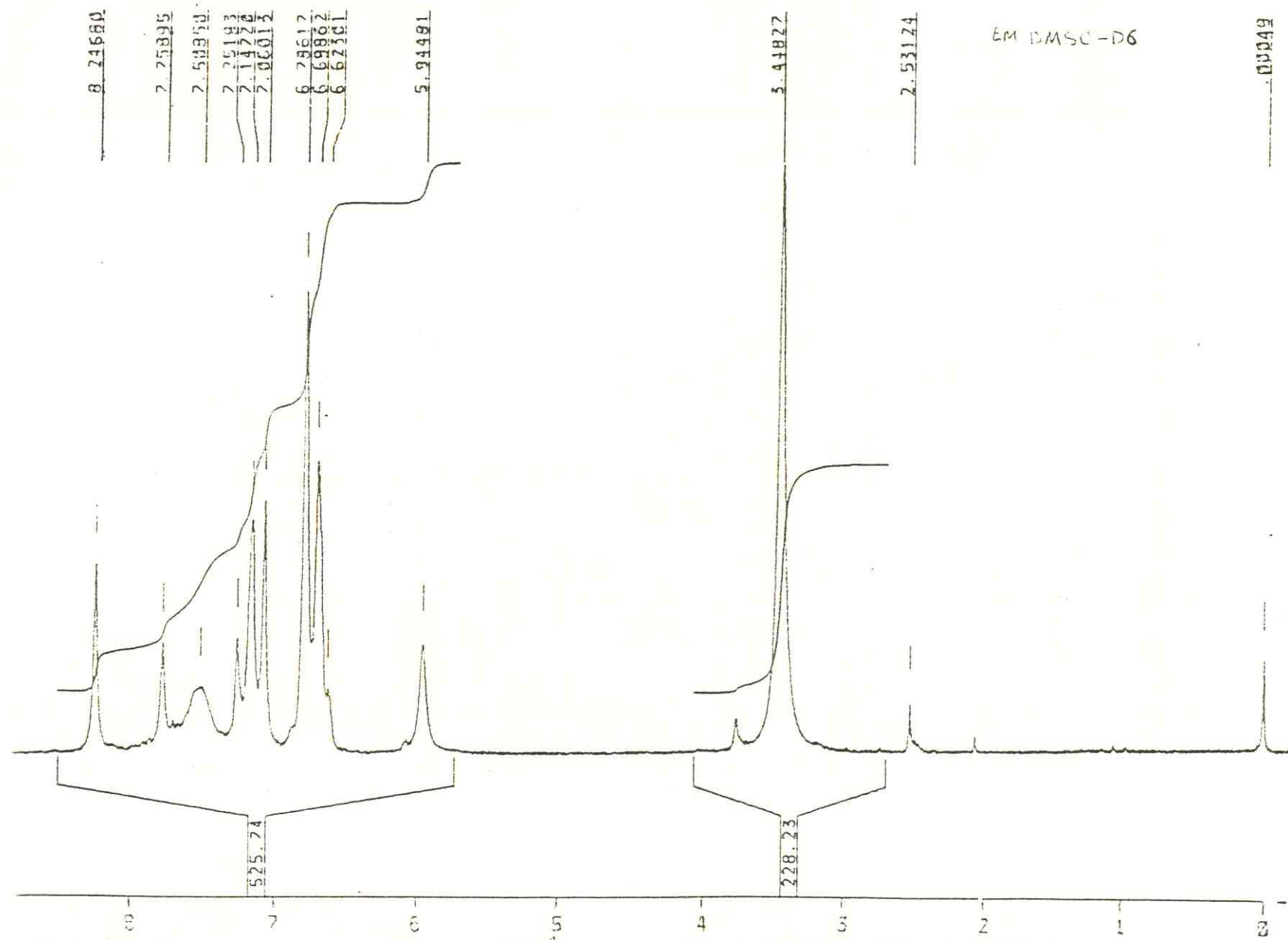


FIGURA 4.8.2 - Espectro de RMN¹H do composto $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4(1,5\text{-DPCI}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

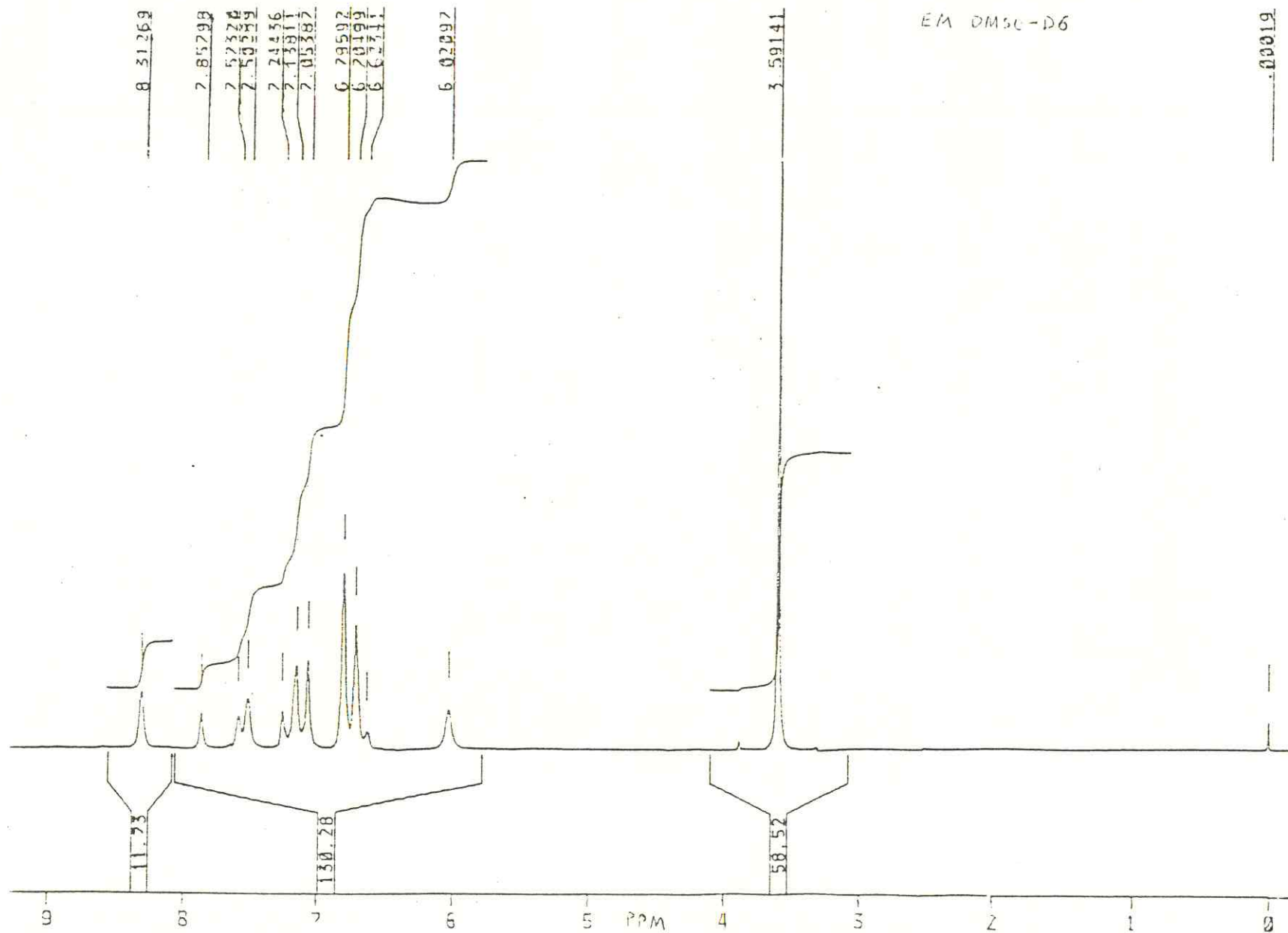


FIGURA 4.8.3 - Espectro de RMN¹H do composto de LaCl₃.8(1,5-DPCI).

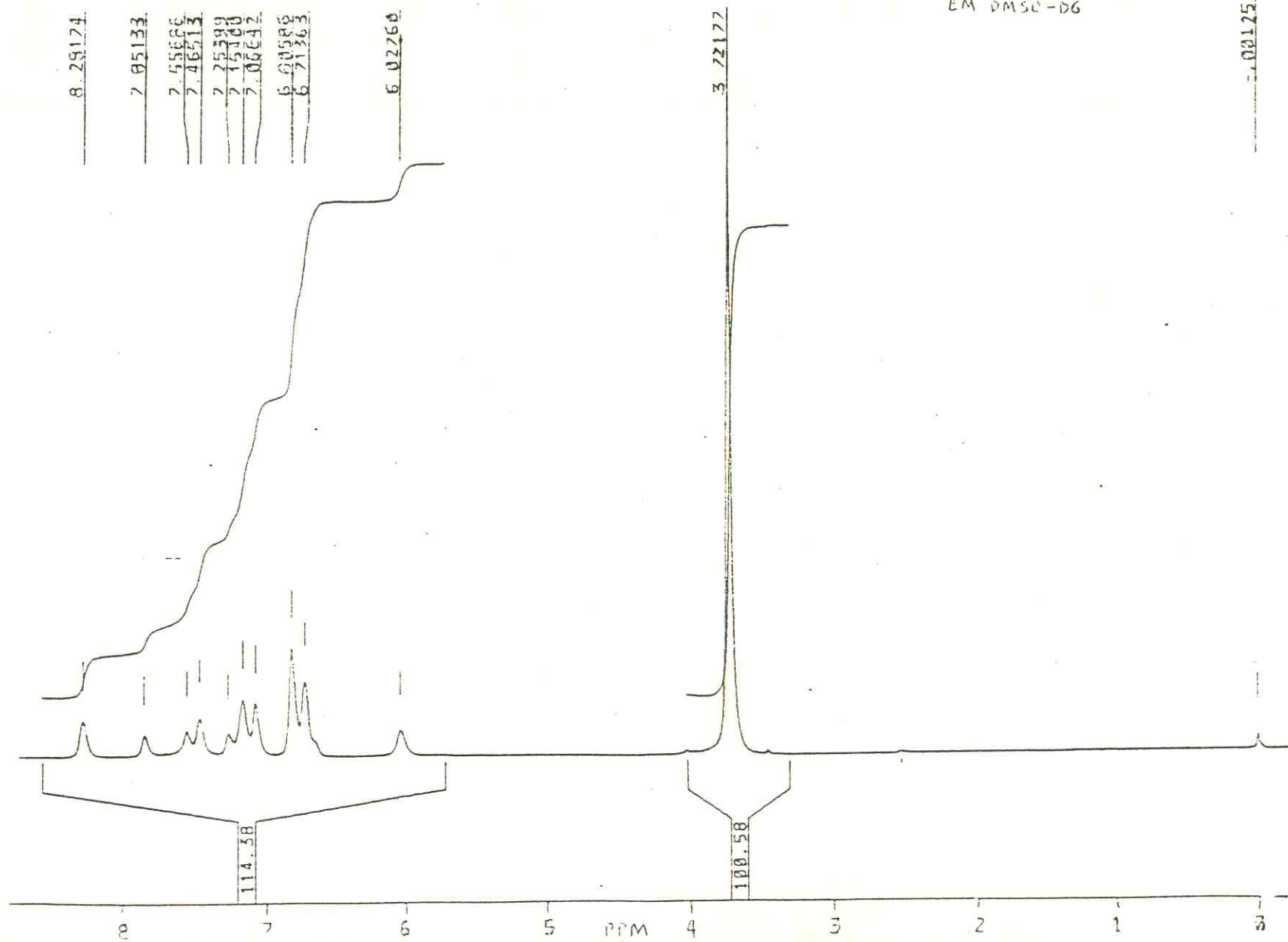


FIGURA 4.8.4 - Espectro de RMN ^1H do composto $\text{LaBr}_3 \cdot 6(1,5\text{-DPCI})$.

No ligante livre aparecem um singlete a 3,3434ppm correspondente ao próton do grupo NH como pode ser confirmado¹⁰².

O pico de absorção do próton do grupo NH do La (III) no complexo de nitrato sofreu deslocamento químico de proteção ($\Delta = 0,10487\text{ppm}$); no complexo de La (III) com cloreto ($\Delta = 0,24801\text{ppm}$); no complexo de La (III) com brometo ($\Delta = 0,10487\text{ ppm}$).

Pelos espectros de absorção na região do infravermelho foi sugerido que a interação do La (III) tanto dos complexos com nitratos cloretos e brometos e o ligante 1,5-DPCI ocorre via oxigênio do grupo carbonila.

A partir do RMN(¹H) podemos assegurar que houve a formação dos compostos de adição, visto que, o deslocamento sofrido pelos picos foi razoável em todos os espectros comparados com o do ligante livre.

A ocorrência da formação dos compostos de adição e o sítio de coordenação podem ser comprovados pelo fato de sabermos da literatura¹⁰³, que quanto mais alta é a blindagem dos átomos de hidrogênio, mais alto se tornará o campo, logo, admitindo-se uma coordenação através do átomo de oxigênio do grupo carbonila teremos que aceitar o fato do deslocamento do pico de absorção dos prótons dos NH e CH do grupo benzênico 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.

5 - CONCLUSÕES GERAIS

Com relação a este trabalho, algumas conclusões gerais podem ser evidenciadas.

1. As análises de C, H, N e Ln e as titulações condutométricas confirmaram a formulação geral $\text{LnX}_x(1,5\text{-DPCI})_y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{NO}_3^-$, Cl^- , Br^- ; $x=3, -8$; $y=2-8$).

2. Os nitratos, cloretos e brometos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI formam compostos de intensa coloração violeta.

3. As análises dos intervalos de fusão demonstraram uma fusão definida, com evidência de decomposição. Foi observado também, valores mais baixos para os intervalos de fusão, nos compostos de nitrato de lantanídeo (III) com o 1,5-DPCI, em comparação com os intervalos de fusão dos cloretos e brometos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI.

4. De acordo com as medidas de condutância eletrolítica, nos compostos de nitratos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI foi observado o comportamento de não eletrólito em acetonitrila, nitrometano e metanol. Para os complexos de cloretos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI observou-se o comportamento de eletrólito 1:3 em acetonitrila, nitrometano e metanol. As medidas de condutância eletrolítica molar para os compostos de brometos de lantanídeos (III) com o 1,5-DPCI, foram obtidas somente em metanol, visto que, estes compostos são insolúveis em acetonitrila e nitrometano. Nestas medidas observou-se o comportamento de eletrólito 1:2, possivelmente, todos os brometos não se encontram coordenados ao cátion central, dois deles estão na forma iônica.

5. A coordenação do íon lantanídeo com o 1,5-DPCI ocorre através do átomo de oxigênio, conforme foi evidenciado pelos espectros na região do infravermelho e RMN¹H.

6. A microssimetria mais provável em torno do íon central para os nitratos de lantanídeos (III) é o (1,5-DPCI); e para os cloretos de lantanídeos (III) e o 1,5-DPCI, conclui-se ser próxima de C_{4v} , conforme análise das transições encontradas no espectro de fluorescência do composto do Eu(III).

7. A microssimetria mais provável em torno do íon central para os brometos de lantanídeos (III) e o (1,5-DPCI) conclui-se ser próxima de C_{3v} , conforme análise das transições encontradas no espectro de fluorescência do composto do Eu (III).

8. O aparecimento das bandas ν_1 e ν_6 , nos espectros de absorção na região do infravermelho referentes ao íon NO_3^- , permite concluir também, juntamente com dados da condutância eletrolítica molar e análise do espectro de fluorescência, a combinação deste íon.

6 - BIBLIOGRAFIA

1. VICKERY, R.C.; Analytical chemistry of the rare earths, Cap. 4, Oxford, Pergamon Press, 1961.
2. MOELLER, T., Record Chem. Progr., 14, 69-81, 1953.
3. VICENTINI, G. - Compostos de adição entre nitratos e percloratos dos elementos lantanídeos e N,N,N-tetrametilonamida. Tese de Livre Docência, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1971.
4. THOMPSON, L.C. Handbook of the physics and chemistry of the rare earths, GSCHNEIDNER, J.R.; K.A.; and EYRING, L. eds. North-Holland Publishing, Co, Amsterdam, 2, 209, 1979.
5. BURNS, G. & AXE, J.D., Covalent bonding effects in rare earth crystal field in CROSSWHITE, H.M. e MOSS, H. W. eds.: Optical properties of ions in crystals (Interscience Publishers, New York), 53-60, 1967.
6. NEWMAN, D.J.; Adv. Phys., 20, 197-256, 1971.
7. SKINNER, S. and RUHEMANN, S. Journal Chem. Soc., London, 53, 550, 1888 apud KRUMHOLZ, P. and HONEL, F. Mickrochimica ACTA II/3, 177-183, 1937.
8. CAZENEUVE, M.P., Bull. Soc. Chim., Fr., 23, 701, 1900.
9. BRAJTER, K. & KOZICKA, U. Anal. Chim. Acta, 156, 323-7, 1984.
10. CHOE, C.N.; Taehan H Wahaknoe Chi, 30(1), 51-11, 1986.
11. WILLEMS, G.J.; BLATON, N.M.; PEETERS, O.M. & RANTER, C. J.; Anal. Chim. Acta, 88(2) 345-52, 1977.
12. SARMAH, K. & DAS, H.K. J. Indian Chem. Soc. 62(8) 631-2, 1985.
13. BABKO, A.K. and Get'Man - Zhurnal, T.E. Obschchkhim, 29, nº 7, 2381-384, 1959.
14. AGGARWAL, R.C. & SINGH, S.K.; Indian Journal of Chemistry, 8(6), 563-4, 1970.
15. SILVA, A.M. da; BRANDÃO, E.G.N. e ALMEIDA, A.M.P.; II Encontro de Química do Nordeste, Salvador, BA, 1987.

16. PATEL, B.B.; PATEL, N.G. & SHAN, B.N. Acta, Ciencia Indica, 2, nº 1, 41, 1976.
17. SILVA, A.M. da; SOBRAL, F.E. e BRITO, M.P. Cienc. e Cult. (Supl.) 39(7), 389, Brasília-DF, 1987.
18. SILVA, A.M. da; BRANDÃO, E.G.N.; XXVIII Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre, RS, 1988.
19. MOELLER, T.; DIECK, R.L. and DONALD, M.D.E., Rev. Chim. Miner., 10, 177-198, 1973.
20. SINHA, S.P. Structure and bonding in highly coordinated lanthanide, New York, 25, 69-149, 1976.
21. MOELLER, T.; MARTIN, D.F.; THOMPSON, L.C.; FERRUS, R.; FEISTEL, G.K. & RANDALL, W.J. Chem. Rev., 65, 1-50, 1965.
22. SOUSA, E.F. de; Compostos de coordenação entre os hexafluorofosfatos de lantanídeos (III) e o trimetilfosfato; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 1984.
23. PEARSON, R.C.; J. Chem. Ed. Easton, 45:581-7, 1958.
24. MOELLER, T.; The chemistry of the lanthanides. New York, Pergamon Press, 1975.
25. TOFILED, P.C.; Structure and bonding; New York, 21, 78-82, 1975.
26. REIDLER, J. and SILBER, H.; J. Phys. Chem., 77, 1275-1280, 1973.
27. MOELLER, T.; The chemistry of the lanthanides comprehensive inorganic chemistry. Cap. 44, Oxford, Pergamon Press, 1973.
28. COTTON, F.A. and WILKINSON, F.R.S.G. - Advanced inorganic Chemistry, New York, John Wiley and Sons, 1972.
29. BRAGA, L.S.P.; Compostos de adição entre hexafluorofosfatos de lantanídeos (III) e de ítrio (III) e a N,N-dimetilformamida (DMF); Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1983.
30. MORRISON, R.T.; BOYD, R.N.; Organic Chemistry; Allyn and Bacon, Inc. Boston; Fifth Printing, 1961.

31. THOMPSON, L.C.; Handbook of the physics and chemistry of the rare earths, GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L. eds. North-Holland Publisching Co. Amsterdam, 3, 263-6, 1979.
32. GIESBRECHT, E. and KAWASHITA, M., J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 2461-2464, 1970 apud THOMPSON, L.C., Handbook of the physics and chemistry of the rare earths, GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L. eds. North-Holland Publisching Co. Amsterdam, 3, 263-6, 1979.
33. PIERRIER, M. NAJJAR, R. and VICENTINI, G., An Acad. Brasil. Cienc., 42, 439-443, 1970 apud THOMPSON, L.C., Handbook of the physics and chemistry of the rare earths, GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L. eds. North-Holland Publisching Co. Amsterdam, 3, 263-6, 1979.
34. VICENTINI, G. and ISUYAMA, R., J. Inorg Nucl. Chem., 37, 1810-1812, 1975 apud THOMPSON, L.C. Handbook of the physics and chemistry of the rare earths, GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L. eds. North-Holland Publisching Co. Amsterdam, 3, 263-6, 1979.
35. PIERRIER, M. and VICENTINI, G. J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 555-559, 1973 apud, THOMPSON, L.C., Handbook of the physics and chemistry of the rare earths, GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L. eds. North-Holland Publisching Co. Amsterdam, 3, 263-6, 1979.
36. CHIEH, C.; TOOGOOD, G.E.; BOYLE, T.D.; and BURGESS, C. M., Acta Crystallogr. 832, 1008-1011, 1975, apud THOMPSON, L.C., Handbook of the physics and chemistry of the rare earths, GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L. eds. North-Holland Publisching Co. Amsterdam, 3, 263-6, 1979.
37. MOELLER, T. and VICENTINI, G. J. Inorg Nucl. Chem., 27, 1477-1482, 1965, apud THOMPSON, L.C., Handbook of the physics and chemistry of the rare earths, GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L. eds. North-Holland Publisching Co. Amsterdam, 3, 263-6, 1979.

38. AIROLDI, C. and GUSHIKEM, Y., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3921-3925, 1972 apud THOMPSON, L.C., Handbook of the physics and chemistry of the rare earths, GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, K. eds. North-Holland Publisching Co. Amsterdam, 3, 263-6, 1979.
39. GUSHIKEM, Y., AIROLDI, C. and ALVES, O.L., J. inorg. Nucl. Chem., 35, 1159-1169, 1973 apud THOMPSON, L.C., Handbook of the physics and chemistry of the rare earths, GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L. eds. North-Holland Publisching Co. Amsterdam, 3, 263-6, 1979.
40. PIERRIER, M. and VICENTINI, G., J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1187-1190, 1974 apud THOMPSON, L.C., Handbook of the physics and chemistry of the rare earths, GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L. eds. North-Holland Publisching Co. Amsterdam, 3, 263-6, 1979.
41. VICENTINI, G., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 669-672, 1972, apud THOMPSON, L.C., Handbook of the physics and chemistry of the rare earths, GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L. eds. North-Holland Publisching Co. Amsterdam, 3, 263-6, 1979.
42. VICENTINI, G. and ISUYAMA, R.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1810-1812, 1975 apud THOMPSON, L.C., Handbook of the physics and chemistry of the rare earths, GSCHNEIDNER, K.A.; EYRING, L. eds. North-Holland Publisching Co. Amsterdam, 3, 263-6, 1979.
43. SILVA, J.J.R.F. da; CALADO, J.C.C.; MOURA, M.L. de; Rev. Port. Qui., 6, 22, 1964.
44. KRUMHOLZ, P. and KRUMHOLZ, E. Monatshefte furchemie und vernawahhote teile anderer wissenschaft, 70, 431-36, 1937.
45. CAZENEUVE, M.P. Bulletin Societe Chimique de Paris, 25: 375-79, 1901.
46. BAMBERGER, E.; PADOVA, R. and ORMEKOD, E. Ann. Chem., 446, 260-306, 19211.
47. KRUMHOLZ, P. and WATZEK, H. Mh. Chem., 70, 437, 1937 apud KRUMHOLZ und KRUMHOLZ; Munats.hefte fuk chemie und verwanate teiler anderer wissenschaften 70, 431-36 1937.

48. KEMULA, W. NAJDEKER, E. and KUBLIKZ. J. Electro Anal. Chem., 5, 211-215, 1963.
49. KRUMHOLZ, P. and HÜNEL, F. Mikrochimica Acta 11/3, p. 177-183, 1937.
50. MARCHART, H. Anal. Chim. Acta, 30, 11, 1964.
51. SALTZMAN, E.B.; Analytical Chemistry 24:1016-20, 1952.
52. WELCHER, F.J. Organic Analytical Reagents, Vol. III, p. 433-6, New York, D. Van Nostrand Co., 1947.
53. SANDELL, E.B. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 336, 1936.
54. BOSE, M.; Anal. Chim. Acta 10, 201-209, 1954.
55. NORDLING, W.D. Chemists Analyst 45(3), 83, 1956.
56. SIERRA, F. y MONTANER, L. Anales de la Real Soc. Espanhola de Fís. y Quím. 54 B:745-52, 1958.
57. SIERRA, F., Comunicaciones núms. 39 y 40 del XV Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada, Lisboa, sept, 1956, apud SIERRA, F.Y. MONTANER, L. Anales de la Real Soc. Espanhola de Fís. y Quím. 54B: 745-52, 1958.
58. SIERRA, F. y SANCHEZ-PEDREÑO, M.C., Estus Anales, 53-B, 429, 1957, apud SIERRA, F.Y., MONTANER, L. Anales de la Real Soc. Espanhola de Fís. y Quím. 54B: 745-52, 1958.
59. SIERRA, F. y SANCHEZ-PEDREÑO, M.C., Comunicación prestada en la sesión de la Sdad. Esp. de Fís. y Quím. el 3 de febrero de 1958, apud SIERRA, F. y MONTANER, L. Anales de la Real Soc. Espanhola de Fís. y Quím. 54B: 745-52, 1958.
60. SIERRA, JIMÉNEZ, F. y SÁNCHEZ-PEDREÑO, C., Anales de la Real Sociedad Esp. de Fís y Quím. 54B: 541-52, 1958.
61. RAO, S.B.S.; and SOUNDAKARAJAM, S. Proc. Indian. Academy of Sci, 50A, 149, 1959.
62. JAYA, S. & RAMAKRISHNA, T.V.; TALANTA, 29, 619-22, 1982.
63. RANTER, C.J. de; BLATON, N.M., and PEETERS, O.M.; Acta Cryst B 35, 1295-1297, 1979.
64. FEIGL, F.; Monats hefte fuk chemie und verwante teiler anderer wissenschaften, 45(63), 1924.

65. PFEIFFER, H., und TRUSKIER, B.; Anal. Chim. Acta, 10, 201-209, 1906 apud FEIGL, F., Monats hefte fuk chemie und verwanate teiler anderer wissenchaften, 45(63), 1924.
66. RUPP und NÖLL, Zeitchsr Für Anal. CHem., 45, 122, 1906 apud FEIGL, F., Munats hefte fuk chemie und verwanate teiler anderer wissenchaften, 45(63), 1924.
67. WOLF, P.B., 46, 64, 1913 apud FEIGL, F., Monats hefte fuk chemie und vermanate teiler anderer wissenchaften, 45(63), 1924.
68. NEUBER, F., Dissertation, Vien, 1922 apud FEIGL, F., Monats hegte fuk chemie und verwanate teiler anderer wissenchaften, 45(63), 1924.
69. GATTERMANN, Praxis der org. chem. 327, 1919. apud FEIGL, F., Monats hefte fuk chemie und verwanate teiler anderer wissenchaften, 45(63), 1924.
70. HOUBEN-WEYL, Methoden, II, 296, 1923 apud FEIGL, F., Monats hefte fuk chemie und verwanate teiler anderer wissenchaften, 45(63), 1924.
71. GEARY, W.J.; Coord. CHem. Rev. 7, 81-122, 1971.
72. VICKERY, R.C. Analytical Chemistry of Rare Earths, Pergamon Press, Oxford, 1961.
73. EWING, G.W. Métodos instrumentais de análise química. São Paulo, Edgard Blucher Ltda., vol. 1, 209-30,, 1972 apud GIOLITO, I., Métodos Eletrométricos e Electroanalíticos de Análise Química. São Paulo, L.P.M., 139-69, 1972.
74. LINGANE, J.J., Eletroanalytical CHemistry Intercience Pub. 2. ed., v. 9, 1958 apud GIOLITO, I, Métodos Eletrométricos e Eletroanalíticos de Análise Química. São Paulo, L.P.M., 139-69, 1972.
75. GIOLITO, I. Métodos eletrométricos e eletroanalíticos de análise química. São Paulo, L.P.M. 139-169, 1972.
76. OHLWEILER, O.A. Teoria e prática de análise quantitativa inorgânica. Editora Universitária de Brasília, v. 3, cap. 21, 1970.

77. VICENTINNI, G. Compostos de adição entre nitratos e percloratos dos elementos lantanídeo e N,N,N,N'-tetrametilmalonamida. Tese de Livre Docência, Inst. de Química, Universidade de São Paulo, 1971.
78. VICENTINNI, G. e CARVALHO, L.R.F., J. inorg. Nucl. Chem. 39, 546-8, 1977
79. WILLIAMS, M.B. and METER, V.P.W., Analytical Chemistry 24(7), 1952.
80. LETAW, H. Jr. and GROPP, A.H.; J. Chem. Phys.; 21:1621-7, 1953.
81. KAUFMANN, G. and LEROY, M.J.F. Bull Soc. Chim., Fr.; 2:402-6, 1967.
82. GATEHOUSE, B.M.; LIVINGSTONE, S.W. and NYHOHN, R.S., J. Chem. Soc., 422, 1957.
83. FILED, B.O. and HARD, C.J.; Quar. Rev., 18, 361, 1964.
84. ADDISON, C.C.; and SIMPSON, J.; Quart. Rev., 25: 189, 1971.
85. CURTIS, N.F. and CURTIS, Y.M.; Inorg. Chem. 4, 804, 1965.
86. FERRARO, J.R.; J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 319, 1959.
87. CHOCA, M.; FERRARO, J.R.; NAKAMOTO, K.; Coord. Chem. Rev.; Amsterdam, 12:295-307, 1974.
88. NIOBOER, E., Structure and bonding,
89. BRILL, A. & WANMAKER, W.L.; J. Electrochem. Soc., 111, 1363, 1964.
90. BRILL, A. & WANMAKER, W.L.; J. Electrochem. Soc.; 112, 111, 1964.
91. WEISSMAN, S.I.; J. Chem. Phys. 10, 214, 1942.
92. CROSBY, G.A., WHAN, R.E.; FREMAN, J.J.; J. Phys. Chem.; 66, 2493-99, 1962.
93. DESNAZER, L.G. & DIEKE, G.H.; J. Chem. Phys., 2190, 1967.
94. FORSBERG, J.H., Coord. Chem. Rev. 10, 195-226, 1973.
95. ROSE, N.J. & ABRAMSON, E.; J. Chem. Phys.; 42, 1849-50, 1965.
96. SERRA, O.A. - Algumas informações estruturais de compostos de Eu^{+3} através do estudo de espectro de fluorescência; Tese de Livre Docência - Inst. de Quim.-USP, 1976.

97. JORGENSEN, C.K. & JUDD, B.R., Mol. Phys. 8, 281, 1964.
98. PORCHER, P. & CARO, P. Seminaires de Chimie de l'Etat Solid, 5:141, 1972.
99. VICENTINNI, G. et al. Difhenylphosphinamide (DPPA) adducts of lantanide trifluoromethanesulfonates. An. X Simposio Anual da ACIESP, 1986.
100. SILVEIRA, A.S. - Compostos de coordenação entre os hexafluorarsenatos de terras raras e o difenilsulfóxido. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 1983.
101. CORTÉS, E.B.C. Estudo dos compostos de coordenação dos íons lantanídicos e ítrio com o ácido 1,4-benzodioxin-2,3-di-hidro-2-carboxílico. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1978.
102. BASTOS, O.T.B; - Compostos de adição formados entre nitratos de lantanídeos (III) e o 4,4-dimetil-2,6-piperidinadiona. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, 1989.
103. SILVERSTEIN, R.M. et al., Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos, John Willey & Sons, Inc, 3 ed., cap. 4, 1979.
104. SLOTTA, K.H. and JACOBI, K.R., Zeitschrift fur Analytische Chemie 77, 344-48, 1929.
105. MABUCHI, H., Bulletin Chemical Society of Japan, 31, 245-8, 1931.
106. DUSBSKY, J.V. and TRITKEK, J.; Mikrochemie 12, 315-20, 1933.
107. FISCHER, H.; Mikrochemie Vereinigt Mit., 30, 38-36, 1942.
108. EGE, J.F., SILVERMAN, L.; Anal Chem., 19, 693, 1947. Apud Allen THOMAS, L.; Analytical Chemistry, 30(3): 447-450, 1958.
109. SCHRAVFSTATTER, E.V., Zeitschrift fur natur forchung, 5B: 190-5, 1950.
110. NORWITZ, G. and CODELL, M.; Analytica Chimica Acta. 9: 546-54, 1953.

111. BOX, M. Naturwissenschaften 44, 511-12, 1957.
112. PFLAUM, R.V. and HOWICK, L.C., J. Am. Chem. Soc., 78, oct., 5, 4862-66, 1956.
113. TUR FINGTON, R.W. and TRACY, F.M. Analytical Chemistry, 40(10) 1699-701, 1958.
114. LICHTENSTEIN, I.E. and ALLEN, T.L.; J. Am. Chem. Soc., 81, March 5, 1040-1042, 1959.
115. DAFTARY, R.D., and HALDAR, B.C., Jour. Indian Chem. Soc., 37, no 13, 11, 1960.
116. THAKUR, S.P., and HALDAR, B.C., Science und Culture, 27(2), 90-90, 1961.
117. BALT, S., and DALEN, E.V., Anal. Chim. Acta, 29; 466-471, 1963.
118. BALT, S. and DALEN, V., Anal. Chim. Acta, 27, 416-421, 1962.
119. GOLDSTEIN, G., MANNING, D.L., MENIS, O., DEAN, J.A., Talanta 7:296-315, 1961.
120. MILLEK, F.J. and ZITTEL, H.E., Analytical Chemistry 35, 299-301, 1963.
121. BALT, S., and DALEN, E.V., Analytical Chim. Acta, 25, 507-508, 1961.
122. ZITTEL, H.E., Analytical Chemistry, 35, 329-32, 1963.
123. PULLOCK, E.N. and ZUPATTI, L.P. Anal. Chim. Acta, 32, 418-427, 1965.
124. WILLEMS, G.I. and DE RANter, C.J., Analytica Chimica Acta, 68, 111-118, 1974.