UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUIMICA

COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE NITRATOS, CLORETOS E PERCLORATOS DE ÍTRIO E ALGUNS LANTANÍDEOS (III) E A 2,6-LUTIDINA-N-ÓXIDO (2,6-LNO)

WANDA DE OLIVEIRA

Tese de Doutoramento

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Vicentini

SÃO PAULO

- 1975 -

Ao Prof.Dr. Geraldo Vicentini

o meu agradecimento sincero pela orientação e interesse com que acompanhou o desenvolvimento deste trabalho.

À meus pais

pelo incentivo que representam.

Agradecemos:

Aos Profs.Drs. Oswaldo Sala e Osvaldo Antonio Serra pelo esforço com que procuraram transmitir seus conhecimentos e pela atenção dispensada.

Ao departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências pela permissão do uso da aparelhagem na determinação dos diagramas de raios-X.

Aos professores, bolsistas e funcionários do Instituto de Química, que contribuíram para a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão das Bolsas.

ÍNDICE

Pág.

1. INTRODUÇÃO 1

1.1 - Objetivo e apresentação da tese 1

1.2 - Revisão bibliográfica 3

1.2.1 - Aminóxidos aromáticos como ligantes.. 3

1.2.2 - Compostos de adição entre sais de ítrio e de lantanídeos com aminóxidos aromáticos 7

1.2.3 - Compostos de adição entre a 2,6-lutidina-N-óxido e metais de transição 18

1.2.4 - Compostos contendo o grupo nitrato.. 25

1.2.5 - Compostos contendo o grupo perclorato 40

2. PARTE EXPERIMENTAL 45

2.1 - Matérias primas 45

2.1.1 - Óxidos dos elementos lantanídeos e do ítrio 45

2.1.2 - Ácidos: nítrico, clorídrico, perclórico e outros reagentes usuais .. 45

2.1.3 - 2,6-lutidina-N-óxido (2,6-LNO) 46

2.1.4 - Solventes 46

2.1.5 - Resina de troca iônica 47

Pág.

2.2 - Preparação dos compostos 47

2.2.1 - Preparação dos nitratos, cloretos e percloratos hidratados de lantanídeos(III) e de ítrio 47

2.2.2 - Preparação dos compostos de adição: nitratos, cloretos e percloratos de ítrio e lantanídeos (III) coordenados pela 2,6-lutidina-N-óxido 48

2.3 - Testes de solubilidade 48

2.4 - Procedimento analítico 49

2.4.1 - Determinação quantitativa dos íons lantanídeos (III) e ítrio 49

2.4.2 - Determinação quantitativa dos íons nitrato, cloreto e perclorato 49

2.4.3 - Determinação quantitativa do nitrogênio 50

2.5 - Caracterização dos compostos de adição 50

2.5.1 - Estudo dos compostos sólidos 50

2.5.1.1 - Espectros de absorção na região do infravermelho e espectros Raman 50

2.5.1.2 - Medidas de Intervalo de Fusão ... 51

2.5.1.3 - Diagramas de difração de raios-X, (método do pó) 51

Pág.

2.5.2 - Estudo dos compostos em solução.... 51

2.5.2.1 - Medidas de condutividade eletrolítica 51

2.5.3 - Espectros de absorção eletrônica de alguns íons lantanídeos (III) na região do visível 52

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO 54

3.1 - Aspectos gerais dos compostos de adição, estequiometria e dados analíticos 54

3.2 - Caracterização dos compostos sólidos 54

3.2.1 - Espectros de absorção na região do infravermelho e Espectros Raman ... 54

3.2.2 - Medidas dos intervalos de fusão ... 79

3.2.3 - Diagramas de Raios-X 80

3.3 - Caracterização dos compostos em solução ... 91

3.3.1 - Medidas de condutividade eletrolítica 91

3.4 - Espectros de absorção eletrônica de alguns íons lantanídeos (III) na região do visível 96

4. SUMÁRIO 124

5. SUMMARY 127

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 130

1. INTRODUÇÃO

1.1 - OBJETIVO E APRESENTAÇÃO DA TESE

Os aminóxidos aromáticos atuam como doadores de pares eletrônicos, formando compostos de adição e complexos com uma variedade de moléculas aceptoras, tais como sais metálicos[1,2], halogêneos[3] e compostos orgânicos[4].

Estudo sistemático de síntese e caracterização de complexos metálicos de aminóxidos aromáticos foi iniciado a partir de 1961 [5-8], muito embora complexos de piridina-N-óxido com HCl, SO_3, BF_3 e compostos de urânio e grande número de conpostos de adição entre aminóxidos alifáticos e vários ácidos de Lewis [9-12] fossem conhecidos já a algum tempo.

A partir dessa época grande interesse na química de coordenação de aminóxidos foi dispensada por vários autores e grande número de publicações surgiram na literatura entre as quais se encontram três revisões[1,2,13] a respeito da química dos aminóxidos aromáticos e seus compostos.

Curiosamente, apesar de ser um fato bem conhecido que os lantanídeos formam complexos mais facilmente com ligantes contendo oxigênio como átomo doador, são escassos os trabalhos na literatura envolvendo sais de lantanídeos e aminóxidos aromáticos.

No presente trabalho, no qual descrevemos a síntese de compostos de adição entre nitratos, cloretos e percloratos dos lantanídeos e de ítrio e a 2,6-lutidina-N-óxido (2,6-LNO), procuramos através da caracterização dos mesmos e de considerações teóricas apropriadas, contribuír para a química de coordenação dos lantanídeos trivalentes e do ítrio.

Após as considerações relativas à síntese, procurou-se abordar a caracterização dos produtos obtidos. Foram feitos estudos das espécies no estado sólido bem como em solução de solventes não aquosos.

Os compostos de adição no estado sólido forneceram espectros de absorção na região do infravermelho, que permitiram conclusões satisfatórias com respeito à ligação. Os diagramas de raios-X dos compostos de adição obtidos pelo método do pó, permitiram a constatação da existência de isomorfismo entre alguns compostos de adição preparados.

O registro do espectro de absorção eletrônica tanto no estado sólido como em solução de nitrometano para alguns compostos de adição, confirmaram o comportamento singular dos lantanídeos no que diz respeito ao tipo de bandas e permitiu a observação de que os compostos mantem sua simetria no solvente empregado.

Achamos conveniente apresentar, de início, alguma literatura referente a complexos de sais de

lantanídeos com aminóxidos aromáticos e também, complexos de metais de transição (3d) com a 2,6-lutidina-N-óxido, pois estes trabalhos nos foram úteis na interpretação dos resultados obtidos.

1.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 - Aminóxidos aromáticos como ligantes

O átomo de oxigênio em N-óxidos é mais polar do que em outros oxodoadores tais como: álcool, éter e amidas. Esta conclusão é suportada pelo momento dipolar[14-16] e estudos termodinâmicos[3]. O grupo $N^{+}-O^{-}$ é fortemente polarizado em ambas direções e pode agir ou como acceptor ou como doador de elétrons[17], em constraste com as aminas aromáticas, nas quais as substituições eletrófilas não são facilmente obtidas.

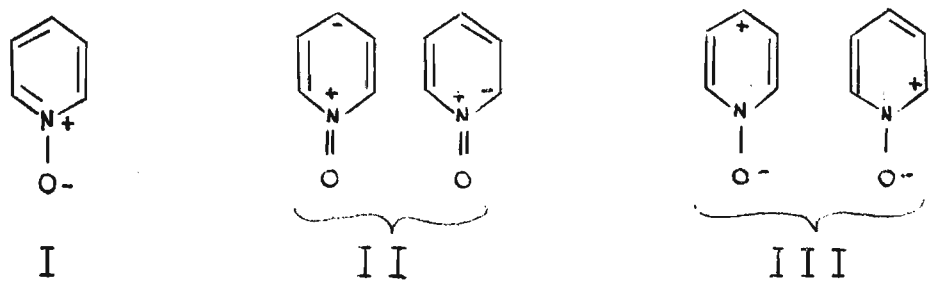
Nos aminóxidos aromáticos o par de elétrons do nitrogênio, antes da formação da ligação N-O, se encontra em um orbital sp^2, de modo que a ligação N-O está no mesmo plano do anel aromático e os elétrons $2p\pi$ do oxigênio interagem diretamente com o sistema de elétrons π do anel [13].

A basicidade dos aminóxidos aromáticos pode portanto ser sistematicamente variada por uma substituição apropriada no anel com uma concomitante mudança mínima na interação estérica no local da reação. Essas pro-

priedades mais a disponibilidade de uma série extensa de piridina-N-óxidos substituídos[1] tem contribuído grandemente para a abundância de dados da química de coordenação utilizando estes ligantes.

A química orgânica de aminóxidos aromáticos tem sido revista extensivamente[17-20]. A formação de N-óxido altera enormemente a reatividade da molécula de piridina. Ocorre uma alteração na distribuição da densidade eletrônica ao redor do anel em relação àquela encontrada na piridina[21-24].

A reatividade das piridinas-N-óxidos,bem como outras certas propriedades físicas características tem sido atribuídas à diferentes configurações eletrônicas da molécula[25]. Contribuições praticamente iguais das estruturas canônicas I, II e III, tem sido sugeridas[25]:



Substituintes que retiram elétrons do anel nas posições 2- ou 4- aumentam a contribuição da estrutura II, por outro lado, substituintes que doam elétrons ao anel aumentam a contribuição da estrutura III.

Os oxo-ligantes monodentados do tipo RnZO (Z = N,P,As) coordenam-se, invariavelmente, através

do oxigênio ligado ao átomo Z[13].

Os aneis aromáticos da piridina-N-óxido, quinolina-N-óxido, isoquinolina-N-óxido, bem como a presença de substituintes nas posições 3- ou 4- no anel da piridina-N-óxido e 4- ou -6 no anel da quinolina-N-óxido, não introduzem grandes impedimentos estéricos na formação de complexos metálicos catiônicos[13].

Efeitos estéricos tornam-se óbvios quando temos substituintes nas posições 2- e 2,6- no anel da piridina-N-óxido[13]. Assim a 2,6-LNO forma complexos 4:1 com percloratos de metais divalentes (3d)[26] mudando-se no entanto o método de preparação, compostos 6:1 podem ser obtidos[27]. Efeitos estéricos estão também presentes quando no anel da quinolina-N-óxido existem substituintes nas posição 2- e 3- [13]. Outros dados referentes a efeitos estéricos e de substituição nos aneis dos aminóxidos aromáticos encontram-se na referência 13.

A coordenação dos aminóxidos aromáticos através do oxigênio da grupo N-O, é manifestada pelos deslocamentos característicos de várias bandas do ligante nos espectros de absorção na região do infravermelho. Em complexos metálicos da piridina-N-óxido e seus derivados substituídos, a frequência de estiramento N-O (ν_{N-O}) ocorre geralmente em frequências mais baixas do que no ligante livre [28,29].

A coordenação das piridinas-N-óxidos com íons metálicos resulta de uma doação da densidade ele

trônica do oxigênio para o íon metálico, isto leva a uma diminuição da energia de interação entre os orbitais p do oxigênio e do nitrogênio e conseqüentemente um decréscimo da contribuição dos orbitais do oxigênio no sistema de elétrons π do anel aromático[30]. A ligação N-O é então enfraquecida, em alguma extenção e este efeito leva a um deslocamento negativo da frequência de estiramento N-O[29,30]. Por outro lado, acoplamentos cinéticos e no caso dos metais de transição retrodoação do metal ao ligante tendem a produzir um deslocamento positivo da frequência N-O.

Outras bandas do ligante na região do infravermelho, que sofrem deslocamentos após a formação de complexos com íons metálicos, são as frequências que envolvem deformação N-O no plano (δN-O) e deformação C-H fora do plano (γ_{C-H}) [28,29].

A frequência que envolve a deformação N-O no plano, δ_{N-O}, ocorre na região 880-830 cm^{-1} no ligante livre e mostra pequeno deslocamento positivo ou negativo em complexos metálicos com piridina-N-óxido[28,29]; grandes deslocamentos positivos de δ_{N-O} são observados em complexos metálicos com quinolina-N-óxido e isoquinolina-N-óxido [31,32].

A banda que envolve a deformação C-H fora do plano, γ_{C-H}, é geralmente deslocada para frequências mais altas após a formação de complexos com íons metálicos [28,29]. Estes deslocamentos positivos são devidos[33] a uma diminuição da densidade eletrônica do anel, resultan-

te da coordenação do ligante ao íon metálico [29].

Os modos vibracionais metal-ligante (ν_{M-O}) ocorrem na região do infravermelho de frequências baixas, na região de 500-200 cm^{-1}.

Apresentamos na Tabela I, a região das frequências ν_{N-O}, δ_{N-O}, γ_{C-H} e ν_{M-O} (cm^{-1}) para alguns complexos metálicos de aminóxidos aromáticos, compiladas da ref. 13, entre as quais se encontra a atribuição do ligante em estudo a: 2,6-lutidina-N-óxido (2,6-LNO).

1.2.2 - Compostos de adição entre sais de ítrio e de lantanídeos com aminóxidos aromáticos

A química de coordenação dos lantanídeos tem sido longamente caracterizada para compostos de adição envolvendo ligantes contendo oxigênio como átomo doador, particularmente para as β-dicetonas. Estes derivados tem sido formulados como tris (β-dicetonatos)[38], seus hidratos[39] ou hidroxo-bis (β- dicetonatos).

Uma variedade de complexos novos de lantanídeos trivalentes envolvendo ligantes contendo oxigênio doador foram preparados por Melby e colaboradores[40] em 1964. Entre os quais se encontra o estudo da reação da 4-picolina-N-óxido com cloreto, perclorato e hexafluorofosfato de Eu(III). Os compostos obtidos podem ser formulados como: $Eu(4\text{-PicNO})_3Cl_3$, $Eu(4\text{-PicNO})_8(ClO_4)_3$ e $Eu(4\text{-PicNO})_8(PF_6)_3$. Os mesmos foram caracterizados por meio de análise elementar.

TABELA I

Regiões das vibrações ν_{N-O}, δ_{N-O}, γ_{C-H} e ν_{M-O} em cm^{-1}, em complexos metálicos de aminóxidos aromáticos

Composto	ν_{N-O}	δ_{N-O}	γ_{C-H}	ν_{M-O}	Referências
PNO	1243	842	922,777[a]	-	28
$[M(PNO)_6](ClO_4)_3$ M= Al,Fe,Cr	1224-1206	849-839	936-932	442-385	28,29
2-PicNO	1242	850	757[b]	-	34
$Ni(2\text{-}PicNO)_4(ClO_4)_2$	1194	-	762	380,359	35,36
2,6-LNO	1245	844	762[b]	-	26
$[M(2,6\text{-}LNO)_4](ClO_4)_2$ M=Fe,Co,Ni,Cu,Zn	1212-1190[c]	-	781-765	456-372[c]	26,36
QNO	1229	-	780	-	31,37
$[M(QNO)_6](ClO_4)_2$ M=Mn,Co,Ni,Zn	1230	-	-	388-349	31,37

a= modos ν_{10} b e ν_{11} (espectro KBr;estas bandas ocorrem respectivamente,em 877 e 758cm^{-1} no espectro em solução de CS_2[28,29].Outras bandas γ_{CH} PNO—>ν_5=965;PNO=piridina-N-óxido; b,ν_{11} (Ref.43); c, uma ou duas bandas;2-PicNO=2-picolina-N-óxido;QNO-quinolina-N-óxido; 2,6-LNO, 2,6-lutidina-N-óxido.

Em 1965, Rose e Abramson[41] isolaram hexa fluorofosfato de octakis (4-picolina-N-óxido) européio (III) e mediram o espectro de fluorescência a ~77°K. A análise dos dados espectrais indicaram que o íon Eu(III) se encontra em um local de simetria D_{4d}, apresentando o composto, desta maneira uma estrutura de antiprisma quadrado.

Uma série de compostos de adição de percloratos de terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd e Y) com piridina-N-óxido, foram preparadas por Krishnamurthy e Soundararajan [42] em 1967. Os compostos não são higroscópicos e são solúveis em solventes não polares. Os espectros na região do infravermelho revelaram que a frequência de estiramento N-O (ν_{N-O}) que aparece em ~1265 cm^{-1} no ligante livre é deslocada nos complexos para ~1224 cm^{-1} indicando coordenação através do oxigênio,resultante de um decréscimo do caracter de dupla ligação na ligação N-O.

O deslocamento da ν_{N-O} foi usado como medida da força da ligação metal-oxigênio, sendo no caso dos lantanídeos cerca de ~40 cm^{-1}, portanto menor que no caso dos metais de transição que apresentam deslocamento de ~60 cm^{-1}. As vibrações de deformação N-O no plano (δ_{N-O}) que aparecem em 840 cm^{-1} no ligante livre, não sofrem deslocamento após a complexação, como também é observado no caso dos metais de transição. As vibrações atribuídas à deformação C-H fora do plano (γ_{C-H}) em 758 e 883 cm^{-1} se deslocam cêrca de 14-24 e 35 cm^{-1}, respectivamente, para frequências mais altas. As vibrações de respiração do anel

que aparece em 1014 cm^{-1}, com a complexação é deslocada cêrca de 6 cm^{-1} para frequências mais altas. A presença na região do infravermelho de uma banda intensa em 1085 cm^{-1} indica a retenção da simetria Td para o ClO_4^-, revelando que o mesmo não se encontra coordenado. Medidas de condutância molar em DMF e nitrobenzeno indicaram a presença de eletrólitos 1:3.

Pneumaticakis [43], em 1968, reagiu nitrato de ítrio e de lantanídeos em solução alcoólica com uma solução alcoólica de piridina-N-óxido, obtendo a formação de cátions complexos: $ML_4(NO_3)^{2+}$, que puderam ser isolados ou como nitratos em soluções bem concentradas, ou como perclorates ou ainda como tetrafenilboratos em soluções diluídas. Os compostos foram caracterizados por meio de medidas de ponto de fusão, condutância molar e espectros na região do infravermelho. As medidas de condutância em nitrometano, para os compostos contendo tetrafenilborato, indicaram a presença de eletrólitos 2:1. Através de análise do espectro na região do infravermelho, observou que a frequência que envolve o estiramento N-O (ν_{N-O}), encontra-se desdobrada e deslocada para frequências mais baixa que a ν_{N-O} da piridina-N-óxido livre. O íon nitrato encontra-se coordenado, no lugar da banda em 1380 cm^{-1}, aparecem duas componentes em 1450 e em 1300 cm^{-1}.

As sínteses e propriedades físicas de uma série de compostos de fórmula geral: $Ln(bipy\ O_2)_4.(ClO_4)_3$, onde Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb e Y e $bipyO_2$=

2,2'-bipiridina-1,1'-dióxido, foram estudados por Mehs e Madan[44] em 1968. Os espectros na região do infravermelho indicaram coordenação através do oxigênio da $bipyO_2$, pois ocorrem mudanças nas vibrações que envolvem estiramento N-O (ν_{N-O}) e deformação N-O, no plano. O deslocamento para ν_{N-O} é de ~25 cm^{-1} para frequências mais baixas que no ligante livre. Atribuíram esta mudança a um decréscimo no caracter π da ligação N-O, devido à coordenação M-O. Contudo, estes deslocamentos são menores que os apresentados por metais de transição (45-55 cm^{-1}), indicando que o caracter π nestes compostos é menos reduzido, sugerindo que a força da ligação M-O é mais fraca. As vibrações de deformação N-O no plano, são também deslocadas cerca de 7 cm^{-1} para frequências mais baixas. A análise do espectro na região do infravermelho indicou que a simetria Td do íon ClO_4^- é mantida e portanto este íon não está coordenado. As medidas de condutância molar em nitrometano indicaram a presença de eletrólitos 1:3.

Miller e Madan[45], em 1969, estudaram a síntese e as propriedades de compostos cristalinos do tipo: $|Eu(bipy\ O_2)_4|\ (ClO_4)_3$ e $|Tb(bipyO_2)_4|\ (ClO_4)_3$. Os compostos foram caracterizados por meio de medidas de condutância e por espectroscopia na região do infravermelho. Ambos os compostos são fluorescentes tanto no estado sólido como em solução de nitrometano, sendo então estudado também o espectro de fluorescência dos mesmos. A partir de dados dos espectros na região do infravermelho, observaram decréscimo nas frequências de estiramento N-O (ν_{N-O}) e defor-

mação N-O no plano (δ_{N-O}), sendo que estes decréscimos têm sido mostrados como indicativo da coordenação do oxigênio do ligante à terra rara.

O espectro de luminescência dos compostos sólidos de $Eu(PyO)_8 X_3$, onde X= Cl^-, Br^-, I^- e ClO_4^-, e PyO = piridina-N-óxido, foram estudados em 1969 por Butter e Seifert[46]. Os desdobramentos dos termos e as intensidades das transições indicaram que o Eu(III) e encontra num local de simetria D_{4d}, fracamente distorcida para D_{2d}. Os complexos, com exceção dos percloratos são fracamente higroscópicos.

Em 1969, foram isolados complecos de cloretos de lantanídeos com a quinolina-N-óxido (QNO), por Kingston e colaboradores[47]. Os compostos apresentaram as seguintes fórmulas gerais: $LnCl_3.(QNO)_3.H_2O$, (Ln= Nd e Sm) e $MCl_3.(QNO)_4.H_2O$ (Ln= Eu,Gd, Td, Dy, Ho e Yb). Estudos térmicos indicaram que os compostos tris-coordenados são mais estáveis que os tetracoordenados, sendo portanto possível através da análise termogravimétrica dividir os complexos em duas classes: (a) aparentemente com número de coordenação igual a sete: $LnCl_3.(QNO)_3.H_2O$; (b) tetrakiscomplexos: $|LnCl_3.(QNO)_4.H_2O|$. Os complexos foram preparados pela reação do cloreto de lantanídeo hidratado com QNO em solução etanólica.

Serebrennikov e colaboradores[48] (1969) estudaram complexos de ítrio e de lantanídeos com quinolina-

-N-óxido, com a seguinte fórmula geral: $|M(C_9H_7NO)_7|$ $|Cr(SCN)_6|$, onde C_9H_7NO = quinolina-N-óxido, apresentando os pontos de fusão, a densidade a 25°C e os termogramas dos complexos. Estes compostos são termicamente instáveis mesmo a uma temperatura interior a 100°C. Após o aquecimento, os complexos tornam-se menos solúveis em água, e a mudança da cor de lilás para verde é causada pelo deslocamento dos grupos SCN por grupos QNO, sendo isto confirmado por meio de espectro.

Harrison e Watson[49], em 1970, apresentaram a síntese e propriedades físicas para uma série de compostos de fórmula geral: $Ln(C_6H_7NO)_n(H_2O)_{8-n}.(ClO_4)_3.(H_2O)_x$ onde: Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy e Er; C_6H_7NO = 4-metilpiridina-N-óxido; n= 6-8 e x = 1 ou 2. Os compostos foram caracterizados por meio de análise elementar, espectros de emissão, espectros de absorção na região do infravermelho e alguns dados de estabilidade térmica. Os espectros de emissão e os na região do infravermelho foram usados no estudo da coordenação da H_2O e da ligação N-O. Os complexos: $Ln(C_6H_7NO)_8.(ClO_4)_3.(H_2O)_x$, apresentam, aproximadamente, simetria D_{4d}.

Estudando a química de coordenação das terras raras, Soundararajan[50] (1971), preparou e caracterizou uma série de complexos de percloratos, nitratos e cloretos de terras raras com vários ligantes. Entre estes, se encontra o estudo da reação de percloratos de terras raras com a piridina-N-óxido. Através do comportamen-

to eletrolítico em poucos solventes determinou o arranjo dos ligantes ao redor do íon central e concluíu que o íon ClO_4^- é iônico e não coordenado. Para os ClO_4^- complexos de íons metálicos leves com a piridina-N-óxido é sugerido um arranjo de antiprisma quadrado com número de coordenação igual a oito. Através do espectro na região do infravermelho foi possível determinar que o íon metálico está ligado ao oxigênio do grupo funcional do ligante.

O espectro na região do infravermelho e a termólise de compostos de ítrio, escândio e lantanídeos com a piridina-N-óxido foram estudadas por Pavlenko e colaboradores[51] (1973). O deslocamento da banda de absorção do grupo N-O (ν_{N-O}) e da vibração de deformação fora do plano do grupo C-H do anel da piridina-N-óxido são observados durante a formação dos complexos, decrescendo no entanto, do La ao Lu. A temperatura de decomposição na série das terras raras passa por mínimo no Gd e Td.

Pavlenko e colaboradores[52] (1974) estudaram complexos de terras raras e ítrio com difenilformamida e aminóxidos. Os compostos estudados apresentavam a seguinte fórmula geral: $|Ln\ L_x||Cr(SCN)_6|$, onde: Ln= elemento de terra rara e ítrio, L = DMF = dimetilformamida ; PNO = piridina-N-poxido e QNO = quinolina-N-óxido, x = 6,7,8 e, foram caracterizados por medidas de ponto de fusão, propriedades cristalográficas e magnéticas, solubilidade em H_2O e solventes orgânicos, condutância eletrolítica e estabilidade térmica.

Complexos de metais de terras raras com piridina-N-óxido foram preparados por Isobe e colaboradores[53] (1974). Os mesmos foram caracterizados por meio de análise elementar, diagramas de raios-X (método do pó) e espectros na região do infravermelho. Compostos que apresentam número de coordenação oito com a fórmula geral: $|LnL_8|(ClO_4)_3$ são formados com Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Ho; L = piridina-N-óxido. Com Ln= Er, Tm e Yb são formados compostos do tipo: $|LnL_7||ClO_4|_3$ e um complexo provavelmente polinuclear com ponte é formado com Pr, Nd e Ho, com a fórmula geral: $|LnL_5(H_2O)|(ClO_4)_3$

Vicentini e Zinner[54] (1974), estudaram compostos de adição de pirazina-N-óxido com alguns perclorates de lantanídeos (La, Eu, Er e Y). O composto de lantânio apresentou a fórmula: $|La(ClO_4)_3.7pyzNO.2\ H_2O|$ e os demais lantanídeos estudados (Eu, Er e Y) apresentaram a fórmula geral $Ln(ClO_4)_3.\ 8pyzNO$, onde pyzNO = pirazina-N-óxido. Os compostos foram caracterizados por meio de análise elementar, medidas de condutância e espectros na região do infravermelho. As medidas de condutância indicaram a presença de eletrólitos 1:3. Os dados dos espectros na região do infravermelho revelaram que a coordenação se dá através do oxigênio da pirazina-N-óxido, uma vez que a frequência $\nu_{C=N}$ praticamente não foi alterada com a complexação, enquanto que $\nu_{N=O}$ se apresenta deslocada para frequências mais baixas nos complexos que no ligante livre. Através de dados dos espectros na região do infravermelho foi possível observar que o íon ClO_4^-

mantém a simetria Td, não sendo portanto coordenado. A banda que aparece na região de 545-555 cm^{-1}, no espectro infravermelho dos complexos foi atribuída ao modo vibracional ν_{LN-O}.

Em um trabalho posterior, Zinner e Vicentini [55] (1974) descreveram a preparação e caracterização de compostos de adição de pirazina-1,4-dióxido com alguns percloratos da lantanídeos. Os compostos foram caracterizados por meio de análise elementar, espectros na região do infravermelho e diagramas de raios-X (método do pó). Apresentam a fórmula geral: $Ln(ClO_4)_3.4pyzdo$, onde pyzdo= pirazina-1,4-dióxido. O pequeno deslocamento para frequência mais baixas da banda que envolve estiramento N-O (ν_{N-O}) em relação a observada para o ligante livre, sugere uma fraca coordenação envolvendo o oxigênio. Como consequência da coordenação δ_{N-O} é deslocada para frequências mais altas. Desdobramentos e deslocamentos dos modos vibracionais que envolvem deformação C-H fora do plano também foram observadas. As bandas atribuídas aos íons percloratos indicam que os mesmos apresentam simetria aproximadamente Td, não sendo portanto coordenados ao íon lantanídeo. De acôrdo com os dados de raios-X, todos os compostos preparados são isomorfos.

Um outro trabalho envolvendo a pirazina-N-óxido e sais de lantanídeos foi apresentado em 1974 por Zinner e Vicentini[56]. Neste trabalho os autores descrevem a preparação e as propriedades de compostos de adição de alguns cloretos e hexafluorofosfato de lantanídeos

e a pirazina-N-óxido. Compostos de fórmulas $LaCl_3.2pyzNO$, $LnCl_3.2,5pyzNO$ (Ln= Pr,Eu), $LnCl_3.3pyzNO$ (Ln= Er, Y) e $Ln(PF_6)_3.8(pyzNO)$ (Ln= La,Pr,Eu,Er, Y) foram obtidos e caracterizados por meio de análise elementar, espectros na região do infravermelho, medidas de condutância molar e diagramas de raios-X (método do pó). Os dados de condutância molar para os cloretos complexos, em metanol, indicaram a presença de eletrólitos 1:1, já os dados de condutância molar, para os hexafluorofosfatos complexos, em nitrometano e acetonitrila, indicaram a presença de eletrólitos 1:3. Através de dados dos espectros na região do infravermelho,observaram que em todos os casos a frequência que envolve o estiramento N-O (ν_{N-O}) foi deslocada para região de frequências mais baixas em relação à ν_{N-O} do ligante livre. Os dados de raios-X para os hexafluorofosfatos complexos indicaram que todos os compostos são isomorfos, para o caso dos cloretos complexos três tipos de diagramas podem ser observados; (a) para o La, (b) para o Pr e Eu e (c) para o Er e Y.

Vicentini e Zinner[57] (1974),investigaram a preparação de compostos de adição de percloratos de lantanídeos e a trietilenodiaminadióxido. Foram obtidos compostos de composição: $Ln(ClO_4)_3.3TEDADO.3H_2O$ (TEDADO= trietilenodiamina-dióxido) e foram caracterizados por análise elementar, espectros na região do infravermelho, medidas de condutividade eletrolítica em água e diagramas de raios -X. Através de dados espectrais na região do infravermelho, observaram que a frequência que envolve estiramento

N-O (ν_{N-O}) praticamente não é afetada pela coordenação e que as bandas atribuídas ao íon perclorato sugerem que a simetria tetraédrica é mantida, indicando que o íon perclorato não se encontra coordenado ao íon lantanídeo. Bandas de H_2O, foram observadas em ~3300 e 1620 cm^{-1}. Os dados de condutância eletrolítica em H_2O, indicam comportamento de eletrólito 1:3. Os dados de raios-X indicam a presença de uma só série isomorfa para os compostos do La ao Lu e Y.

Compostos de adição de percloratos de lantânio com alguns piridina-N-óxidos 4-substituídos, entre vários outros compostos de metais divalentes e trivalentes, foram estudados por Nathan e Ragsdale[58] (1974). Foram investigadas e comparadas as tendências das frequências que envolvem estiramento N-O (ν_{N-O}) com relação aos substituintes na posição 4-. A ν_{N-O} para o composto de La(III) é deslocada para frequências ligeiramente mais altas, após a complexação. O fato dos dados do La(III) estar intermediáriamente colocado em relação a outros íons di- e trivalentes, sugere uma redução na interação metal-ligante, que pode ser um resultado de um efeito estérico associado à octacoordenação do La(III).

1.2.3 - Compostos de adição entre a 2,6-lutidina-N-óxido e metais de transição

Mesmo num breve exame da literatura pode-se constatar que a química de coordenação de íons metálicos com aminóxidos aromáticos é muito extensa, limitamos,

então a nossa consulta a trabalhos que envolvem o ligante em estudo, a 2,6-lutidina-N-óxido, e sais de metais de transição ou de metais pesados, procurando assim analisar trabalhos que possam nos auxiliar, mais diretamente, na interpretação de nossos resultados.

São descritas a preparação e a caracterização de complexos do tipo CoL_2X_2, onde L= 2,6-lutidina-N-óxido e 2,4,6-trimetilpiridina-N-óxido e X= Cl, Br, SCN e NO_3, por Ramaswany e Jonassen[59] em 1965. Através do espectro na região do infravermelho observaram um deslocamento para frequências mais baixas para a banda que envolve o estiramento N-O (ν_{N-O}) e para frequências mais altas para a banda que envolve a deformação C-H fora do plano (γ_{C-H}) que segundo os autores, estão consistentes com a coordenação pelo oxigênio do ligante ao íon metálico, a qual diminue a densidade eletrônica do anel e a ordem da ligação N-O. Através de espectros, na região do visível, de reflectância e absorbância são traçadas algumas conclusões a respeito da estrutura dos compostos. Há evidência da presença de nitratos bidentado.

Byers e colaboradores[34] (1968) estudaram os espectros vibracionais e eletrônicos, dados magnéticos de compostos do tipo $M(R\text{-}PyO)_6^{n+}$ $(ClO_4)_n$, onde R-PyO= piridina-N-óxido e seus derivados substituídos. Mostraram que compostos do tipo acima citado, não apresentam simetria octaédrica. Entre os complexos estudados se encontra o: $Cu[2,6\text{-}(CH_3)_2PyO]_4$ $(ClO_4)_2$, cujo espectro na região do in-

fravermelho indica que a frequência que envolve o estiramento N-O (ν_{N-O}), se encontra desdobrada e deslocada para frequências mais baixas em relação à ν_{N-O} do ligante livre.

Complexos de piridina-N-óxido e seus derivados substituídos com $FeCl_3$, foram estudados por West e colaboradores[60] (1969). Os compostos de adição apresentam a relação de 6:1 (N-óxido: metal). Através de dados do espectro na região do infravermelho observaram deslocamentos da frequência que envolve o estiramento N-O (ν_{N-O}) semelhantes aos observados em compostos análogos. Observaram deslocamento maior no caso do ligante ser a 2,6-lutidina-N-óxido, atribuído a efeito estéricos do ligante.

Schmauss e Specker[27], em 1969, prepararam complexos de alguns alquil derivados da piridina-N-óxido de metais da primeira série de transição. Os complexos foram caracterizados por meio de espectros eletrônicos e na região do infravermelho. Dentre estes complexos os que contém a 2,6-lutidina-N-óxido são: $|VO(N\text{-óxido})|^{2+}$ e $|Cu(N\text{-óxido})_4|^{2+}$, pela análise de seus espectros na região do infravermelho, observaram que frequência que envolve estiramento N-O (ν_{N-O}), se encontra deslocada para frequências mais baixas em relação à ν_{N-O} do ligante livre.

Ahuja e Rastogi[61] (1969), estudaram por medidas de condutância molar e espectros na região do infravermelho, complexos de cloreto, brometo e iodeto de

Zn(II), com piridina-N-óxido, 2-, 3- e 4- metil-piridina-N-óxido, 2,6-lutidina-N-óxido e m- e p-cloro anilinas. Os complexos no estado sólido apresentam estruturas tetraédricas. Através do espectro na região do infravermelho dos complexos foi possível observar o deslocamento da frequência atribuída ao estiramento N-O (ν_{N-O}) para região de menor frequência, o qual foi atribuído à mudança da ligação N-O como resultado da coordenação M-O. O aparecimento de novas bandas na região abaixo de 500 cm^{-1}, levaram os autores a atribuir estas bandas em 500-450 cm^{-1} e 330-308cm^{-1} como sendo ν_{M-O}.

Complexos catiônicos de metais de transição com a 2,6-lutidina-N-óxido foram investigadas e estudados por Karayannis e colaboradores[62]. Os compostos foram caracterizados por meio de análise elementar, espectros na região do infravermelho, medidas de condutância, espectros eletrônicos e medidas de momento magnéticos. Para os cátions tetracoordenados monoméricos $|M\ (2,6\text{-LNO})_4|^{2+}$, M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, a estabilização de uma configuração essencialmente planar é interpretada em termos de uma combinação de efeitos estéricos e eletrônicos. A coordenação de um grupo monodentado $OClO_3$ no $|Mn\ (2,6\text{-LNO})_4(OClO_3)|^{+}$ é atribuída a instabilidade de uma configuração planar para o íon Mn^{II}. O Cr (III) forma complexos catiônicos hexacoordenados. De dados do espectro na região do infravermelho, observaram que a frequência atribuída ao estiramento N-O(ν_{N-O}) diminui com a complexação.

Em 1970, Karayannis e colaboradores[63] estudaram a interação de tetracloretos de metais pesados com excesso de 2,6-lutidina-N-óxido (2,6-LNO) em acetona, obtiveram vários compostos de adição que foram caracterizados por meio de espectros na região do infravermelho e podem ser formulados como: $|MCl_4(2,6\text{-}LNO)_2|$ (M= Hf, Te, Th) cis-octaédrico; $|ZrCl_4(2,6\text{-}LNO)_3|$, monomérico, envolvendo estrutura heptacoordenada, com baixa simetria; $|PtCl_3(2,6\text{-}LNO)_3|^{3+}$, cis-octaédrico. Observaram o deslocamento para frequências mais baixas da banda atribuída ao estiramento N-O (ν_{N-O}) e para frequências mais altas da banda atribuída à deformação C-H, fora do plano (γ_{C-H}). Os deslocamentos foram interpretados em termos da ausência de ligação π (metal-ligante) para os compostos de Zr(IV),Hf (IV), Te(IV) e Th(IV). Provavelmente, ligação π deve ocorrer nos complexos de Pt(IV), porém em menos extenção do que ocorre no caso dos haletos de metais de transição (3d) com a piridina-N-óxido.

Os espectros na região do infravermelho afastado de complexos de metais (3d) e a 2,6-lutidina-N-óxido (2,6-LNO) e a 2-metilpiridina-N-óxido, foram estudados por Karayannis e colaboradores[36] (1971). Os espectros na região do infravermelho dos complexos com a 2,6-LNO,com exceção do complexo de Mn(II), não exibem bandas que possam ser atribuídas a grupos percloratos coordenados. Já no caso do Mn(II), há, claramente, bandas que podem atribuídas a ambos, perclorato iônico e coordenado. Todos os espectros na região do infravermelho exibem um deslocamen-

to negativo da frequência que envolve estiramento N-O (ν_{N-O}) e positivo da frequência que envolve deformação C-H fora do plano (γ_{C-H}) em relação à ν_{N-O} e γ_{C-H} do ligante livre. Apresentam, também bandas atribuídas ao modo vibracional ν_{M-O} (370-485 cm^{-1}).

Karayannis e colaboradores[64], em 1972, apresentaram um estudo de complexos formados pela interação de um excesso de 2,6-lutidina-N-óxido com vários nitratos e tiocianatos metálicos, sendo os mesmos caracterizados por estudos espectrais, magnéticos e medidas de condutância. Foram estudados compostos de adição entre a 2,6-lutidina-N-óxido e nitratos de Fe, Mn, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Cd e tiocianatos de Mg, Hg, Co, Ni, Cu. O composto $|Fe(2,6\text{-}LNO)_6|\ (NO_3)_3$ é o primeiro exemplo de um composto coordenado caracterizado por $Fe^{III}O_6$ e exibindo um equilíbrio spin-livre-spin-pareado. A coordenação do ligante (2,6-lutidina-N-óxido) aos íons metálicos através do oxigênio do grupo N-O, resulta em um deslocamento negativo da frequência que envolve o estiramento N-O, um deslocamento positivo da frequência que envolve a deformação C-H fora do plano, bem como um pequeno deslocamento da frequência que envolve a deformação N-O, no plano.

Tendo como partida que a interação de $FeCl_3$ com a 2,6-lutidina-N-óxido (2,6-LNO), levava a formação de um precipitado: $FeCl_3.2(2,6\text{-}LNO)$, Karayannis e colaboradores [65] (1972), em trabalhos subsequentes estabeleceram que também ocorre precipitação durante a interação

da 2,6-lutidina-N-óxido com $RuCl_3$, $RhCl_3$ e $IrCl_3$. O composto $RuCl_3.3(2,6\text{-LNO})$, apresenta em seu espectro na região do infravermelho, uma banda larga em ~1205 cm^{-1} e uma em 1172 cm^{-1}, que os autores atribuem ao desdobramento da frequência que envolve estiramento N-O (ν_{N-O}). No caso do complexo: $|Rh(2,6\text{-LNO})_5Cl|Cl_2$, a banda atribuída ao estiramento N-O (ν_{N-O}) aparece desdobrada (1184 e 1116 cm^{-1}) e para o composto de Ir(III), a banda larga que ocorre em ~1200 cm^{-1}, foi atribuída à frequência que envolve estiramento N-O (ν_{N-O}).

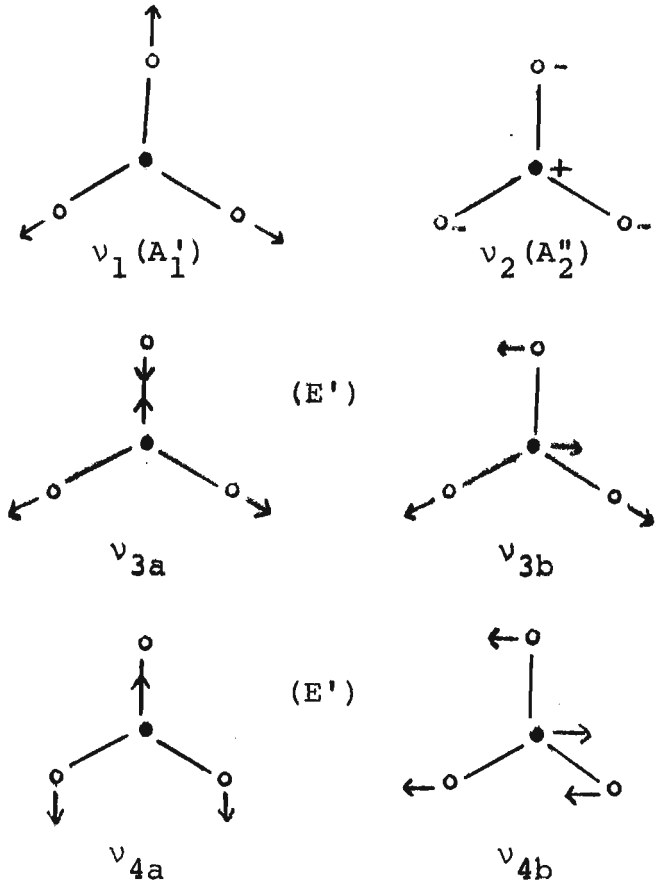
Karayannis e colaboradores[66] (1974) estudaram complexos de sulfatos de metal de transição e a 2,6-lutidina-N-óxido (2,6-LNO) e com trifenilfosfinóxidos (TPPO). Os compostos foram caracterizados por meio de análise elementar, espectros na região do infravermelho, espectros eletrônicos e medidas de monento magnético. Através de dados do espectro na região do infravermelho, os autores observaram que a frequência que envolve estiramento N-O (ν_{N-O}), após a complexação, era deslocada para frequências mais baixas, em relação à ν_{N-O} no ligante livre. O $CoSO_4$, forma complexo hidratado 1:1 com a 2,6-LNO, com sulfato iônico e ponte de 2,6-LNO. O $FeSO_4$ e $NiSO_4$ formam complexos com a 2,6-LNO, que envolve sulfato quelante e ponte de 2,6-LNO. O $CuSO_4$ forma complexos com a 2,6-LNO, contendo pontes de sulfato bidentado, com a 2,6-LNO exclusivamente terminal.

1.2.4 - Compostos contendo o grupo nitrato

A química de coordenação do íon nitrato tem se expandido muito rapidamente nos últimos 15 anos, desde que Gatehouse e colaboradores[67], em 1957, mostraram a possibilidade de se distinguir entre o íon nitrato e o grupo nitrato coordenado através da análise do espectro na região do infravermelho e do Raman.

O íon nitrato livre de estrutura planar, apresenta a simetria pertencente ao grupo de ponto D_{3h} tendo portanto quatro modos normais de vibração um dos quais é proibido na região do infravermelho, os quais estão apresentados na Figura 1. As frequências das vibrações correlatas encontram-se na Tabela II. Quando, porém o íon nitrato se apresenta coordenado a um átomo metálico, a sua simetria (D_{3h}) é baixada (C_{2v} ou C_s), sendo no entanto conservada a planaridade da espécie e sendo o mesmo um ligante versátil apresenta diversas maneiras de se coordenar. Em seu trabalho de revisão bibliográfica, envolvendo aspectos estruturais do grupo nitrato coordenado, Addison e colaboradores[68] descrevem os vários modos de coordenação aqui apresentados na Figura 2.

Através da análise dos espectros na região do infravermelho, pode-se de imediato 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 apresentados na Tabela III, segundo atribuição adotada por Gatehouse e



● = Nitrogênio

o = Oxigênio

FIGURA 1 - Modos vibracionais do íon nitrato[69]. Grupo de ponto D_{3h}. ν_1 = Vibração de estiramento simétrico; ν_2 = vibração de deformação fora-do-plano; ν_3 = vibração de estiramento antissimétrico; ν_4 = vibração de deformação angular.

TABELA II

Frequências de vibração do íon nitrato livre [70]

Espécies	Frequências (cm^{-1})	Atividade	
		Raman	Infravermelho
$A'_1(\nu_1)$	~1050w	ativa	inativa
$A''_2(\nu_2)$	835-815m	inativa	ativa
$E'(\nu_3)$	1390-1350s	ativa	ativa
$E'(\nu_4)$	740-725w	ativa	ativa

s(strong, forte), m (medium, media) e w(weak, fraca).

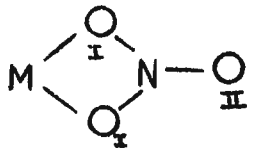
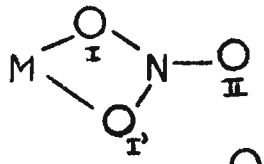
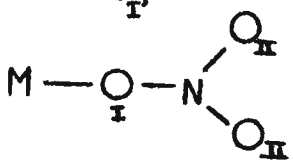
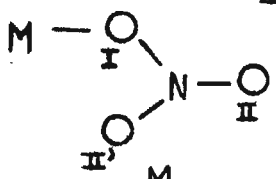
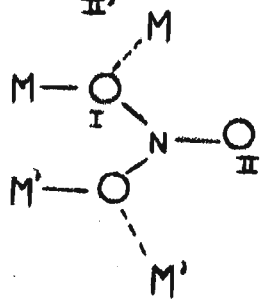
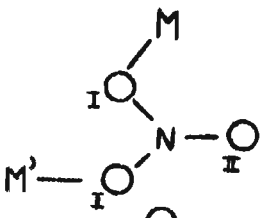
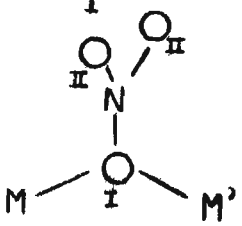
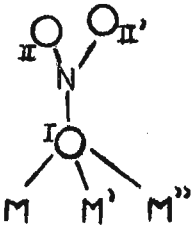
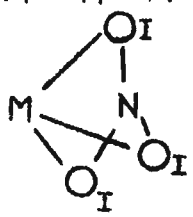
	Descrição	Grupo de Ponto
	simetricamente bidentado	C_{2v}
	antissimetricamente bidentado	C_s
	monodentado	C_{2v}
	monodentado	C_s
	ponte	C_{2v}
	ponte	C_s
	ponte	C_{2v}
	ponte	C_s
	tridentado	C_{2v}

FIGURA 2 - Modos de coordenação possíveis do grupo nitrato[68].

TABELA III

Descrição dos modos de vibração do íon nitrato e do grupo nitrato coordenado

Grupo nitrato ONO_2^-	$\nu_2(A_1)$ 1034-970 cm^{-1} estiramento N-O (iv,R)	$\nu_6(B_2)$ 820-780 cm^{-1} "rocking" fora do plano (iv,R)
	↑	↑
Íon nitrato NO_3^-	$\nu_1(A'_1)$ 1050 cm^{-1} estiramento N-O (R)	$\nu_2(A''_2)$ 830-815 cm^{-1} deformação fora do plano (iv)
Grupo nitrato ONO_2^-	$\nu_1(A_1)$ 1531-1481 cm^{-1} estir.sim. NO_2 (iv,R)	$\nu_4(B_1)$ 1290-1253 cm^{-1} estir. antissim. NO_2 (iv,R)
	↖	↗
Íon nitrato NO_3^-	$\nu_3(E')$ 1390-1350 cm^{-1} estir. antissim. NO_2 (iv,R)	
Grupo nitrato ONO_2^-	$\nu_3(A_1)$ 739-713 cm^{-1} def.ang.sim. (iv,R)	$\nu_5(B_1)$ 725-710 cm^{-1} def.ang. antissim. (iv,R)
	↖	↗
Íon nitrato NO_3^-	$\nu_4(E')$ 720 cm^{-1} def. ang. NO_2 (iv,R)	

iv = ativa no infravermelho; R= ativa no Raman

colaboradores[67]. Elas surgem quando se observa que as 3 bandas características do íon nitrato livre são substituídas por 6 outras, as quais também são ativas no Raman. Da análise desta tabela podemos tirar algumas observações úteis para a identificação de um grupo nitrato coordenado:

1. A ausência da banda intensa em 1390 cm^{-1}, característica da espécie iônica;

2. o aparecimento de uma banda em 1034-970 cm^{-1}, proibida no espectro na região do infravermelho da espécie iônica;

3. a existência de duas bandas, uma na região de 1531-1481 cm^{-1}, outra na região de 1290-1253cm^{-1} que não aparecem no espectro vibracional da espécie iônica;

4. a existência de uma banda em 800-781 cm^{-1}, invariavelmente menos energética que a correspondente ao nitrato iônico;

5. a ocorrência de duas bandas na região de ~739-713 cm^{-1} [71].

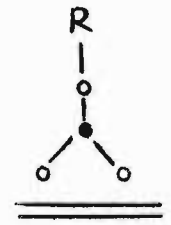
Tendo como base o critério de enumeração das espécies de simetria, Addison e Simpson[92], estabeleceram proposições sobre a correlação entre as frequências nos nitratos mono- e bidentados e as respectivas espécies de simetrias;

Atribuições	Espécies	Modos Vibracionais (cm^{-1}) NO_3^- monodentado	bidentado
estiramento sim.NO_2	A_1	ν_1(1290)	ν_2(985)
estiramento N-O	A_1	ν_2(1000)	ν_1(1630)
def.ang.sim.NO_2	A_1	ν_3(740)	ν_3(785)
estiram.antissim.NO_2	B_1	ν_4(1480-1550)	ν_4(1250)
def.ang.NO_2	B_1	ν_5(715)	ν_5(750)
"rocking"fora do plano	B_2	ν_6(800)	ν_6(700)

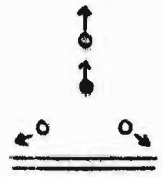
A Figura 3 exibe os modos de vibração do nitrato monodentado.

Uma análise da Figura 2 faz nos sentir a impossibilidade de se distinguir entre os modos de coordenação do grupo nitrato, levando-se em conta apenas a simetria e a simples constatação da existência de seis bandas no espectro vibracional.

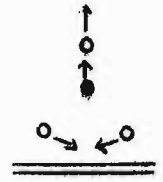
Encontramos na literatura uma quantidade considerável de trabalhos que têm se preocupado com a possibilidade de distinguir entre os vários tipos de coordenação do grupo nitrato e como resultado vários critérios de identificação do modo de coordenação do grupo nitrato tem sido propostos.



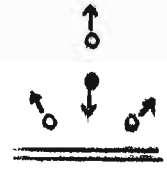
Íon nitrato



$\nu_1(A_1)$ estiramento simétrico NO_2

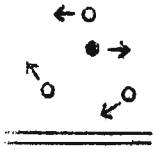


$\nu_3(A_1)$ deformação de ângulo simétrica NO_2

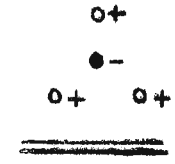


$\nu_2(A_1)$ estiramento N-O

$\nu_4(B_1)$ estiramento antissimétrico NO_2



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



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

● = Nitrogênio

o = Oxigênio

FIGURA 3 - Modos de vibração do nitrato monodentado.

Assim, Gatehouse e colaboradores[67] em 1957, usaram como critério de avaliação do grau do caracter covalente da ligação M- nitrato, a frequência ν_2, considerando-a entre os limites: ~815 cm^{-1} corresponderia a nitratos iônicos e ~895 cm^{-1} que corresponde a espécie CH_3NO_3, admitida como tendo caracter covalente máximo.

Ferraro[73], em 1959, sugeriu um critério para a avaliação do caracter covalente do grupo nitrato, observando a extenção do desdobramento da frequência ν_3, relativa à espécie iônica), em ν_4 e ν_1 (relativas ao nitrato coordenado), através da diferença ν_4-ν_1. Se a diferença ν_4-ν_1 é igual a 385 cm^{-1}, como para a espécie CH_3NO_3, teremos espécies covalentes, se contudo a diferença ν_4 - ν_1 = zero, como para a espécie $NaNO_3$, teremos espécies iônicas.

Usando este critério, concluiu que o grupo nitrato existente nos solvatos de alguns lantanídeos e de outros íons metálicos em TBP, não é puramente iônico, pois a diferença ν_4 - ν_1 está situada entre 193-266 cm^{-1}, apresentando inclusive um caracter mais covalente do que os hidratos respectivos, onde a diferença ν_4-ν_1 varia entre 110-204 cm^{-1}.

Um critério que leva em consideração o número de bandas existentes na região do infravermelho afastado, foi proposto por Topping[74] e por Nutall e Taylor[75] sugerindo que: desde que um grupo bidentado envolve duas ligações M-O enquanto que o grupo nitrato monoden

tado envolve apenas uma, teremos que o grupo nitrato bidentado exibirá duas frequências M-O enquanto que o monodentado apenas uma frequência M-O, critério este susceptível de críticas[68].

As posições das duas frequências mais altas da vibração de estiramento N-O, constitui um critério que foi adotado por Curtis e Curtis[76], para a identificação de nitratos mono- e bidentados, e levaram Field e Hardy[71] a presentarem a sugestão de que a ocorrência de uma banda intensa em frequência superior a 1570 cm^{-1}, juntamente com uma outra banda em frequência mais baixa que 1280 cm^{-1}, constitui um critério indicativo da existência de grupos nitratos tipo ponte, pois tais valores se encontram fora dos limites de ν_4 e ν_1 dos nitratos mono- e bidentados.

A análise do espectro Raman permite estabelecer diferenças entre os modos vibracionais A_1 e B_1, pois o primeiro pode sofrer polarização enquanto que o modo vibracional B_1 é depolarizado.

As razões de depolarização das três frequências de estiramento N-O, mais altas, no espectro Raman levaram Ferraro e colaboradores[77] e Addison e colaboradores[78], a estabelecer uma distinção entre nitratos mono e simetricamente bidentados.

Na Tabela IV apresentamos a sequência de polarização das três frequências de estiramento N-O, mais altas, do espectro Raman, para os grupos nitratos mono- e si-

TABELA IV

Sequência da polarização prevista e observada para as três frequências Raman mais altas, exibidas pelo grupo nitrato

Composto	Estrutura		← Aumento da frequência Bandas 1	2	3
	Monodentado, C_{2v}	previsto	B_1 (dp)	A_1 (p)	A_1 (p)
HNO_3	Monodentado, C_s	observado	dp	p	p
CH_3NO_3	Monodentado, C_s	observado	dp	p	p
	Simetricamente bid.; C_{2v}	previsto	A_1 (p)	B_1 (dp)	A_1 (p)
$Ti(NO_3)_4$	Simetricamente bid.; C_{2v}	observado	p	dp	p
$Sn(NO_3)_4$	Simetricamente bid.; C_{2v}	observado	p	dp	p

dp = banda Raman depolarizada.

p = banda Raman polarizada.

metricamente bidentados, resumida por Addison e colaboradores[69]. Parece que há uma boa concordância entre a sequência prevista e a observada para os compostos reconhecidamente monodentados |(HNO_3) e (CH_3NO_3)| e simetricamente bidentados |$Ti(NO_3)_4$ e $Sn(NO_3)_4$|, então esta técnica parece ser um meio conveniente para distinguir entre grupos nitratos mono- e simetricamente bidentados.

Brinstzinjer,[79] Hester[79,80] e Grossman [80] tentaram estabelecer as alterações prováveis de frequências que poderiam ocorrer, teoricamente, em consequência de um aumento da polarização do íon nitrato pelo íon metálico e/ou um aumento no caracter covalente da ligação metal-oxigênio, levando-se em consideração grupos nitratos simetricamente bidentados e monodentados (ambos com simetria C_{2v} ou C_s).

No caso de nitratos monodentados deve ocorrer um desdobramento do modo vibracional E' em A_1 e B_1, sendo que B_1 aparece em frequência mais alta. No ligante bidentado pode-se prever um desdobramento do modo vibracional E', sendo contudo a frequência atribuída ao modo vibracional A_1 mais alta que a atribuída ao modo vibracional B_1. Se houvessem diferenças, apreciáveis entre essas frequências, ou se o número de vibrações ativas no infravermelho fosse diferente nos dois casos (nitratos mono- e bidentados), poder-se-ia decidir através de espectro vibracional qual dos dois tipos de ligação ocorre em determinada espécie complexa. Contudo, todos os modos vibracio-

nais, mostram-se ativos no infravermelho e as respectivas frequências não sofrem variações apreciáveis entre as espécies mono- e bicoordenativas[68,81]. A Figura 4 mostra os diagramas de correlação entre as espécies envolvidas, quando ocorre aumento de polarização, segundo modelo adaptado por Addison e colaboradores[68].

O acúmulo recente de dados Raman para as espécies nitratos trouxeram à luz um aspecto adicional do espectro do nitrato, primeiramente notado por Amos (vide ref. 68), o qual parece proporcionar uma distinção digna de confiança entre os modos de coordenação mono- e simetricamente bidentada. Este aspecto adicional observado diz respeito à sequência das intensidades relativas para as três frequências Raman, mais elevadas deslocadas, atribuídas ao nitrato fundamental. A sequência das intensidades relativas para as duas espécies (monodentadas e simetricamente bidentadas) são diferentes e os dados apresentados na Tabela V, extraídos da ref. 68, para nitratos com estruturas conhecidas ilustra esta diferença.

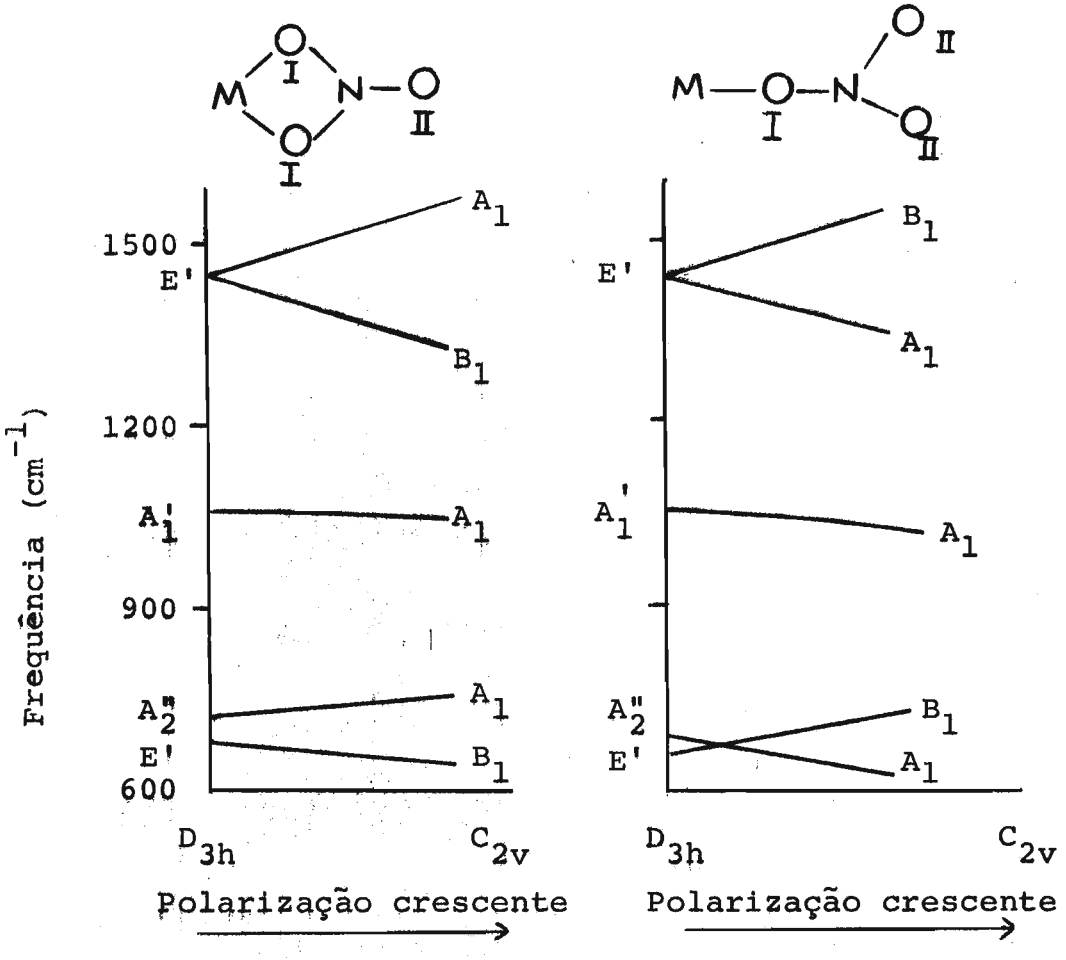


FIGURA 4 - Variação das frequências em grupos nitratos monodentados e simetricamente bidentados em função do grau de polarização, sob interação covalente metal-nitrato.

TABELA V

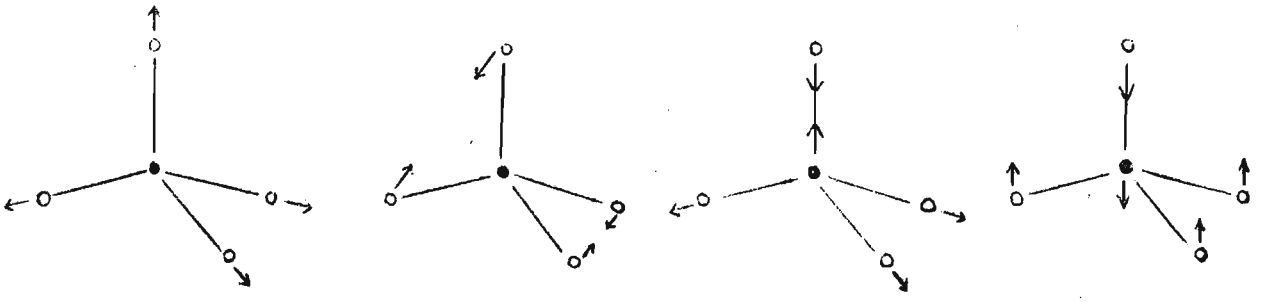
Intensidades relativas no espectro Raman para as bandas referentes à vibração de estiramento N-O em alguns nitratos de estruturas conhecidas[68]

Estrutura	Composto	<——— aumento de frequência Bandas 1	2	3
Monodentado	HNO_3	w	vs	s
	CH_3NO_3	s	vs	w
	$\lvert Au(NO_3)_4 \rvert^-$	w	s	s
Bidentado	$Ti(NO_3)_4$	vs	w	m
	$Sn(NO_3)_4$	vs	w	m
	$\lvert Ce(NO_3)_6 \rvert^{2-}$	s	w	s

vs (very strong) = muito forte; s (strong) = forte;
m (medium) = média; w (weak) = fraca

1.2.5 - Compostos contendo o grupo perclorato

O íon perclorato apresenta estrutura tetraédrica regular, com simetria pertencente ao grupo de ponto Td, tem nove graus de liberdade vibracional distribuídos entre quatro modos normais, descritos a seguir:



$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$
$\nu_s(ClO_4)$	$\delta_d(ClO_4)$	$\nu_d(OCl)$	$\delta_d(ClOCl)$

● = Cloro o = oxigênio

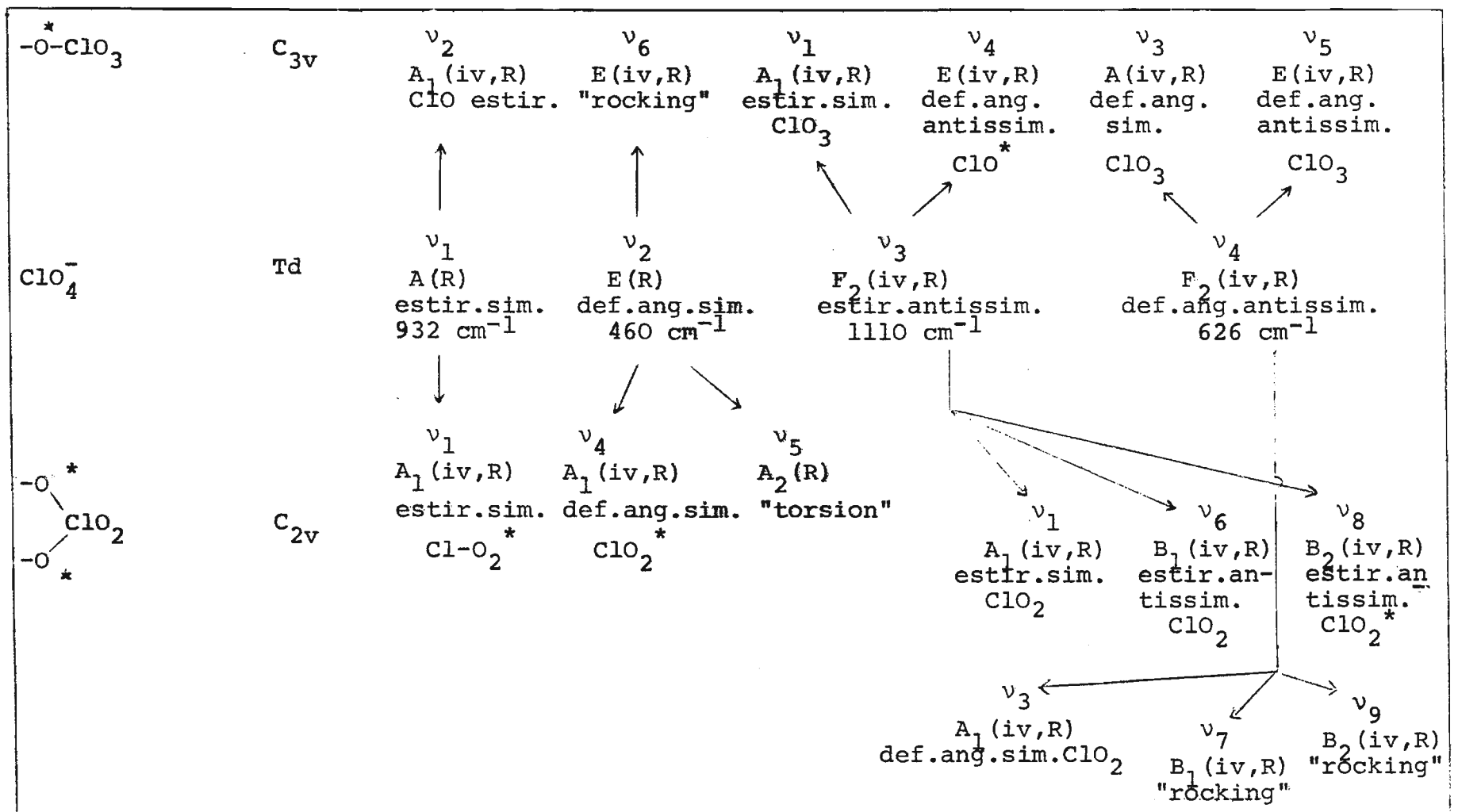
Em geral as frequências triplamente degeneradas $\nu_3(F_2)$ e $\nu_4(F_2)$ são observadas no espectro na região do infravermelho de percloratos iônicos, sendo que a frequência ν_3, usualmente ocorre como uma banda larga e intensa, com máximo não bem definido.

A frequência ν_1, não degenerada, a qual é teoricamente proibida na região do infravermelho, geralmente ocorre como uma banda muito fraca a ~930 cm^{-1}. Esta absorção torna-se fracamente permitida devido a distorção do íon no campo do cristal que baixa sua simetria.

Todas as frequências são ativas no espectro Raman. A atribuição destes modos, segundo Hathaway e Underhill[82], encontram-se na Tabela VI.

TABELA VI

Vibração do grupo ClO_4^- como uma função da simetria



iv= banda infravermelho ativa; R= banda Raman ativa; O^* = se refere ao oxigênio coordenado ao metal.

Se o íon perclorato muda de iônico a grupo coordenado, i.é., quando ocorre uma covalência parcial entre um dos átomos de oxigênio e um cátion, este átomo de oxigênio não é mais equivalente aos outros três e a sua simetria original Td é baixada para C_{3v}, e o grupo perclorato se comporta como ligante monodentado. A Tabela VI ilustra a correlação entre as vibrações de uma molécula com simetria Td e aquelas de seus derivados com simetria C_{3v}.

Os valores numéricos das frequências fundamentais em um grupo perclorato com simetria C_{3v} são difíceis de serem preditos com exatidão. Contudo os valores do ácido perclórico ($HClO_4$)[82] e do ClO_3F [82], ambos com simetria C_{3v}, podem ser tomados como referência.

A Tabela a seguir, mostra estes valores:

Compostos	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	Ref.
$HClO_4$	1032	739	574	1312	585	426	82
ClO_3F	1061	715	549	1315	589	405	82

O deslocamento acentuado de 932cm^{-1} (ν_1) do perclorato iônico para 739 e 715 cm^{-1} (ν_2) do $HClO_4$ e ClO_3F, respectivamente, está consistente com a diferença entre a vibração de estiramento ClO simétrico de perclorato iônico e aqueles das ligações ClF e ClOH. Um deslocamento tão acentuado nestas frequências não será esperado no grupo perclorato de um complexo,pois o átomo de oxigênio en

volvido na coordenação é semelhante aos outros três remanescentes, porque o mesmo não está envolvido em uma ligação covalente completa ao cátion. Uma evidência para este fato pode ser encontrada no íon sulfato, no qual se observa um deslocamento correspondente de 981 (Td) a 970 cm^{-1} (C_{3v}).

Se o íon perclorato ocupa uma posição na rede cristalina de tal maneira que dois de seus átomos de oxigênio estão envolvidos em ligação covalente parcial a um cátion, ou mais provavelmente a dois cátions independentes, a simetria do grupo perclorato é baixada para C_{2v}.

A Tabela VI, ilustra a correlação entre as vibrações de uma molécula com simetria Td e de seus derivados com simetria C_{2v}.

Estas correlações foram determinadas por analogia com o íon sulfato, quando este grupo está agindo como ligante monodentado (C_{3v}) e bidentado (C_{2v})[83].

Assim, surge um critério para a possibilidade de se distinguir se o perclorato está coordenado (C_{3v}) ou não (Td), que está relacionado com o aparecimento das bandas ν_1 e ν_2 e o desdobramento de ν_3 e ν_4. Contudo um destes fatores isoladamente não permite uma conclusão definitiva, desde que outros fatores, como por exemplo, a ocorrência de um deslocamento mínimo ou desdobramento que podem resultar de um abaixamento da simetria local do grupo, através do acoplamento de vibração, entre grupos percloratos na mesma cela unitária, ou por efeito puramente isotópi-

co dentro do grupo, como por exemplo, deformação do retículo cristalino, podem ocasionar efeitos que as vêzes torna-se necessária a comparação com outras substâncias que possuem percloratos tipicamente coordenados.

Damos na tabela abaixo alguns exemplos de compostos envolvendo o grupamento ClO_4^- e seu modo de coordenação:

Composto	Modo de Coordenação	Referência
$Ni(CH_3CN)_4(ClO_4)_2$	monodentado	84
$Ni(CH_3CN)_2(ClO_4)_2$	bidentado	84
$Ln(bipyO_2)_4.(ClO_4)_3$	não coordenado	44
Ln= La,Pr,Nd,Sm,Gd, Dy,Ho,Er,Yb,Y		
$Ln(PNO)_8(ClO_4)_3$	não coordenado	42
Ln= La,Ce,Pr,Nd,Sm, Gd e Y		
$Co(ClO_4)_2.6(PNO)$	não coordenado	5
$Cu(ClO_4)_2.4(PNO)$	não coordenado	5
$Fe(TBPO)_4.(OClO_3)_2$	monodentado	85

TBPO = tri-n-butilfosfinóxido

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - MATÉRIAS PRIMAS

2.1.1 - Óxidos dos elementos lantanídeos e do ítrio

Os nitratos, cloretos e percloratos de lantanídeos e de ítrio foram preparados a partir dos seus respectivos óxidos, de 99,9% de pureza e de procedência da Sigma Chemical Company. Os óxidos utilizados foram os de composição M_2O_3 (sendo M os lantanídeos e ítrio), para os casos dos elementos La, Nd, Gd, Ho, Er e Y. O óxido de praseodímio apresentava a composição Pr_6O_{11}.

2.1.2 - Ácidos: nítrico, clorídrico, perclórico e outros reagentes usuais

O ácido nítrico (densidade 1,40, pureza 65%), empregado na preparação dos sais hidratados, bem como a solução decinormal de hidróxido de sódio (Titrisol) são de procedência da E. Merck Ag. Darmstadt.

Na preparação dos cloretos e percloratos hidratados empregou-se reagentes de procedência analítica.

2.1.3 - 2,6-lutidina-N-óxido (2,6-LNO)

A 2,6-lutidina-N-óxido (PE= 89-91°C a ~1 mmHg) da Aldrich Chemical Co. Inc., foi destilada a vácuo, sobre pastilhas de KOH.

2.1.4 - Solventes

O nitrometano, procedente da Aldrich Chemical Co. Inc., foi purificado por destilação fracionada numa coluna de 1,30m, contendo aneis de Raschig, com eficiência de 10 a 12 placas teóricas, e usado nas medidas de condutância, apresentando uma condutância específica de $4,2 \times 10^{-7}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

A acetonitrila, procedente da Aldrich Chemical Company, Inc., foi usado no estado de origem apresentando uma condutância específica de $1,9 \times 10^{-6} \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

O metanol, procedente da E. Merck Ag Darmstadt, foi usado no estado de origem apresentando uma condutância específica de $1,7 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

Os outros solventes que de diversas maneiras foram utilizados no decorrer dos trabalhos de laboratório foram de várias procedências: E. Merck = etanol, clorofórmio, benzeno, tetracloreto de carbono, éter de petróleo; Carlos Erba = nitrobenzeno.

2.1.5 - Resina de troca iônica

A resina de troca iônica empregada foi a espécie catiônica Amberlite IR-120-H^+ de duas procedências: da B.D.H. Laboratory Chemicals Division ou da QEEL, Química Especializada Erich Loewenberg.

2.2 - PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS

2.2.1 - Preparação dos nitratos, cloretos e percloratos hidratados de lantanídeos (III) e de ítrio

Os nitratos, cloretos e percloratos dos elementos lantanídeos e de ítrio foram preparados tratando-se uma suspensão de, aproximadamente, 2g do óxido correspondente em cerca de 10 ml de água destilada, com ácido nítrico (ác. clorídrico e ác. perclórico) concentrado, em banho-maria, até dissolução quase total, conservando-se o meio fracamente ácido. Após a filtração em papel para eliminar o excesso de óxido, o filtrado recebido em cápsula de porcelana, foi evaporado em banho-maria, sendo a secagem completada em um dissecador à vácuo sobre $CaCl_2$ anidro.

2.2.2 - Preparação dos compostos de adição: nitratos, cloretos e percloratos de ítrio e lantanídeos (III) coordenados pela 2,6-lutidina-N-óxido

Os nitratos, cloretos e percloratos hidratados de ítrio e lantanídeos(III) foram tratados com um ligeiro excesso da 2,6-lutidina-N-óxido à quente, com relação à proporção estequiométrica de 1:4, 1:3 e 1:8 (sal do latanídeo (Y): 2,6-lutidina-N-óxido) respectivamente para os nitratos, cloretos e percloratos hidratados. A solução obtida foi evaporada sob vácuo até a completa secagem. Os compostos foram mantidos sob vácuo, sobre cloreto de cálcio anidro, até peso constante.

2.3 - TESTES DE SOLUBILIDADE

A verificação da solubilidade foi feita qualitativamente, à temperatura ambiente, manipulando-se pequenas quantidades de amostras em tubo de ensaio e testando-as com os solventes usuais, polares e não polares.

Os compostos de adição dos nitratos e percloratos são solúveis em acetona, acetonitrila, etanol, metanol, nitrobenzeno, nitrometano; ligeiramente solúveis em clorofórmio. Os compostos de adição dos cloretos são solúveis em etanol e metanol e praticamente insolúveis em acetona, acetonitrila, clorofórmio,nitrobenzeno e nitrometano.

Todos os compostos de adição são praticamente insolúveis em benzeno, éter etílico e tetracloreto de carbono. Embora solúveis em água, os compostos de adição dos cloretos e nitratos não são higroscópicos. Os compostos de adição dos percloratos são ligeiramente higroscópicos.

2.4 - PROCEDIMENTO ANALÍTICO

2.4.1 - Determinação quantitativa dos íons lantanídeos (III) e ítrio

Para a análise dos íons lantanídeos(III) e ítrio utilizamos o método da titulação com EDTA, usando-se alaranjado de ortoxilenol como indicador [86].

Aproximadamente 0,020g de amostra são dissolvidas em água deionizada. Adiciona-se cerca de 3,0 ml de solução tampão (pH ~5,8), uma gôta de piridina e 5 gôtas do indicador. Procede-se a seguir a titulação com EDTA (0,01N) até viragem do indicador.

2.4.2 - Determinação quantitativa dos íons nitrato, cloreto e perclorato

Os ânions foram determinados fazendo-se passar 0,050g do composto, previamente dissolvido em pequenos volumes de água destilada, através de uma coluna contendo resina de troca iônica, a Amberlite-IR-120-H^+. O

ácido eluído foi titulado com solução de hidróxido de sódio (0,10N), usando-se vermelho de metila como indicador.

2.4.3 - Determinação quantitativa do nitrogênio

O nitrogênio total contido nos compostos foi determinado pelo método clássico de Dumas, conforme técnica descrita por Niederl e Sozzi[87].

2.5 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO

2.5.1 - Estudo dos compostos sólidos

2.5.1.1 - Espectros de absorção na região do infravermelho e espectros Raman

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Perkin-Elmer, IR-180 (4000-180 cm^{-1}), usando um filme do ligante e emulsões em Nujol e Fluorolube para os compostos de adição, entre placas de CsI.

Os espectros na região do Raman foram obtidos com um espectrômetro Raman-Laser, duplo monocromador, modelo 25-300, utilizando-se a radiação de um laser de íon argônio, 5145 Å (~200 mw) da Coherent Radioation, modelo 54G, para a excitação.

Os espectros Raman dos compostos de adição foram obtidos com uma cela rotativa em forma de disco com um sulco circular, onde a amostra era colocada e

prensada, que girava com uma frequência da ordem de 2000 rpm, evitando-se assim uma incidência localizada e uma rápida decomposição da amostra.

2.5.1.2 - Medidas de Intervalo de Fusão

Os intervalos de fusão foram observados, colocando-se pequena porção do composto entre lamínulas de vidro, verificando-se o início e o final de fusão. Usou-se para todos os casos a mesma velocidade de aquecimento e repetindo-se várias vêzes cada observação. Empregou-se o aparelho de procedência da Fisher-Johns.

2.5.1.3 - Diagramas de difração de raios-X, (método do pó)

Os diagramas de difração de raios-X (método do pó) dos compostos preparados foram obtidos com o instrumento da Norelco X-ray e um difratômetro da Philips Eletronic Instruments, usando-se a radiação CuK_{α}. Na análise dos resultados, efetuou-se a conversão dos ângulos medidos a distâncias interplanares, utilizando-se as "Tables for Conversion of X-ray Diffraction Angles to Interplanar Spacing", Ed. National Bureau Standards, USA (1950).

2.5.2 - Estudo dos compostos em solução

2.5.2.1 - Medidas de condutividade eletrolítica

Para as medidas de condutância utilizou-se um equipamento da Leeds e Northrup Co.,constituído

de uma caixa de resistências (Cat. 4760, série 1561424) acoplada a um galvanômetro de ponteiro (Cat. P 1-29-C, série 1604387, resistência interna de 250 ohm) e de uma cela de condutividade de constante, $K_c = 0,1070_8$ cm^{-1} (esta previamente determinada por meio de solução aquosa de cloreto de potássio).

As medidas foram executadas em solução aproximadamente milimolares, empregando-se acetonitrila, metanol e nitrometano como solventes para os compostos de adição dos nitratos e percloratos. Para os compostos de adição dos cloretos empregou-se como solvente apenas o metanol.

A estabilização da temperatura a 25,00 ± 0,02°C foi conseguida por intermédio de um banho termostatizado, usando-se o Ultratermostat Uniwersalny, modelo UTU.

2.5.3 - Espectros de absorção eletrônica de alguns íons lantanídeos (III) na região do visível

Os espectros de absorção eletrônica na região do visível, na faixa de comprimento de onda de 350 a 810 nm, tanto para os compostos de adição no estado sólido como em solução em nitrometano, foram obtidos por meio de um espectrofotômetro Cary, modelo 17.

Foram registrados espectros de absorção eletrônica na região do visível para todos os compostos de adição de Pr, Nd, Ho e Er, no estado sólido utilizando-se emulsões em Fluorolube e fazendo-se uso de janelas soltas da

Hellma, modelo 106 (Q.I.), de 0,5 mm de caminho ótico.

Empregou-se soluções da ordem de 5 mM do composto de adição dos percloratos de Pr, Nd, Ho e Er em nitrometano, trabalhando-se com celas Hellma 114(Q.S.), semi-micro, de 1,00 cm de caminho ótico. Todavia não se registrou espectro satisfatório da solução do composto de adição do perclorato de praseodímio.

A partir do registro gráfico dos espectros obtidos, procedeu-se a determinação da absortividade molar em cada comprimento de onda adequadamente observado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - ASPECTOS GERAIS DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO, ESTEQUIOMETRIA E DADOS ANALÍTICOS

Os dados analíticos apresentados na Tabela VII confirmam às formulações: $Ln(NO_3)_3 \cdot 4(2,6\text{-LNO})$, $Ln(ClO_4)_3 \cdot 8(2,6\text{-LNO})$ e $LnCl_3 \cdot 3(2,6\text{-LNO})$, para Ln = Y e La, Pr, Nd, Gd, Ho e Er; 2,6-LNO = 2,6-lutidina-N-óxido , propostas para os compostos obtidos.

Os compostos de adição apresentam aspecto cristalino e cores mais claras do que a dos correspondentes sais hidratados dos lantanídeos trivalentes. Os compostos de adição dos nitratos e cloretos não são higroscópicos. Os compostos de adição dos percloratos são ligeiramente higroscópicos, os espectros na região do infravermelho apresentam bandas características de água,tais bandas se devem, no entanto, à absorção de umidade durante o processo da obtenção da emulsão em Nujol.

3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SÓLIDOS

3.2.1 -Espectros de absorção na região do infravermelho e Espectros Raman

Considerações sobre dados bibliográficos relativos às bandas características do espectro na região do infravermelho da 2,6-lutidina-N-óxido (vide sec.

TABELA VII

Resultados analíticos dos compostos obtidos

Composto	Análises (%)					
	Lantanídeo		Nitrogênio		Ânions	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
$Y(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	11,59	11,64	12,78	12,69	24,24	24,38
$La(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	17,00	16,91	12,00	12,05	22,76	22,70
$Pr(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	17,20	17,27	11,97	12,07	22,70	22,78
$Nd(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	17,53	17,66	11,92	12,01	22,62	22,44
$Gd(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	18,81	18,95	11,73	11,79	22,26	22,10
$Ho(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	19,56	19,69	11,63	11,54	22,06	21,89
$Er(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	19,78	19,91	11,59	11,55	22,00	22,08
$Y(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	6,48	6,42	8,17	8,14	21,75	21,73
$La(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	9,77	9,81	7,88	7,94	20,98	21,05
$Pr(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	9,89	9,85	7,87	7,93	20,95	20,87
$Nd(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	10,10	10,14	7,85	7,94	20,90	20,75
$Gd(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	10,92	10,85	7,78	7,72	20,71	20,87
$Ho(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	11,39	11,35	7,74	7,80	20,60	20,71
$Er(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	11,53	11,42	7,73	7,68	20,57	20,72
$YCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	15,74	15,66	7,44	7,44	18,84	18,77
$LaCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	22,60	22,53	6,84	6,90	17,31	17,39
$PrCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	22,85	22,91	6,82	6,88	17,25	17,34
$NdCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	23,27	23,21	6,78	6,83	17,16	17,07
$GdCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	24,84	24,72	6,64	6,69	16,80	16,56
$HoCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	25,75	25,84	6,56	6,62	16,60	16,49
$ErCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	26,02	25,84	6,54	6,57	16,54	16,54

1.2.1) mereceu atenção prévia neste trabalho.

Na Tabela VIII encontram-se os valores numéricos de algumas frequências existentes no espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante e para os compostos de adição preparados. A Figura 5 apresenta o espectro na região do infravermelho da 2,6-lutidina-N-óxido (2,6-LNO), cujas bandas características do grupo N-O (ν_{N-O} , δ_{N-O}) e a banda de deformação do plano C-H (γ_{C-H}), são concordantes com os dados compilados na literatura [26].

As Figuras de 6 a 9 ilustram espectros na região do infravermelho típicos dos compostos de adição aqui relatados.

Pode-se observar que os espectros dos compostos de adição contendo os ânions nitrato e cloreto não apresentam bandas de água, evidenciando que os mesmos são anidros, apesar de terem sido obtidos a partir de nitratos e cloretos hidratados. Já no caso dos compostos de adição contendo o ânion perclorato, observamos que os mesmos são higroscópicos, pois a absorção de umidade ambiente, durante o processo da obtenção da emulsão em Nujol, é causa freqüente do aparecimento de bandas características de água (em geral, nos intervalos de freqüência de 3550-3200 cm^{-1} e 1630-1600 cm^{-1}, segundo Nakamoto[88]) e é justamente o que se observa nestes compostos de adição.

TABELA VIII

Algumas frequências observadas nos espectros na região do infravermelho da 2,6-LNO e dos compostos obtidos

Composto	ν_{N-O}	δ_{N-O}	γ_{C-H}
2,6-LNO	1242vs	840s	772s
$Y(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	1230-1220vs	846-830s	780-772s
$La(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	1231-1219vs	845-835s	781s
$Pr(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	1230-1222vs	851-844s	790-774s
$Nd(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	1232-1216vs	847-835s	784s
$Gd(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	1226-1220vs	851-845m	798-780-772wm
$Ho(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	1231-1216vs	842-830m	790-780wm
$Er(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	1225-1214vs	840-820m	795-780wm
$Y(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1230-1224vs	839s	781m
$La(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1228-1222vs	836s	780m
$Pr(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1240-1221vs	839m	780-771wm
$Nd(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1228-1222vs	836m	780wm
$Gd(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1222vs	836m	780wm
$Ho(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1230-1225vs	839m	780wm
$Er(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1222vs	839m	780wm
$YCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	1244-1230-1221s	850-835m	798-784-781wm
$LaCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	1226-1219s	840-832m	792-785-770wm
$PrCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	1242-1221s	850-834m	790-780-774wm
$NdCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	1244-1223s	850-832m	790-780-775wm
$GdCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	1240-1229-1221s	847-835m	791-781-778wm
$HoCl_3.3(2,6.LNO)$	1245-1231-1220s	850-838m	795-785-780wm
$ErCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	1245-1230-1225s	850-837m	798-785-782wm

vs(very strong),muito forte;s(strong),forte;m(medium),média e w(weak), fraca.

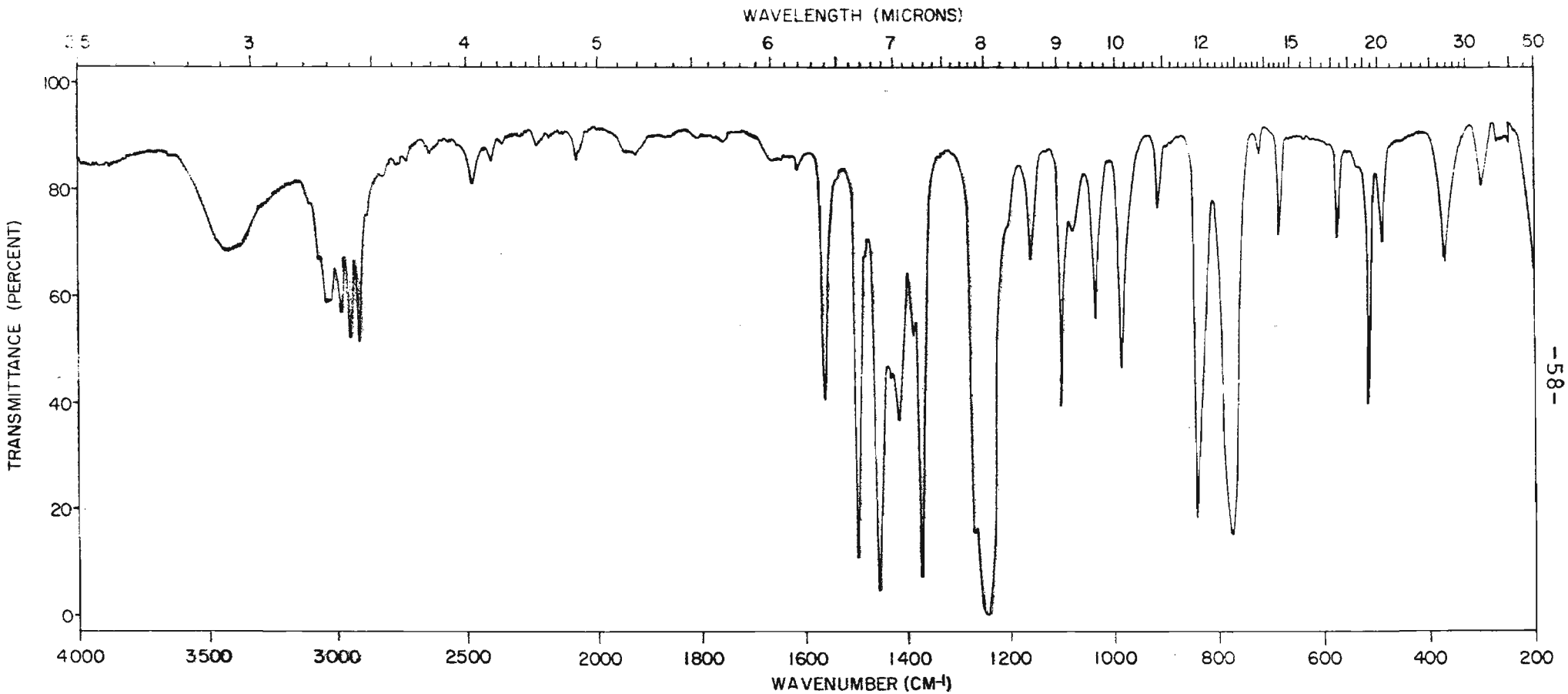


FIGURA 5 - Espectro na região do infravermelho do composto: 2,6-LNO, na região de 4000 a 200 cm^{-1}.

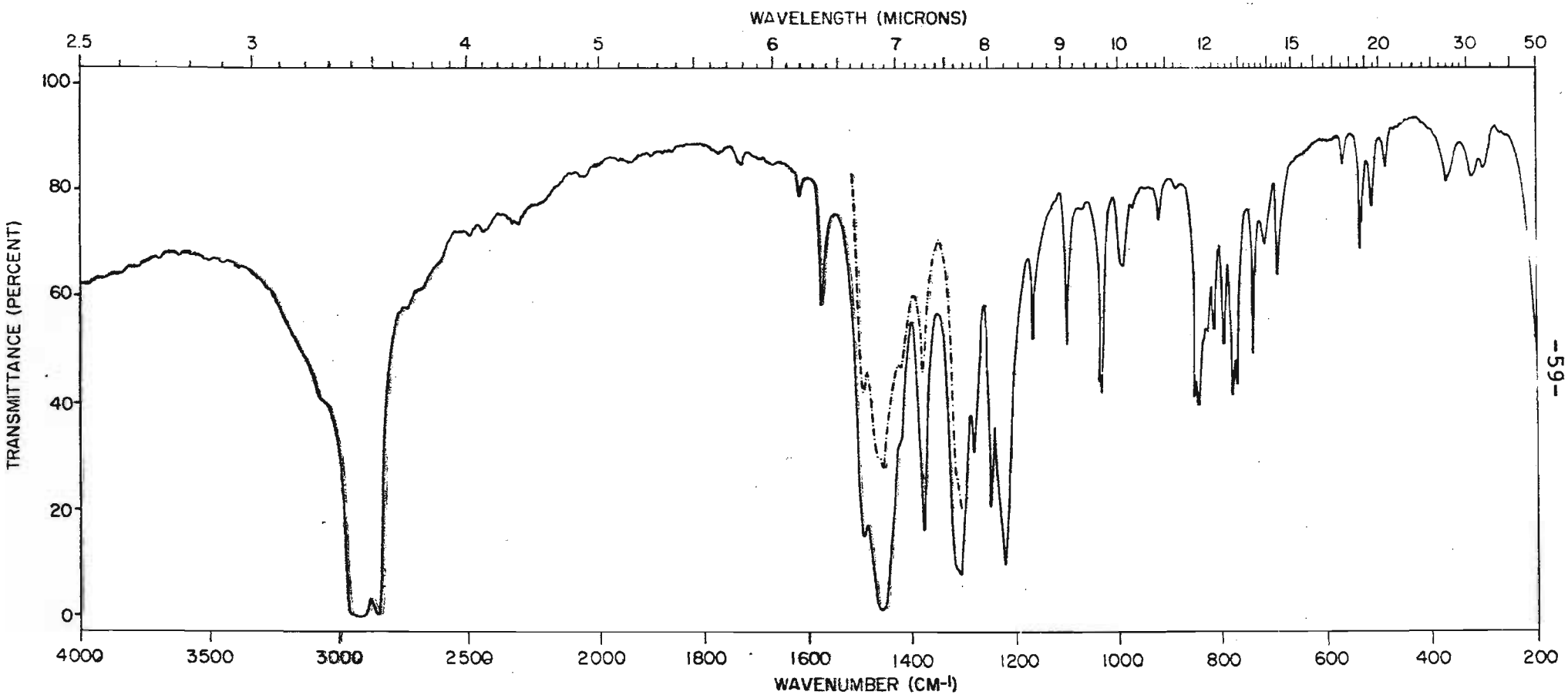


FIGURA 6 - Espectro na região do infravermelho do composto: $Gd(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$, na região de 4000 a 200 cm^{-1}.

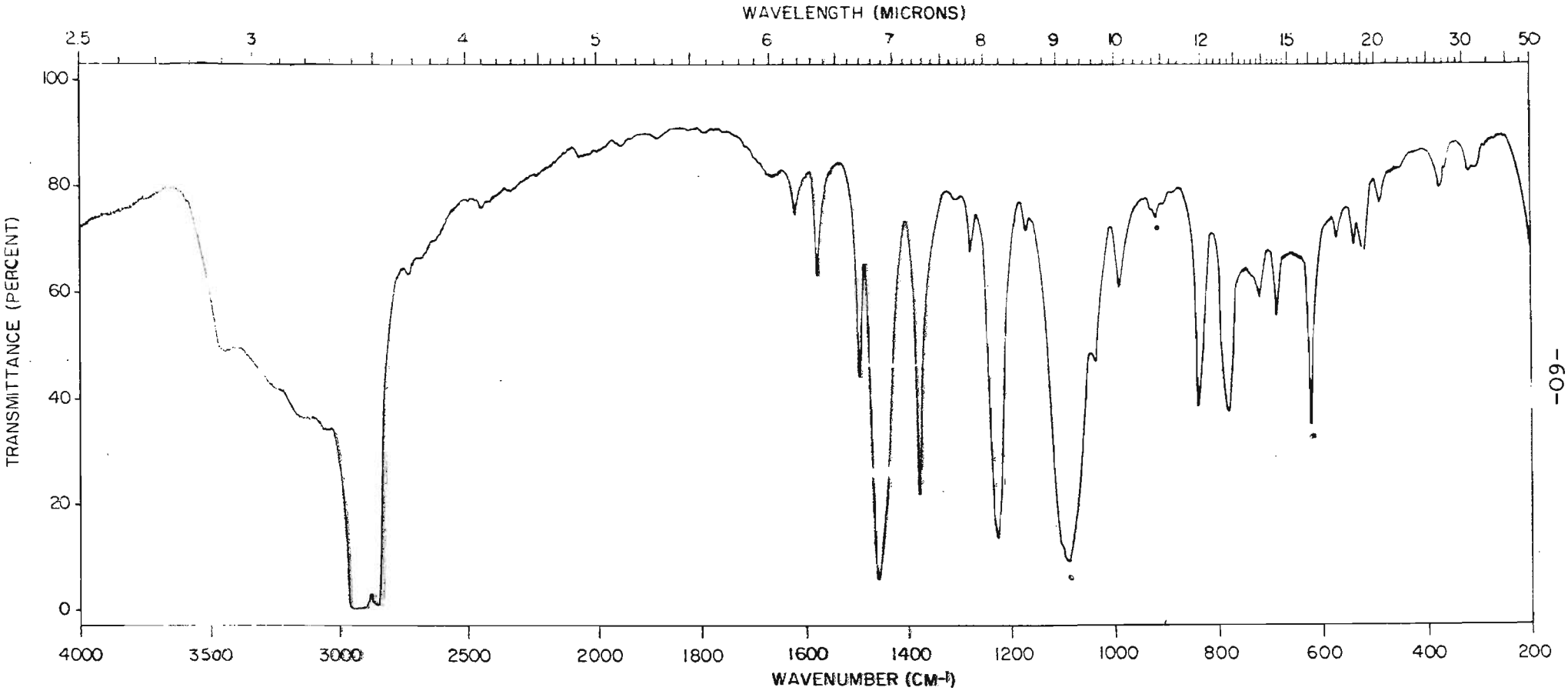


FIGURA 7 - Espectro na região do infravermelho do composto: $Gd(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$, na região de 4000 a 200 cm^{-1}.

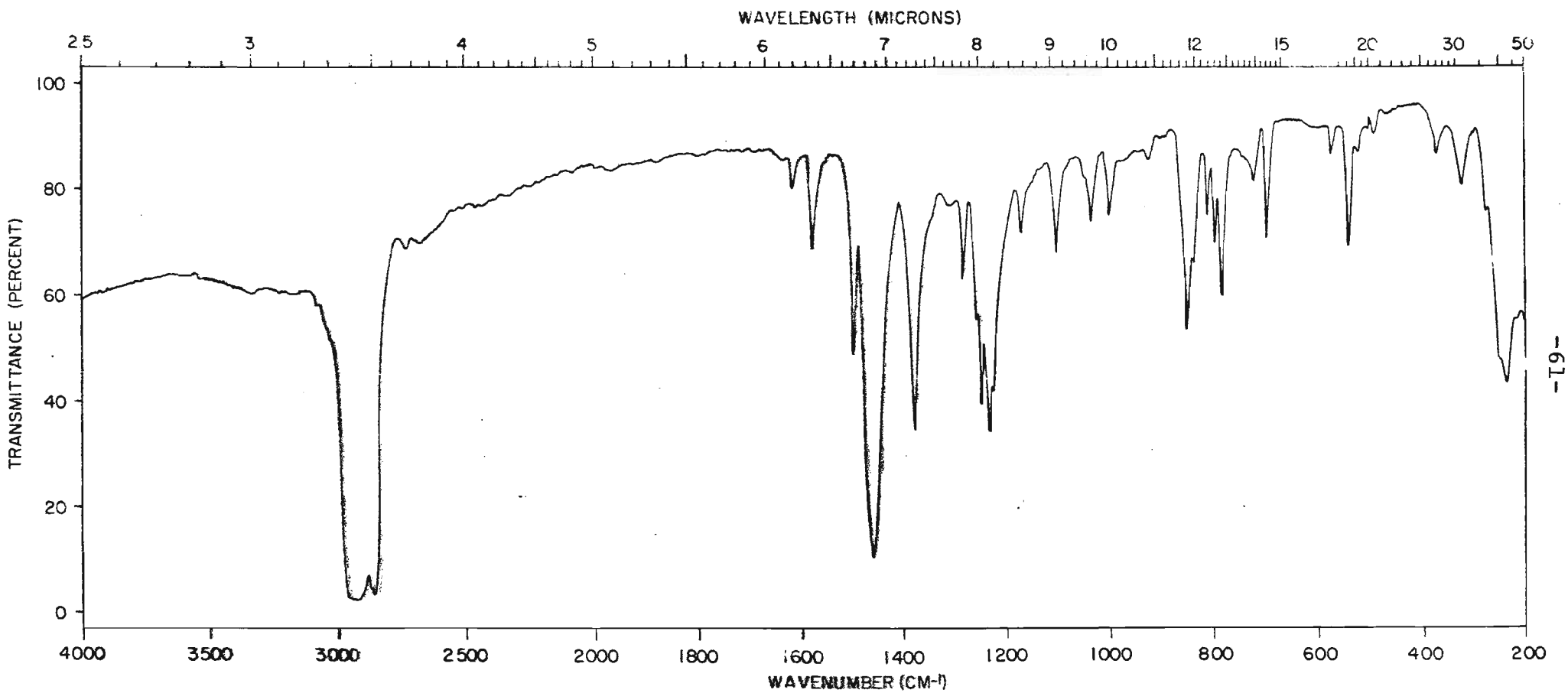


FIGURA 8 - Espectro na região do infravermelho do composto: $YCl_3.3(2,6\text{-LNO})$, na região de 4000 a 200 cm^{-1}.

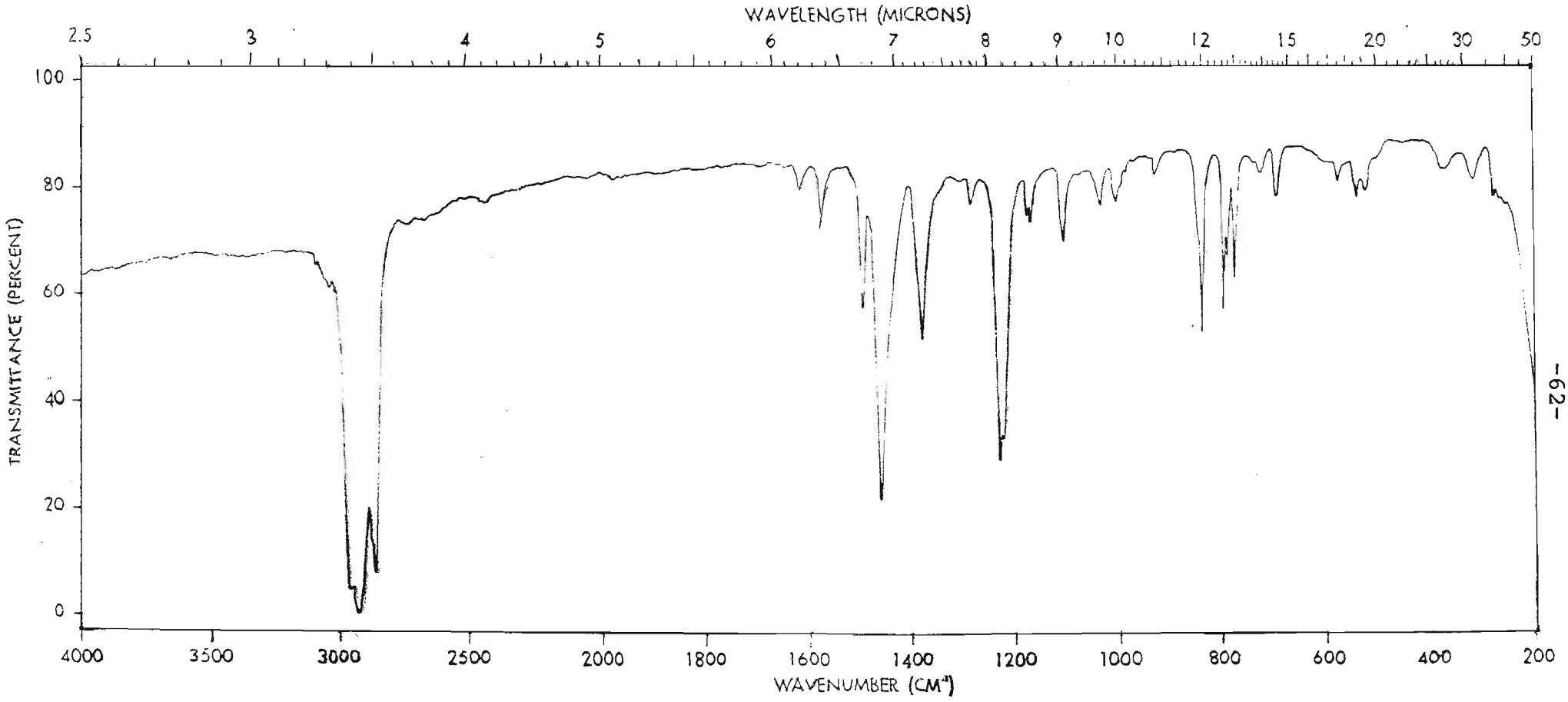


FIGURA 9 - Espectro na região do infravermelho do composto: $LaCl_3.3(2,6\text{-}LNO)$, na região de 4000 a 200 cm^{-1}.

Verificou-se nos espectros dos compostos deslocamentos e em alguns casos desdobramentos das bandas correspondentes à frequência de vibração de estiramento do grupo N-O ν_{N-O}, de deformação N-O no plano δ_{N-O} e de deformação C-H fora do plano γ_{C-H} (Tabela VIII). O deslocamento do modo de estiramento N-O para frequências mais baixas em relação à do ligante livre, indica que a coordenação se dá através do oxigênio do grupo N-O, o que está de acordo com observações feitas por outros autores com a 2,6-lutidina-N-óxido e ligantes parecidos (vide sec. 1.2.2 e 1.2.3).

Foi constatada a inexistência da banda intensa em ~1390 cm^{-1} característica do íon nitrato livre[68,88], mas foram registradas 5 bandas atribuídas ao íon nitrato coordenado[67,68,88] evidenciando assim que este também se encontra na esfera de coordenação dos íons ítrio e lantanídeos, para os compostos de fórmula geral: $Ln(NO_3)_3.4(2,6\text{-}LNO)$. Por outro lado, a banda em ~1040 cm^{-1}, correspondente ao modo $A'_1(\nu_1)$ não permitida no espectro na região do infravermelho para nitratos iônicos, aparece segundo a sua correlata $A_1(\nu_2)$ em ~1033 cm^{-1} (Tabela IX).

De conformidade com estudos previamente apresentados (sec. 1.2.4), não se pode decidir, inequivocamente, se o grupo nitrato coordenado está atuando segundo ligante mono- e/ou bidentado, ou ainda como ponte quando se considera apenas a interpretação dos espectros

TABELA IX

Frequências (cm^{-1}) do grupo $O-NO_2^-$ observadas nos espectros infravermelho dos compostos de fórmula geral: $Ln(NO_3)_3 \cdot 4(2,6-LNO)$

Composto	ν_1 *	ν_2 *	ν_3	ν_4*	ν_6	$\nu_4-\nu_1$
$Y(NO_3)_3 \cdot 4(2,6-LNO)$	1314vs	1040-1032s	744wm	1465-1455m	817wm	151-151
$La(NO_3)_3 \cdot 4(2,6-LNO)$	1297-1290vs	1031s	730wm	1465-1454m	819wm	168-164
$Pr(NO_3)_3 \cdot 4(2,6-LNO)$	1310-1300vs	1038s	737m	1460-1450m	819wm	150
$Nd(NO_3)_3 \cdot 4(2,6-LNO)$	1300-1290vs	1035s	738m	1465-1459m	820wm	165-169
$Gd(NO_3)_3 \cdot 4(2,6-LNO)$	1312-1305vs	1038-1032s	741wm	1460-1451m	818wm	148-146
$Ho(NO_3)_3 \cdot 4(2,6-LNO)$	1316-1298vs	1031s	742wm	1460m	818wm	148-162
$Er(NO_3)_3 \cdot 4(2,6-LNO)$	1310-1295vs	1038-1032s	740wm	1453m	813wm	143-158

* coincidente com uma banda da 2,6-LNO. vs (very strong), muito forte; s (strong), forte; m (medium), média; w (weak(, fraca.

vibracionais na região do infravermelho. Todavia, o critério que emprega a diferença entre os valores numéricos das frequências de estiramento N-O (do grupo nitrato) em ~1400 cm^{-1} (ν_4) e ~1300 cm^{-1} (ν_1), com o estabelecimento de distinção do grau de covalência do grupo nitrato, também foi aqui utilizado.

As diferenças apreciáveis encontradas (Tabela IX) revelam caracter covalente[73] a exemplo de observações semelhantes nos nitratos de alguns lantanídeos hidratados[89] ($\nu_4 - \nu_1$ = 171 a 190 cm^{-1}), nos nitratos duplos anidros $K_3Pr_2(NO_3)_9$ e $K_2Nd_2(NO_3)_9$ ($\nu_4 - \nu_1$ = 154 e 147cm^{-1}, respectivamente)[90] e nos compostos de coordenação entre nitratos de alguns lantanídeos e a 4,4'-dipiridila[91] ($\nu_4 - \nu_1$= 120 a 160 cm^{-1}); além disso a análise estrutural por técnicas de raios-X na espécie $|La(bipy)_2(NO_3)_2|$, sendo bipy = 2,2'-dipiridila, revelou que os três íons nitratos funcionam como ligantes simetricamente bidentados, fixando-se em dez o número de coordenação do La[92]. Assim, baseando-se no fato de que o valor numérico da diferença entre as frequências ν_4 e ν_1 seja indicativo de um grau maior de caracter covalente, que esse caracter seja mais intenso em nitratos bidentados ou tipo ponte[68], que a suposição do íon nitrato pequeno funcionando como ponte parece pouco provável, embora não eliminável, é coerente supor que nos compostos aqui relatados todos os grupos nitratos apresentam-se como ligantes bicoordenativos, o que permite concluir o número de coordenação dez para o ítrio e os lantanídeos estudados. No entanto, nenhuma afirmação defini-

tiva pode ser feita, a menos que se estabeleça a estrutura dos compostos por técnicas de difração de raios-X

O estudo dos espectros na região do infravermelho dos complexos $Ln(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$, permite concluir que a simetria (Td) do íon perclorato livre é mantida e que as perturbações que ocorrem são devidas, principalmente, a efeitos do estado sólido. Esta conclusão é justificada tendo em vista a presença de uma banda larga em torno de 1100 cm^{-1} (ν_3) e de um pico bem definido a cerca de 625 cm^{-1} (ν_4) [82], (Tabela X). Observamos também que o modo de estiramento ν_1, teóricamente proibido no espectro na região do infravermelho, é observado como uma banda fraca a ~928 cm^{-1}.

A banda fraca que aparece a ~490 cm^{-1} nos espectros na região do infravermelho dos compostos de adição estudados, pode ser, provavelmente, atribuída ao modo de estiramento Ln-O (ν_{Ln-O}); baseados em atribuição análoga para ν_{Ln-O}, em compostos de adição contendo perclorato de lantanídeos e a pirazina-N-óxido, feita por Vicentini e Zinner[54].

A observação dos contornos dos espectros (Figuras 8 e 9) e a comparação dos dados espectrais dos compostos de adição contendo o ânion cloreto (Tabela VIII) sugerem a existência de mais de uma série isomorfa entre estes compostos de adição aqui estudados, posteriormente confirmadas pelo estudo dos diagramas de raios-X dessas espécies. A frequência de estiramento N-O(ν_{N-O}) a-

TABELA X

Frequências (cm^{-1}) do íon ClO_4^- observadas nos espectros na região do infravermelho dos compostos de fórmula geral:

$Ln(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$

Composto	ν_3	ν_1*	ν_4**
$Y(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1109-1090vs	929w	622m
$La(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1108-1090vs	929w	621m
$Pr(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1103-1085vs	929w	622m
$Nd(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1108-1090vs	928w	621m
$Gd(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1108-1091vs	928w	622m
$Ho(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1108-1092vs	929w	622m
$Er(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1108-1092vs	929w	622m

* normalmente proibida, aparece no iv dos compostos.

** coincidente com uma banda do ligante.

parece duplamente desdobrada para os compostos de Y, Gd, Ho e Er e triplamente desdobrada para os compostos de La, Pr e Nd.

Com a finalidade de averiguarmos a hipótese de que os grupos nitratos, nos compostos de fórmula geral: $Ln(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$, se encontra mono- ou bicoordenado, registramos o espectro Raman na região de 200-1650 cm^{-1}. Nem sempre foi possível obter espectros de boa qualidade, em alguns deles não houve manutenção da linha base e algumas vezes o ruído registrado dificultou a interpretação dos mesmos.

A Tabela XI contém os valores das frequências nesta região, para o ligante livre, bem como para os compostos de adição contendo o ânion nitrato e os lantanídeos: Nd, Gd e Er, anexamos também dados referentes ao espectro Raman para o composto $NdCl_3.3(2,6\text{-LNO})$, que nos auxiliará na interpretação dos resultados.

Observamos a presença de 3 bandas (ν_2, ν_3 e ν_4) que podem ser atribuídas ao grupo nitrato coordenado, apesar das bandas ν_2 e ν_4, coincidirem com bandas da 2,6-LNO, as suas identificações foram possíveis graças à comparação do espectro Raman da 2,6-LNO, dos compostos de adição contendo o íon nitrato e do composto: $NdCl_3.3(2,6\text{-LNO})$, como pode ser visto nas Figuras 10 a 17. Para o composto $Er(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$, deixamos de apresentar o espectro Raman, por este se apresentar com muito ruído e sem manutenção da linha de base, sendo no entanto possí-

TABELA XI

Espectros Raman

2,6-LNO)	$NdCl_3.3(2,6-LNO)$	$Ln(NO_3)_3.4(2,6-LNO)$ Nd	Gd	Er
233(2,5)	230(3,0)	232(1,5)	236(2,0)	234(1,5)
-	243sh	247sh	-	-
-	-	-	261sh	-
* 305(1,0)	-	304(0,2)	306(0,4)	-
-	318(0,6)	326(0,2)	330(0,1)	-
* 373(0,7)	382(0,6)	381(0,2)	375(0,4)	-
495sh	499(0,4)	496(0,5)	497(0,6)	493(0,6)
* 516(3,0)	523(0,6)	512(0,7)	512(0,7)	524(1,2)
542(0,1)	540(0,6)	539(1,1)	540(1,1)	-
579(3,5)	578(1,1)	574(2,5)	575(2,5)	576(3,0)
690(10)	694(10)	694(10)	697(10)	692(8,0)
-	-	740(0,7) ν_3	746(0,6) ν_3	750(0,6) ν_3
* 770(0,3)	796(0,6)	777(0,2)	789(0,2)	788(0,2)
		835sh	837sh	835sh
843(3,0	844(1,1)	-	-	844(0,9)
-	856sh	852(0,5)	857(0,7)	-
* 989(3,0)	997(1,1)	997(0,7)	996(0,7)	999(1,2)
1032sh	-	1035(9,5)L + ν_2	1039(8,5)L + ν_2	1034(10)L + ν_2
1046(0,7)	1043(0,6)	-	-	-

Continua

Continuação da Tabela XI

2,6-LNO	$NdCl_3.3(2,6\text{-}LNO)$	$Ln(NO_3)_3.4(2,6\text{-}LNO)$		
		Nd	Gd	Er
1101(5,0)	1104(2,2)	1103(2,5)	1103(1,8)	1102(2,5)
1164(2,0	1166(2,2)	1169(2,5)	1169(1,8)	1172(1,2)
-	-	1192sh	-	-
*1207(0,7)	1214(0,6)	1210(1,1)	1211(0,7)	1216(0,9)
-	1241(0,6)	1223(0,5)	1238(0,4)	1232(sh
*1271(10)	1282(5,0)	1280(7,0)	1281(3,5)	1282(4,5)
*1376sh	1385(3,0)	1382sh	1381sh	-
1392(4,0)	1394sh	1391(4,0)	1393(2,1)	1390(2,2)
-	1430(0,6)	1426(0,5) } $L + \nu_4$	1427(0,4) } $L + \nu_4$	1427sh } $L + \nu_4$
1438(0,7)	1443sh	1440(0,5)	1440(0,4)	1440(0,6)
*1450(0,7)	1466(0,6)	1462(0,5)	1463(0,4)	1460(0,3)
1500(0,7)	1497(0,6)	1494(0,7)	1498(0,4)	1499(0,6)
-	1581(0,6)	1577(0,5)	1579(0,2)	1580(0,3)
1630(8,5)	1623(5,5)	1620(7,0)	1622(5,0)	1623(5,5)

* bandas do ligante afetadas pela coordenação. ν_2, ν_3 e ν_4 = bandas do grupo $O\text{-}NO_2^-$.
Os número entre parênteses à frente das frequências indicam intensidades relativas.
Todas as frequências em cm^{-1}.

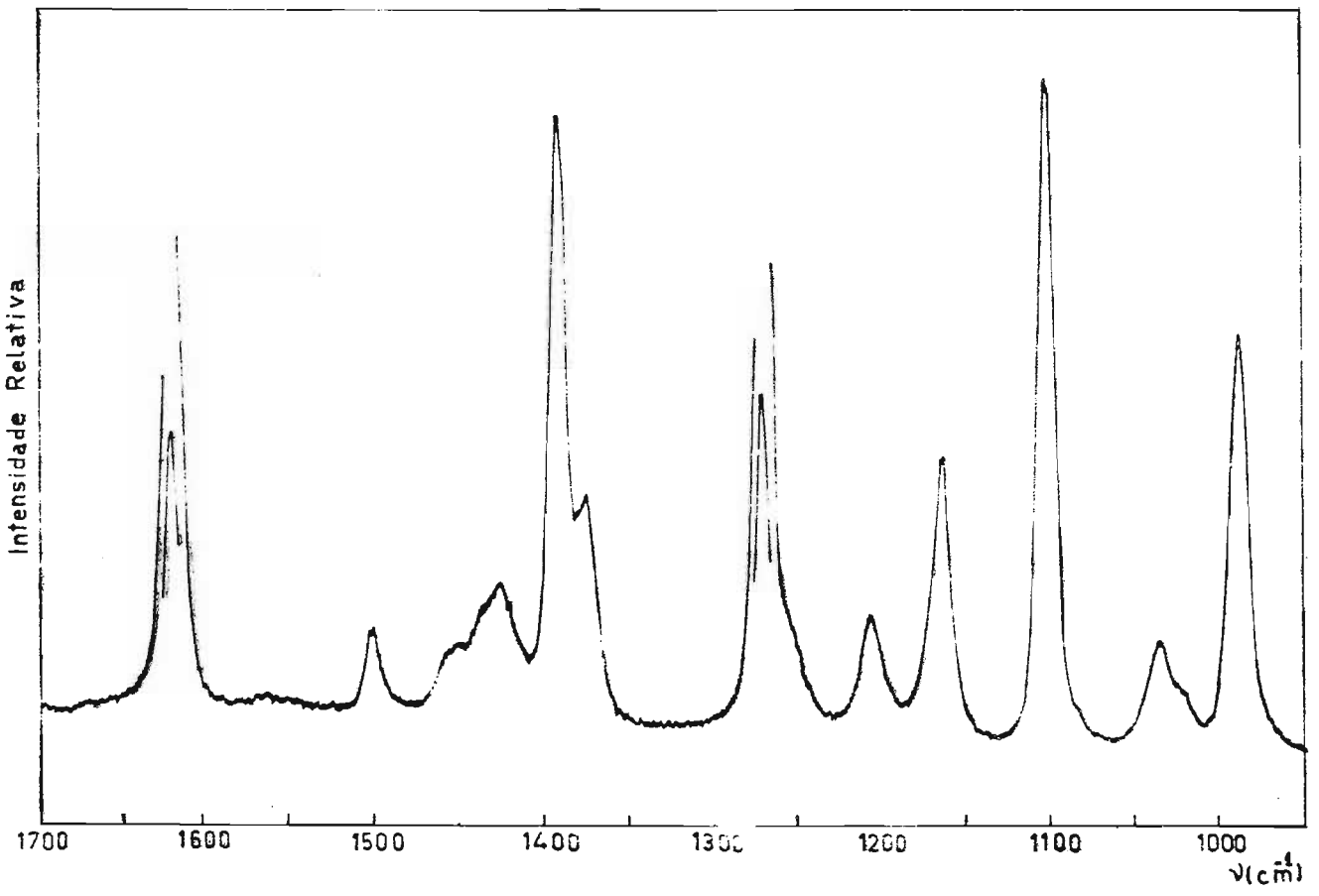


FIGURA 10 - Espectro Raman do composto 2,6-LNO, na região de 1650 - 950 cm^{-1}.

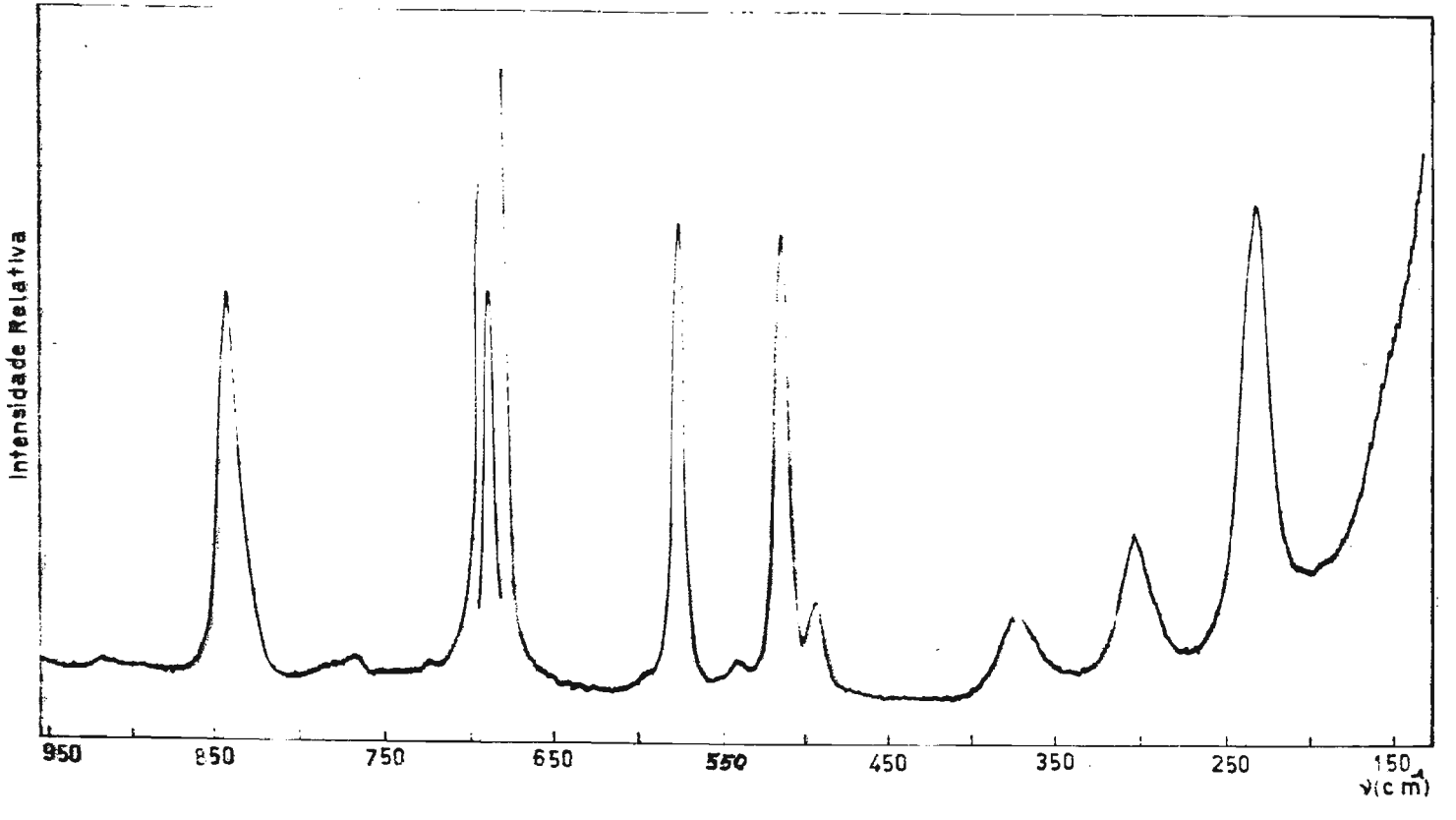


FIGURA 11 - Espectro Raman do composto 2,6-LNO na região de 950 - 150 cm^{-1}.

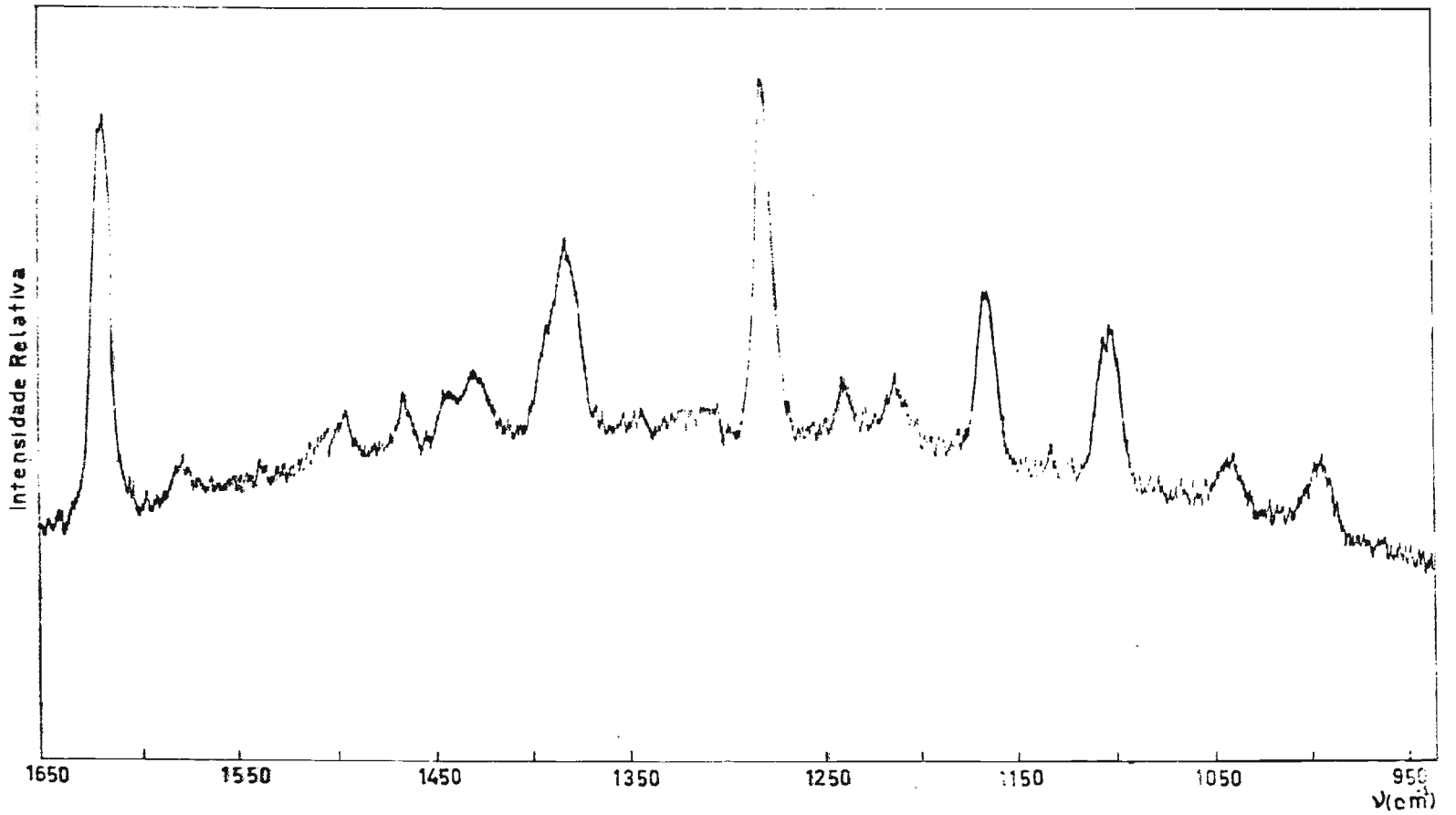


FIGURA 12 - Espectro Raman do composto $NdCl_3.3(2,6\text{-LNO})$, na região de 1650 - 950 cm^{-1}.

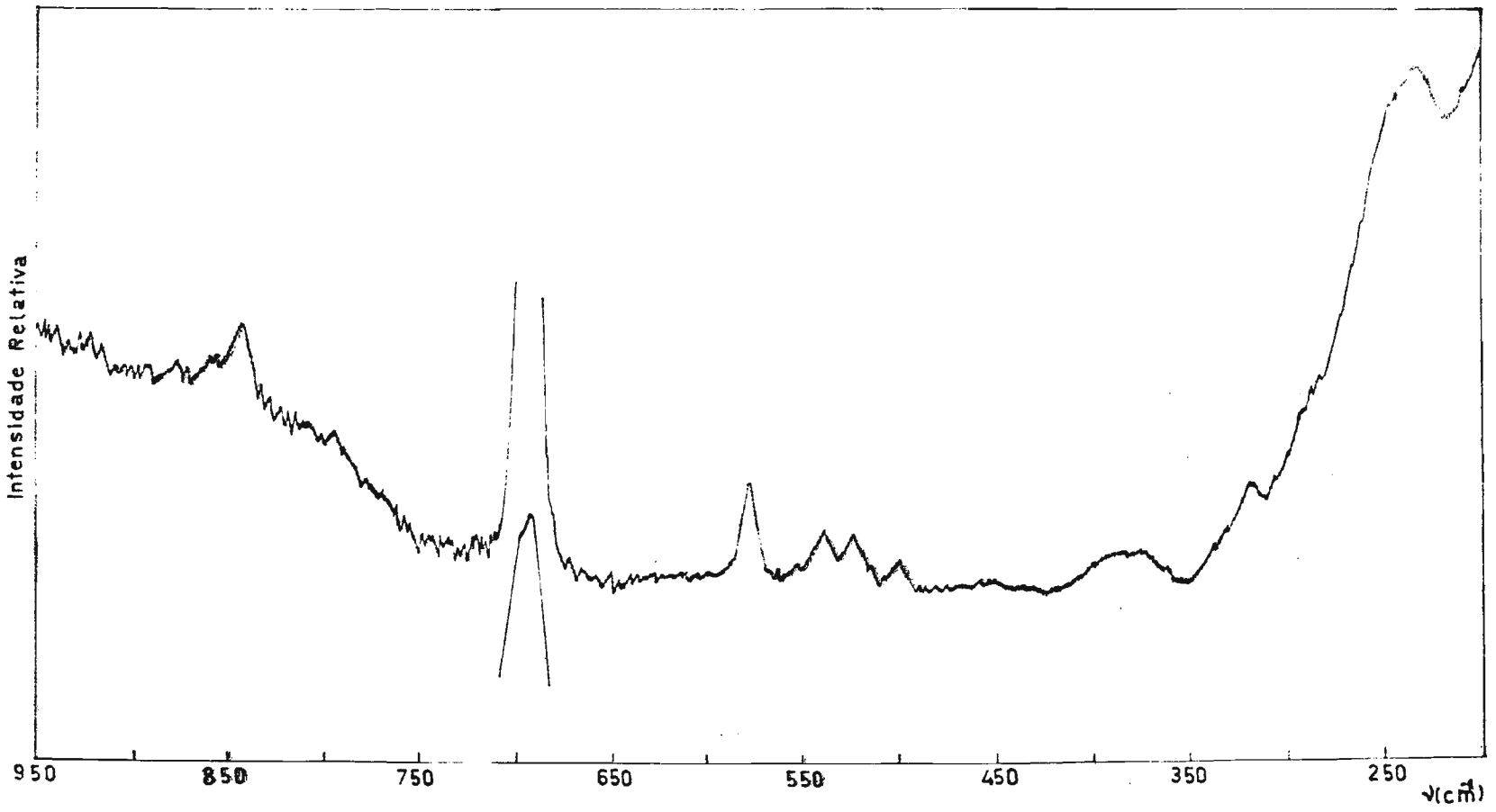


FIGURA 13 - Espectro Raman do composto $NdCl_3.3(2,6\text{-LNO})$, na região de 950 - 200 cm^{-1}.

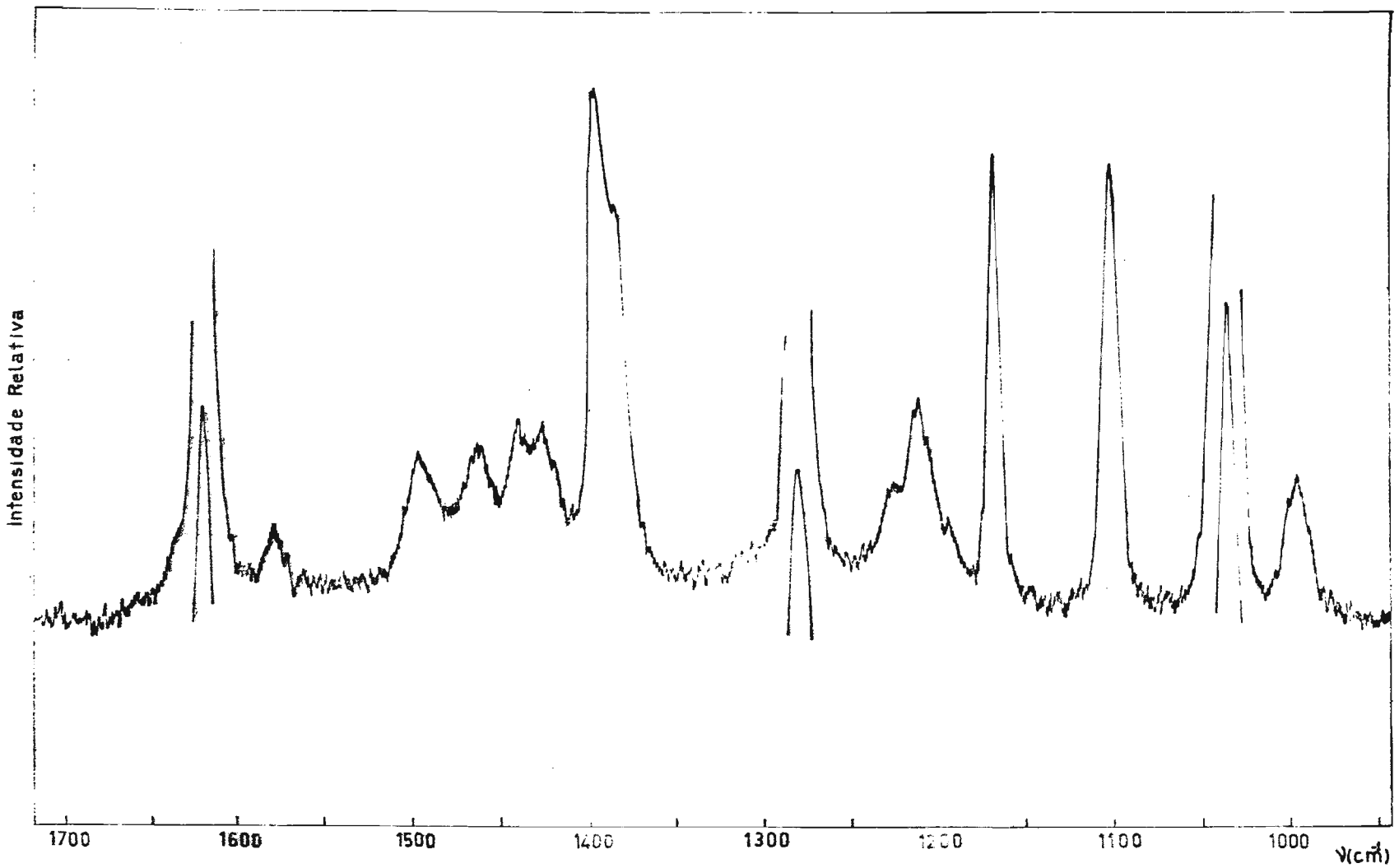


FIGURA 14 - Espectro Raman do composto $Nd(NO_3)_3.4(2,6\text{-}LNO)$, na região de 1650 - 950 cm^{-1}.

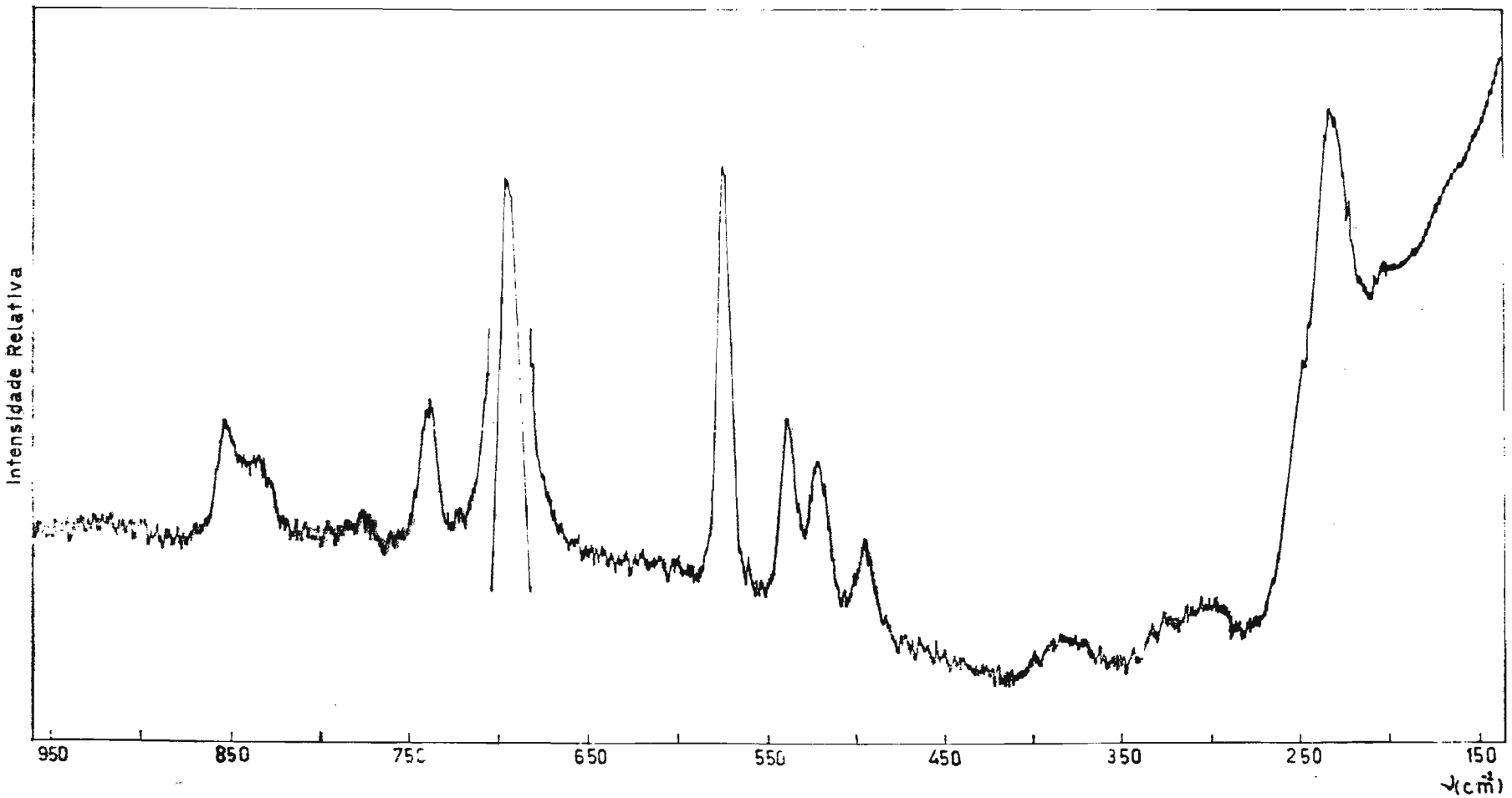


FIGURA 15 - Espectro Raman do composto $Nd(NO_3)_3.4(2,6\text{-}LNO)$, na região de 950 - 150 cm^{-1}.

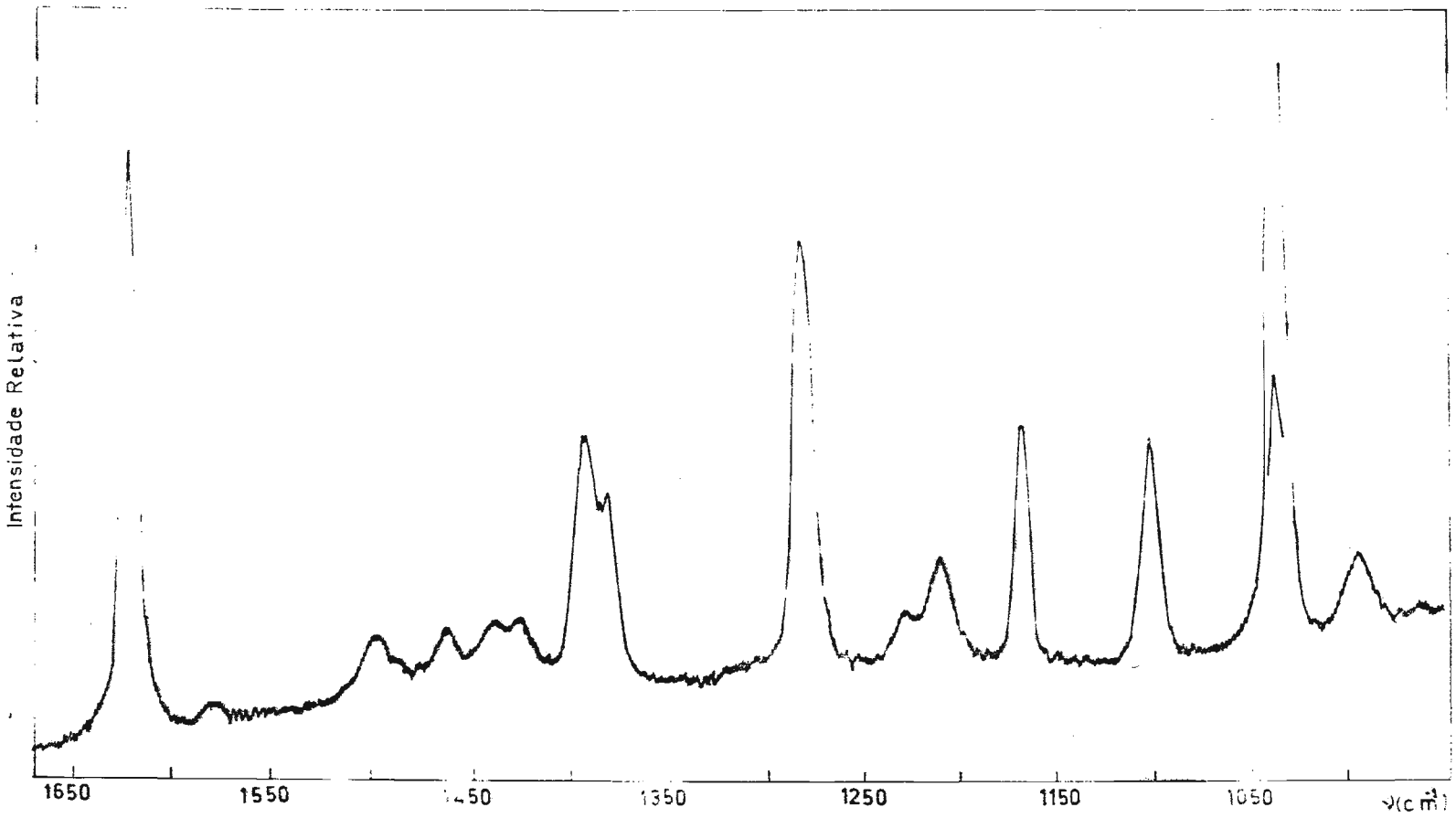


FIGURA 16 - Espectro Raman do composto $Gd(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$, na região de 1650 - 950 cm^{-1}.

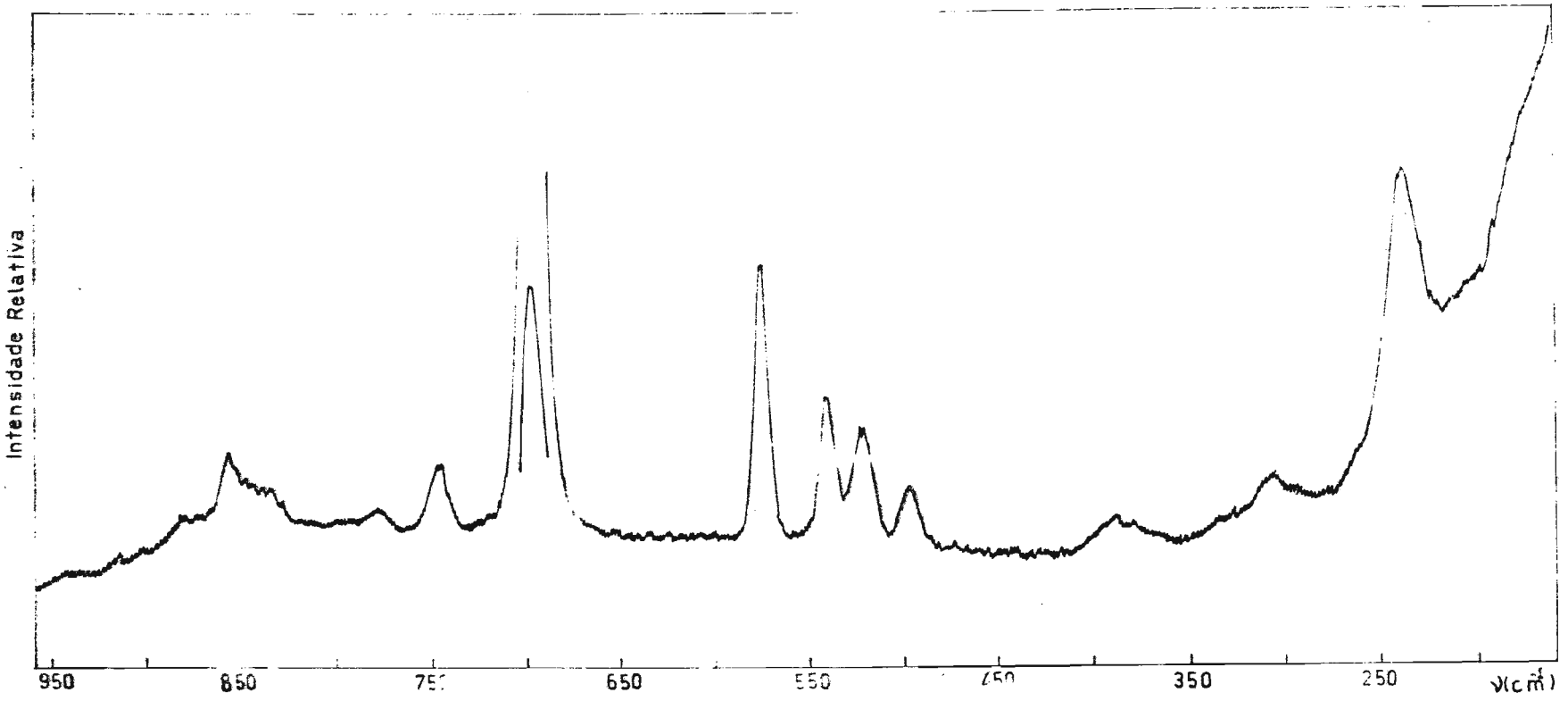


FIGURA 17 - Espectro Raman do composto $Gd(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$, na região de 950 - 150 cm^{-1}.

vel identificar as bandas ν_2 e ν_4, por comparação com o espectro Raman do composto: $NdCl_3.3(2,6\text{-LNO})$.

Nota-se a seguinte relação entre as intensidades das três frequências Raman, mais altas, atribuídas ao estiramento N-O (N-O do grupo nitrato): ν_4 = fraca, ν_1 = não observavel e ν_2 = muito forte. Esta sequência não nos permite decidir a respeito da coordenação uma vez que não há coincidência com o critério proposto (sec. 1.2.4, Tabela V).

Podemos, também observar a existência de deslocamentos de várias bandas da 2,6-LNO, bem como alterações na intensidade relativa de algunas bandas tanto no espectro Raman da $NdCl_3.3(2,6\text{-LNO})$, bem como nos espectros Raman dos compostos de adição contendo nitrato de Nd, Gd e Er e a 2,6-LNO, como pode ser observado na Tabela XI. Considerações a cerca destas mudanças nas frequências seriam meras especulações, visto que nos faltam dados a cerca de atribuição de todas as frequências da 2,6-LNO.

3.2.2 - Medidas dos intervalos de fusão

Com exceção dos compostos de adição contendo o ânion cloreto, que não fundem até 300°C, todos os outros compostos de adição aqui relatados fundem quando aquecidos cuidadosamente.

A Tabela XII apresenta os intervalos de fusão observados nos compostos de adição contendo os ânions nitrato e perclorato.

No caso dos compostos de adição contendo o ânion perclorato observamos que o composto de La, apresenta intervalo de fusão de cerca de 10°C interior aos outros compostos de adição, o que seria de se esperar uma vez que há uma certa tendência de se aumentar o ponto de fusão à medida que se percorre a série lantanídica em ordem crescente de pesos atômicos.

No caso dos compostos de adição contendo o ânion nitrato, observamos que os compostos de adição de Ho, Er e Y apresentam intervalos de fusão bem inferiores aos dos outros compostos. Isto vem, provavelmente indicar a existência de mais de uma série de compostos isomorfos entre os compostos de adição contendo o ânion nitrato, como veremos pelos dados de raios-X.

3.2.3 - Diagramas de Difração de Raios-X

Os compostos de adição preparados são sólidos cristalinos permitindo portanto a observação do fenômeno de difração de raios-X.

Os diagramas encontrados nas Tabelas XIII a XIX foram obtidos a partir da avaliação das posições das linhas observadas nos difratogramas de raios-X, pelo método do pó.

TABELA XII

Intervalos de fusão observados nos compostos de fórmula geral: $Ln(NO_3)_3 \cdot 4(2,6\text{-LNO})$ e $Ln(ClO_4)_3 \cdot 8(2\text{-}6\text{-LNO})$.

Composto $Ln(NO_3)_3 \cdot 4(2,6\text{-LNO})$	Intervalo de Fusão °C
Y	89-95
La	152-156
Pr	173-178
Nd	165-170
Gd	173-177
Ho	88-94
Er	88-94

Composto $Ln(ClO_4)_3 \cdot 8(2,6\text{-LNO})$	Intervalo de Fusão °C
Y	68-72
La	58-62
Pr	67-73
Nd	67-73
Gd	68-73
Ho	68-72
Er	69-73

TABELA XIII

Diagrama de Raios-X do composto de fórmula geral:

$La(NO_3)_3 \cdot 4(2,6\text{-LNO})$

$La(NO_3)_3 \cdot 4(2,6\text{-LNO})$	
I/I_o	d(Å)
6,5	8,84
0,7	8,42
10	8,04
0,9	7,14
3,0	6,71
4,5	5,59
1,0	4,19
0,7	4,08
0,9	3,72

TABELA XIV

Diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral:

$Ln(NO_3)_3 \cdot 4(2,6\text{-}LNO)$

Er		Ho		Y	
I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)
10	10,8	9,5	11,1	10	10,9
1,8	8,34	1,2	8,67	0,9	8,42
5,4	7,63	7,5	7,90	6,5	7,76
-	-	3,0	6,76	1,5	6,71
3,0	6,61	-	-	2,8	6,61
2,3	6,51	2,5	6,51	-	-
6,0	5,61	10	5,75	5,5	5,68
3,8	5,15	7,0	5,23	3,5	5,22
0,5	4,48	2,0	4,48	0,2	4,53
0,8	4,40	0,6	4,39	1,0	4,43
0,6	4,27	0,6	4,35	0,4	4,27
4,6	4,08	7,5	4,15	4,5	4,10
3,8	3,97	7,0	4,04	3,9	4,00
0,6	3,80	1,2	3,87	0,9	3,82
1,2	3,59	0,6	3,62	0,5	3,49
0,3	3,23	0,6	3,25	0,4	3,25
1,5	3,20	2,0	3,23	1,5	3,21
0,8	3,19	-	-	1,0	3,20
0,3	3,14	2,5	3,14	0,1	3,16
1,2	3,12	-	-	2,2	3,12
0,5	2,92	0,6	2,95	0,3	2,92
1,2	2,81	1,2	2,84	0,9	2,81

TABELA XV

Diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral:

$Ln(NO_3)_3.4(2,6\text{-}LNO)$

Nd		Gd		Pr	
I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)
0,7	10,3	1,5	10,3	-	-
-	-	1,0	9,21	0,8	9,21
10	8,85	7,5	8,93	1,0	8,84
-	-	2,0	8,50	4,5	8,50
4,0	8,34	-	-	5,5	8,84
4,0	7,97	4,0	8,12	1,5	7,83
3,5	7,14	0,5	7,31	0,7	7,25
8,5	6,71	2,0	6,66	10	6,76
0,7	6,51	3,0	6,61	-	-
1,5	6,32	2,0	6,32	-	-
-	-	2,5	6,11	-	-
5,5	5,59	2,5	5,40	4,5	5,64
-	-	1,0	5,04	1,5	5,07
2,0	4,72	2,0	4,69	1,5	4,77
4,0	4,44	10	4,53	0,7	4,48
-	-	2,0	4,35	-	-
3,5	4,15	1,5	4,19	2,5	4,15
2,5	4,06	-	-	1,5	4,11
3,5	3,71	2,0	3,82	2,5	3,87
-	-	4,5	3,52	-	-
2,5	3,35	2,0	3,35	1,5	3,42
3,5	3,25	1,5	3,31	-	-
3,5	3,23	-	-	-	-
2,5	3,15	1,5	3,14	2,5	3,02

TABELA XVI

Diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral:

$LnCl_3 . 3(2,6-LNO)$

Y		Gd		Ho		Er	
I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)
-	-	1,0	10,5	-	-	-	-
0,9	9,41	0,5	9,41	1,0	9,41	0,8	9,51
2,7	8,67	1,0	8,67	2,8	8,67	4,0	8,84
10	8,27	10	8,27	10	8,27	10	8,34
-	-	1,0	7,38	-	-	-	-
5,5	7,14	3,0	7,25	9,0	7,20	9,0	7,25
-	-	-	-	4,5	5,57	-	-
3,5	5,47	2,0	5,47	2,5	5,54	4,0	5,54
1,5	5,28	0,9	5,28	2,2	5,28	1,5	5,28
-	-	0,8	5,25	-	-	-	-
-	-	0,9	5,22	-	-	-	-
0,7	4,62	1,0	4,62	2,8	4,62	1,5	4,62
0,9	4,48	1,0	4,48	1,5	4,53	2,0	4,48
-	-	-	-	1,1	4,31	-	-
1,1	3,68	1,0	3,68	1,1	3,69	1,3	3,68
0,7	3,59	0,5	3,57	1,1	3,60	0,8	3,62
-	-	0,7	3,31	-	-	1,2	3,31
0,5	3,29	0,7	3,30	1,5	3,29	1,5	3,29
0,7	3,25	1,0	3,27	2,5	3,27	-	-
0,7	3,24	-	-	1,5	3,17	-	-

TABELA XVII

Diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral:

$LnCl_3.3(2,6\text{-}LNO)$

Pr		Nd		La	
I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)
3,3	9,02	-	-	10	9,21
3,0	8,93	5,0	8,93	-	-
6,0	8,84	4,0	8,67	8,0	8,84
-	-	-	-	2,5	8,34
5,0	8,05	5,0	8,04	0,8	8,04
10	7,90	10	7,90	0,8	7,90
0,8	7,50	1,4	7,50	6,0	7,63
-	-	0,7	6,32	0,5	6,37
0,8	6,28	0,7	6,28	-	-
-	-	0,7	6,11	0,3	6,11
1,5	6,02	1,4	6,07	4,0	5,91
-	-	-	-	1,3	5,59
0,7	5,10	0,7	5,12	0,7	5,15
2,5	4,93	-	-	-	-
1,5	4,85	0,7	4,87	-	-
1,3	4,82	0,7	4,82	0,5	4,80
0,8	4,77	0,7	4,77	0,3	4,74
2,5	4,44	1,1	4,44	0,8	4,55
0,8	4,37	1,4	4,42	3,0	4,40
0,8	4,27	1,4	4,23	0,8	4,19
0,7	4,19	0,6	4,15	0,8	4,17
1,2	4,00	0,7	4,00	0,8	4,00
2,5	3,90	0,7	3,99	0,5	3,99
2,2	3,89	2,0	3,89	3,0	3,83

TABELA XVIII

Diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral:

$Ln(ClO_4)_3 \cdot 8(2,6\text{-LNO})$

Y		Pr		Gd		Ho		Er	
I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)
4,5	12,0	-	-	4,0	12,0	-	-	5,5	12,0
-	-	-	-	3,0	11,8	-	-	-	-
-	-	-	-	6,0	11,6	-	-	-	-
2,0	11,0	1,5	11,0	7,5	11,0	2,5	11,0	3,0	11,2
7,5	10,9	4,0	10,8	10	10,8	1,0	10,7	9,0	10,9
-	-	3,5	7,76	-	-	-	-	-	-
1,0	7,76	2,5	7,63	-	-	-	-	0,9	7,50
4,5	6,76	5,5	6,97	6,0	6,71	-		4,5	6,76
6,5	6,51	-	-	5,0	6,61	1,0	6,66	7,5	6,51
2,0	6,32	0,6	6,28	5,0	6,42	1,0	6,24	1,0	6,32
3,0	5,61	1,5	5,61	-	-	-	-	-	-
10	5,59	-	-	9,0	5,47	1,0	5,54	10	5,59
2,0	5,37	10	5,31	4,0	5,34	-	-	3,0	5,37
3,0	5,28	-	-	1,0	5,28	10	5,28	2,0	5,28
4,5	5,10	2,0	5,15	4,0	5,07	5,0	5,12	4,5	5,10
3,0	4,62	2,5	4,72	2,5	4,62	2,5	4,82	2,0	4,62
-	-	1,5	4,44	2,5	4,58	4,0	4,42	-	-
-	-	2,0	4,11	-	-	1,0	4,11	-	-
-	-	2,0	4,00	-	-	1,0	3,93	-	-
2,0	3,83	2,5	3,83	-	-	-	-	-	-
-	-	4,5	3,80	4,0	3,74	1,0	3,78	1,0	3,78
2,0	3,71	0,8	3,71	2,5	3,72	7,5	3,68	3,0	3,71
4,5	3,68	2,5	3,60	5,0	3,65	1,0	3,58	3,0	3,68
1,0	3,51	1,0	3,49	2,5	3,42	1,0	3,49	1,0	3,53
2,0	3,45	2,5	3,40	2,5	3,40	-	-	1,0	3,45
2,0	3,28	1,8	3,28	1,0	3,28	2,5	3,33	1,0	3,28
1,0	3,21	5,0	3,21	1,0	3,25	-	-	1,0	3,25

TABELA XIX

Diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral:

$Ln(ClO_4)_3.8(2,6\text{-}LNO)$

La		Nd	
I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)
1,0	24,5	0,9	24,5
-	-	1,8	23,4
1,0	18,4	-	-
-	-	1,8	17,7
2,5	13,6	-	-
5,5	11,8	8,0	11,8
6,0	10,9	10	10,8
3,0	10,5	3,5	10,5
1,5	9,51	-	-
2,5	8,93	2,5	8,93
2,5	8,67	2,5	8,67
4,5	7,50	1,8	7,50
4,0	7,38	1,8	7,38
3,5	7,20	2,5	7,31
1,5	7,02	1,8	7,02
-	-	2,5	6,71
-	-	2,5	6,56
2,0	6,51	3,5	6,51
6,5	5,91	6,5	5,91
10	5,75	2,5	5,72
0,5	5,61	4,5	5,61

continua

Continuação da Tabela XIX

La		Nd	
I/I_o	d(Å)	I/I_o	d(Å)
2,0	5,47	4,5	5,47
-	-	3,5	5,44
1,0	5,34	3,5	5,34
2,0	5,10	4,5	5,10
3,0	5,04	5,5	5,07
1,5	4,62	1,8	4,60
2,0	4,51	1,8	4,51
-	-	2,5	4,48
3,0	4,40	1,8	4,40
3,0	4,37	1,8	4,35
1,5	4,31	-	-
2,0	3,89	1,8	3,89
2,0	3,85	-	-
3,0	3,83	-	-
1,0	3,77	1,8	3,77
2,5	3,71	-	-
2,0	3,68	3,5	3,68
1,5	3,63	4,5	3,66
1,0	3,62	1,8	3,60

As Tabelas contêm as intensidades relativas dessas linhas, atribuíndo-se, sempre à linha mais intensa de cada difratograma o valor numérico dez.

Comparando-se os valores das distâncias interplanares (d) e das respectivas intensidades relativas das linhas (I/I_o) foi possível distinguir isomorfismo entre os vários compostos aqui relatados.

De acordo com os dados três séries diferentes foram obtidas para os compostos: $Ln(NO_3)_3 \cdot 4(2,6\text{-LNO})$:

(a) para o composto de La;

(b) para os compostos de Nd, Gd e Pr, que são isomorfos;

(c) para os compostos de Ho, Er e Y, que também são isomorfos.

Para os compostos: $Ln(ClO_4)_3 \cdot 8(2,6\text{-LNO})$, foram observadas duas séries de substâncias isomorfas; a primeira série contém os compostos de La e Nd, e a segunda série os compostos de Pr, Gd, Ho, Er e Y.

Duas séries isomórfas, também foram observadas para os compostos: $LnCl_3 \cdot 3(2,6\text{-LNO})$, a primeira série contém os compostos de La, Nd e Pr, e a segunda série contém os compostos de Gd, Er, Ho e Y.

3.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS EM SOLUÇÃO

3.3.1 - Medidas de condutividade eletrolítica

A escolha de um solvente adequado às determinações de condutividade de complexos metálicos leva em consideração os dados relativos a constante dielétrica, a viscosidade, a condutividade específica,a facilidade de purificação e a capacidade doadora dos íons metálicos. Em termos quantitativos solventes de constante dielétrica elevada, caracter polar acentuado e baixa viscosidade são preferidos nas medidas de condutividade eletrólitica.Com tais características o nitrometano, a acetonitrila e o metanol são particularmente úteis, como pode ser visto na Tabela XX.

Em situações nas quais seja necessário a manutenção do ambiente em torno do íon central a escolha do solvente deve recair em espécies de fraca capacidade doadora, de modo a não interagir com o complexo originalmente formado. Tem-se enfatizado que o nitrometano e a acetonitrila são solventes de fraca capacidade doadora, sendo o primeiro um agente coordenante bem mais fraco que o último[93].

Geary[93] realizou compilação de dados sobre o uso de medidas de condutividade em solventes orgânicos na caracterização de compostos de coordenação e apresentou resultados e discussão em amplo e interessante estudo de revisão. Nesse trabalho são sugeridos intervalos

TABELA XX

Algumas constantes físicas importantes em medidas de condutividade eletrolítica[98]

	Constante dielétrica[b]	Viscosidade $g^{-1}.seg^{-1}$	Condutividade específica $mho.cm^{-1}$
Nitrometano	35,9	0,595[a]	$6,56 \times 10^{-7}$
Nitrobenzeno	34,8	1,634[a]	$9,1 \times 10^{-7}$
Metanol	32,6	0,54[b]	$1,5 \times 10^{-9}$
Acetonitrila	36,2	0,325[a]	$5,9 \times 10^{-8}$

a = a 30°C

b = a 25°C

aceitáveis para eletrólitos-tipos em vários solventes. Assim, para os solventes aqui considerados, os intervalos estão indicados na Tabela XXI.

Os compostos contendo os ânions nitrato e perclorato são solúveis em nitrometano, acetonitrila e metanol. Por esse motivo foi possível realizar medidas de condutividade eletrolítica nesses solventes. Para os compostos contendo o ânion cloreto, como os mesmos são apenas solúveis em metanol, foi possível realizar medidas de condutividade eletrolítica somente neste solvente.

Na Tabela XXII são encontrados os valores numéricos da condutância molar (Λ_m) para as diversas espécies, calculadas com base nos dados obtidos nas medidas de condutividade eletrolítica de soluções em concentrações da ordem de meio a uma unidade milimolar (c, mM).

Os dados de condutância (Tabela XXII) indicaram que os nitratos comportam-se como não eletrólitos em nitrometano e acetonitrila e como eletrólito 1:1 em metanol. Estes dados nos permitem concluir que em nitrometano e acetonitrila os íons nitratos ainda se encontram coordenados, enquanto que em metanol espera-se ter ocorrido dissociação e/ou solvolise, que são características deste solvente[93].

É interessante notar que os percloratos comportam-se como eletrólitos 1:3 em nitrometano e acetonitrila, mas em metanol, provavelmente devido a existência

TABELA XXI

Intervalos sugeridos para os valores de condutância molar (Λ_m) dos diferentes eletrólitos-tipos, em concentração da ordem de 1 mM

Solvente	Tipo de eletrólito	Intervalos de Λ_m ($mho.cm^2.mol^{-1}$)
Nitrometano	Não-eletrólitos	Abaixo de 75
	Eletrólitos 1:1	75-95
	Eletrólitos 1:2	150-180
	Eletrólitos 1:3	220-260
	Eletrólitos 1:4	290-330
Nitrobenzeno	Não-eletrólitos	Abaixo de 20
	Eletrólitos 1:1	20-30
	Eletrólitos 1:2	50-60
	Eletrólitos 1:3	70-82
	Eletrólitos 1:4	90-100
Acetonitrila	Não-eletrólitos	Abaixo de 120
	Eletrólitos 1:1	120-160
	Eletrólitos 1:2	220-300
	Eletrólitos 1:3	340-420
Metanol	Não-eletrólitos	Abaixo de 80
	Eletrólitos 1:1	80-115
	Eletrólitos 1:2	160-220
	Eletrólitos 1:3	290-350 ?

TABELA XXII

Dados de condutância eletrolítica em nitrometano, acetonitrila e metanol

Composto	Nitrometano C(m)	Λ_m *	Acetonitrila C(mM)	Λ_m *	Metanol C(mM)	Λ_m *
$Y(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	0,729	19,9	0,719	13,5	1,03	85,4
$La(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	0,907	12,1	1,02	22,8	0,866	86,2
$Pr(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	0,810	12,8	0,795	16,0	0,761	86,4
$Nd(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	1,03	10,6	1,02	13,3	1,02	76,1
$Gd(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	1,01	15,0	0,954	8,06	1,01	79,2
$Ho(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	0,841	22,8	0,751	12,5	0,789	79,2
$Er(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$	0,988	25,7	0,979	7,45	1,00	80,3
$Y(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1,17	219	0,936	347	0,914	216
$La(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	0,945	224	0,937	373	1,14	198
$Pr(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	0,531	241	0,461	370	0,430	224
$Nd(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1,12	252	1,03	352	0,899	215
$Gd(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	1,00	252	0,944	389	1,02	187
$Ho(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	0,601	238	0,423	384	0,703	229
$Er(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$	0,941	226	0,990	337	0,921	220
$YCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	-	-	-	-	0,918	106
$LaCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	-	-	-	-	0,850	83,7
$PrCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	-	-	-	-	0,662	105
$NdCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	-	-	-	-	0,845	103
$GdCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	-	-	-	-	1,01	113
$HoCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	-	-	-	-	0,684	104
$ErCl_3.3(2,6\text{-LNO})$	-	-	-	-	1,02	93,5

* $(mho.cm^2.mol^{-1})$

de pares iônicos, comportam-se como eletrólitos 1:2. Os dados para os cloretos em metanol estão de acordo com aqueles para eletrólitos 1:1.

O mesmo comportamento já tinha sido encontrado para compostos de adição entre cloretos dos lantanídeos com a quinolina-N-óxido[47] e com a pirazina-N-óxido[56], que em metanol fornecem eletrólitos 1:1.

Comportamento de eletrólitos 1:3 em nitrometano foi observado em compostos de adição entre percloratos de lantanídeos e vários aminóxidos: 2,2'-bipiridina-1,1'-dióxido [44,45], pirazina-N-óxido[54] e piridina-N-óxido [42].

3.4 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA DE ALGUNS ÍONS LANTANÍDEOS (III) NA REGIÃO DO VISÍVEL

É um fato conhecido que as colorações características dos compostos de lantanídeos (III) persistem em solução e não são afetadas intensamente por modificações do ânion (NO_3^-, Cl^-, ClO_4^-) presente ou pela adição de agentes complexantes. Tais colorações dependem dos cátions lantanídeos.

A teoria esclarece que as bandas de absorção, associadas a tais colorações, quase não são alteradas no meio, em virtude da proteção ou blindagem efetiva, exercida pelos elétrons distribuídos nos orbitais 5s e 5p sobre os elétrons 4f.

Tem sido de importância fundamental medir as quantidades de luz, de diferentes comprimentos de onda, absorvidas pelas espécies. As intensidades das bandas de absorção são discutidas e descritas em termos de absortividade molar. Tem-se observado que quase todos os lantanídeos tripositivos absorvem em posições definidas no intervalo de 2000 a 10000 cm^{-1}. Os íons lantanídeos coloridos absorvem na região do visível e ocasionalmente, na região do ultravioleta.

Os espectros de absorção de cada íon lantanídeo(III) |exceto Ce(III) e Yb(III)| apresentam várias bandas agudas e definidas. Estas bandas são ainda mais agudas e definidas para os compostos quando sólidos do que em solução, apesar de não intensas, as mesmas apresentam picos que permitem medidas em unidades ou frações de ângstron. As bandas de absorção dos lantanídeos (III) tornam-se ainda mais agudas quando se diminue a temperatura ou se adiciona agentes complexantes fortes. Observa-se, no entanto, que tanto o sólido como a solução ou ainda, a introdução de agentes complexantes não alteram o aspecto geral do espectro de tais íons, ou afetam muito ligeiramente os comprimentos de onda dessas bandas de absorção[94-98].

Outra característica importante, que resulta do estudo de espectros eletrônicos é a intensificação de certas bandas de alguns íons lantanídeos(III) (geralmente, o Nd, o Er e o Ho), originando um aumento da or

dem de 10 a 100 vezes, dependendo do ligante[95,97,98]. Os primeiros estudos teóricos a respeito destas modificações foram desenvolvidas por Jørgensen e Judd[99], que denominaram tais bandas de "hipersensitivas", sendo que os cálculos teóricos das intensificações espectrais foram propostos, em 1962 por Judd[100] e Ofelt[101], independentemente. A partir daí estas bandas "hipersensitivas" tem merecido atenção de alguns pesquisadores[97,98], que tentam explicar os fatores associados a tais intensificações a partir de trabalhos téoricos e experimentais. Após um exame detalhado de vários mecanismos, Jørgensen e Judd[99], concluíram que a origem desta hipersensitividade seria a heterogeneidade do dielétrico, este mecanismo supõe que existe uma distribuição assimétrica dos dipolos induzidos pelo campo eletromagnético no ambiente ao redor do íon lantanídeo. A hipersensitividade atribuída principalmente a uma simples variação da simetria pontual, resultante da ausência de centro de inversão no complexo, foi proposta por Judd[102]. Por sua vez, Henrie e Choppin[103] concluíram que o fenômeno da hipersensitividade poderia ser explicado pela inclusão de covalência na estrutura de um mecanismo vibrônico. Contudo, esta teoria tem sua limitação, fundamentada no fato de que não se conhece a natureza exata das espécies complexas que dão origem às bandas intensificadas.

A Tabela XXIII, apresenta as transições hipersensitivas conhecidas, de acordo com os dados da ref. 97.

TABELA XXIII

Transições hipersensitivas nos lantanídeos [97]

Ln^{3+}	Transições	λ, nm
Nd	$^4I_{9/2} \longrightarrow {}^4G_{5/2}$	578,0
	$\longrightarrow {}^4G_{7/2}$	520,8
Sm	$^6H_{5/2} \longrightarrow {}^6F_{1/2}$	1612,9
Eu	$^7F_o \longrightarrow {}^5D_2$	465,1
Dy	$^6H_{15/2} \longrightarrow {}^6F_{11/2}$	1298,7
Ho	$^5I_8 \longrightarrow {}^3K_6$	450,5
	$\longrightarrow {}^5G_6$	381,7
Er	$^4I_{15/2} \longrightarrow {}^2H_{11/2}$	520,8
	$\longrightarrow {}^4G_{11/2}$	377,4
Tm	$^3H_6 \longrightarrow {}^2F_4$	793,7

As bandas de absorção refletem variações de energias resultantes das transições de elétrons de um nível para outro. As "regras de seleção" determinam quais as transições eletrônicas que produzem absorção e quais as que não produzem. Assim, por exemplo, a regra de Laporte estabelece que são proíbidas todas as transições que envolvam redistribuição de elétrons em um único nível quântico. Deste modo, as bandas mais ou menos estreitas e de baixa intensidade, que são devidas às transições internas dentro da configuração $4f^n$ e que aparecem na região do visível e do infravermelho próximo, são proibidas pela regra de Laporte.

Devido a certos efeitos que aparecem no espectro de absorção de compostos de coordenação de elementos lantanídeos, sugerem que os estudos, que descrevem a influência do campo cristalino sobre estes íons, são insuficientes. Porisso, Jørgensen e Judd [99], descrevem a importância da contribuição covalente, traduzindo-se, por deslocamento global do espectro de absorção, por influência do ligante sobre os elétrons em 4f, sendo o fenomeno conhecido como "efeito nefelauxético".

Nesse trabalho, procuramos observar alterações prováveis e semelhanças esperadas nos espectros de absorção de alguns íons lantanídeos (III), coordenados pela 2,6-lutidina-N-óxido, no estado sólido e em solução em nitrometano, no caso dos compostos de adição contendo o ânion perclorato (único possível de solubilidade da ordem de ~5 mM).

Nas Tabelas XXIV a XXVII encontram-se as bandas de absorção observadas nos espectros eletrônicos, na região do visível, para os compostos de adição de Pr, Nd, Ho e Er, no estado sólido, bem como as absortividades molares (ε_{max}) calculadas para vários comprimentos de onda (λ_{max}) das principais bandas dos espectros dos compostos de fórmula geral: $Ln(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$, onde Ln = Nd, Ho e Er, em solução em nitrometano.

Os espectros de absorção eletrônica, na região do visível, dos compostos de adição aqui descritos, tanto no estado sólido como em solução, encontram-se nas Figuras 18 a 32.

Comparando-se os espectros dos compostos de fórmula geral: $Ln(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$, Ln = Nd, Ho e Er, no estado sólido e em solução em nitrometano, observando que não existem diferenças apreciáveis, evidenciando que não há interação, pelo menos pronunciada, com o solvente (nitrometano) e que a simetria ao redor do íon central é mantida, para todos os compostos acima referidos. Normalmente é observado que em estudos de espectros de compostos no estado sólido, há um maior desdobramento das bandas, devido a efeitos de estado sólido, isto foi também por nós observado quando se compara os espectros dos compostos no estado sólido e em solução em nitrometano (Tabelas XXV, XXVI e XXVII).

TABELA XXIV

Espectros Eletrônicos

$PrCl_3 \cdot 3(2,6\text{-LNO})$*	$Pr(NO_3)_3 \cdot 4(2,6\text{-LNO})$*	$Pr(ClO_4)_3 \cdot 8(2,6\text{-LNO})$*	Atribuição
598,5 w	598,5 m	-	
592,5 w	-	-	
589 w	-	-	$^3H_4 \longrightarrow {}^1D_2$
589 w	-	-	
586 sh	587 w	-	
583 sh	-	-	
490 w	-	-	
486 w	485 m	-	
482 s	-	482,5 w	
478 sh	-	-	$\longrightarrow {}^3F_o$
474 sh	-	-	
470 m	4,2 m	-	
469 sh	-	469 vw	
466,5 m	-	-	$\longrightarrow {}^1F_3$
451,5 m	-	-	
448 sh	447 s	-	
445 s	-	444,5 m	$\longrightarrow {}^3F_2$
442 s	-	-	

* Emulsão em Fluorolube.

TABELA XXV

Espectros Eletrônicos

$Nd(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$*	$NdCl_3.\ 3(2,6\text{-LNO})$*	$Nd(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$ sólido*	Solução** λ (nm)	Solução** ε máx	Atribuição
-	800,5 s	801s	800,5	5,5	$^4I_{9/2} \longrightarrow$
791 m	-	-	-	-	
774,5sh	-	-	-	-	
754 sh	748 sh	749sh	750,5	-	$^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$
-	744,5 s	746s	744,5	6,4	
741,5m	742 s	742,5sh	738,5	5,8	$\longrightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$
-	740 sh	-	-		
-	736 s	736,5s	735	-	
734,5sh	-	734 sh	-	-	
-	731 sh	-	-	-	
-	-	-	600	-	$\longrightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$
595,5sh	595 sh	593 sh	595,5	-	
591 sh	587,5 sh	587 sh	590,5	-	
588 vs	-	-	-	-	
586 vs	585 vs	585 sh	586	-	
583 vs	581 vs	583 vs	584,5	15,7	

Continua

Continuação da Tabela XXV

$Nd(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})^*$	$NdCl_3.\ 3(2,6\text{-LNO})^*$	$Nd(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$ Sólido*	Solução** λ (nm)	Solução** $\varepsilon_{máx}$	Atribuição
580 sh	578 sh	580 sh	579	13,7	$\longrightarrow {}^4G_{5/2}$, ${}^2G_{7/2}$
576 vs	576 sh	574,5s	576,5	13,5	
-	573 vs	-	-	-	
536 sh	535 sh	-	-	-	$\longrightarrow {}^2K_{13/2}$, $({}^2G_{5/2}P)$, ${}^4G_{7/2}$, ${}^2G_{9/2}$
530 sh	-	-	530,5	-	
528 sh	528 sh	528,5sh	-	-	
526 m	526 sh	526 sh	525	5,3	
524 sh	524 m	524 m	-	-	
-	523 sh	-	-	-	
521,5sh	520 sh	-	-	-	
-	516 sh	-	-	-	
513 w	513 w	514 w	513	3,8	
510 sh	511 sh	508 sh	-	-	
	433 sh	-	-	-	$\longrightarrow {}^4P_{1/2}$
431,9sh	431,7sh	432sh	-	-	
430,8sh	431,1sh	431,2sh	-	-	
429,5vw	429,7vw	430vw	430	6,4	
428,7sh	427,7sh	-	-	-	

* Emulsão em Fluorolube ** Solução 5,49 mM em nitrometano

TABELA XXVI

Espectros Eletrônicos

$HoCl_3.3(2,6\text{-LNO})$*	$Ho(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$*	$Ho(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$ Sólido*	Solução** λ (nm)	Solução** $\varepsilon_{máx}$	Atribuição
658 vw	-	655 w	659	-	$^5I_8 \longrightarrow {}^5F_5$
649,5sh	651 sh	-	-	-	
641,5w	645s	644,5m	643	3,7	
551 sh	550,5sh	549,5sh	552	-	$\longrightarrow {}^5S_2, {}^5F_4$
546 sh	-	-	546	-	
543,5m	541,5sh	542,5sh	-	-	
540 m	539 sh	-	-	-	
537 sh	538 s	538,5s	538,5	5,2	
489,5vw	492 sh	489 s	-	-	$\longrightarrow {}^5F_3, {}^5F_2, {}^3K_8$
486 w	486 sh	486 w	486	4,0	
-	485 m	-	-	-	
481 vw	481 w	479 sh	-	-	
474 w	475 sh 474 w	474,5vw	474,5	-	
469,5sh	469 w	468,5w	468	-	
467 w	-	-	-	-	

continua

Continuação da Tabela XXVI

$HoCl_3.3(2,6\text{-LNO})$*	$Ho(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$*	$Ho(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$ Sólido*	Solução** λ (nm)	Solução** ε máx	Atribuição
461 sh	-	-	-	-	$\longrightarrow {}^3K_6({}^5G_6P)$, ${}^5F_1$
460 vs	-	460,5sh	459,5	-	
455 vs	453,5 vs	455,5sh	454,5	-	
		453,5vs			
450 vs	450,5 vs	451,5vs	450	16,2	
449 sh	-	450 sh	-	-	
424,5vw	-	-	-	-	$\longrightarrow {}^5G_5$
420,5m	-	420,5sh	-	-	
417 w	417,5s	417,5s	417,5	11,3	
387 vvw	386 vvw	386,5vvw	-	-	$\longrightarrow {}^3K_7, {}^5G_4$
383 vvw	381,5vvw	382,5vvw	-	-	

* Emulsão em Fluorolube

** Solução 4,95 mM em nitrometano

$\varepsilon_{máx} = l.mol^{-1}.cm^{-1}$

TABELA XXVII

Espectros Eletrônicos

$ErCl_3.3(2,6\text{-LNO})$*	$Er(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$*	$Er(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$ Sólido*	Solução** λ (nm)	Solução** $\varepsilon_{máx}$	Atribuição
665,5 sh	-	664,5sh	-	-	$^4I_{15/2} \longrightarrow {}^4I_{9/2}$
659,5 sh	657 sh	-	655,5	4,2	
653 m	652,5w	653,5w	653	4,7	
-	-	-	-	-	
547,5 vw	550 sh	548,5sh	-	-	$\longrightarrow {}^4S_{3/2}$
-	545,5sh	-	-	-	
542 vw	542 w	543 vw	541,5	4,4	
533,5 sh	-	-	-	-	
532 w	530 sh	530 sh	529,5	-	
526 m	-	-	-	-	$\longrightarrow {}^2H_{11/2}$
525 sh	-	524 m	-	-	
523,5 s	-	523 sh	523,5	10,1	
522 s	521 s	521 s	520,5	10,4	
491,5 sh	-	491 sh	493,5	-	$\longrightarrow {}^4F_{7/2}$
489,5 sh	489 sh	-	490	-	
487,5 w	487,5 m	488 w	488	7,2	

Continua

Continuação da Tabela XXVII

$ErCl_3.3(2,6\text{-}LNO)$*	$Er(NO_3)_3.4(2,6\text{-}LNO)$*	$Er(ClO_4)_3.8(2,6\text{-}LNO)$ Sólido*	Solução** λ (nm)	Solução** $\varepsilon_{máx}$	Atribuição
453 vw	452,5 m	454,5 sh	-	-	$\longrightarrow {}^4F_{5/2}$
450 vw	450 w	450,5 vw	450,5	7,6	
445,5vvw	-	-	-	-	$\longrightarrow {}^4F_{3/2}$
442 vw	442,5 w	443 w	441,5	-	
407 w	408 w	406 vw	-	-	$\longrightarrow {}^2G_{9/2}$
-	405,5sh	-	-	-	
387 sh	-	-	-	-	$\longrightarrow {}^4G_{11/2}$ ${}^2K_{15/2}$
386 m	-	-	-	-	
385,5sh	-	-	-	-	
382,5s	-	-	-	-	
381 sh	-	-	-	-	
379 vs	379 vs	380,5s	-	-	
378,5 vs	378 vs	378,5vs	-	-	
366,5 m	366,5sh	-	-	-	
364,5 m	365 m	365,5m	-	-	
360,5 sh	360,5sh	-	-	-	
-	358 sh	-	-	-	
356,5 w	356,5w	356 w	-	-	

* Emulsao em fluorolube ** Soluçao 5,06 mM em nitrometano

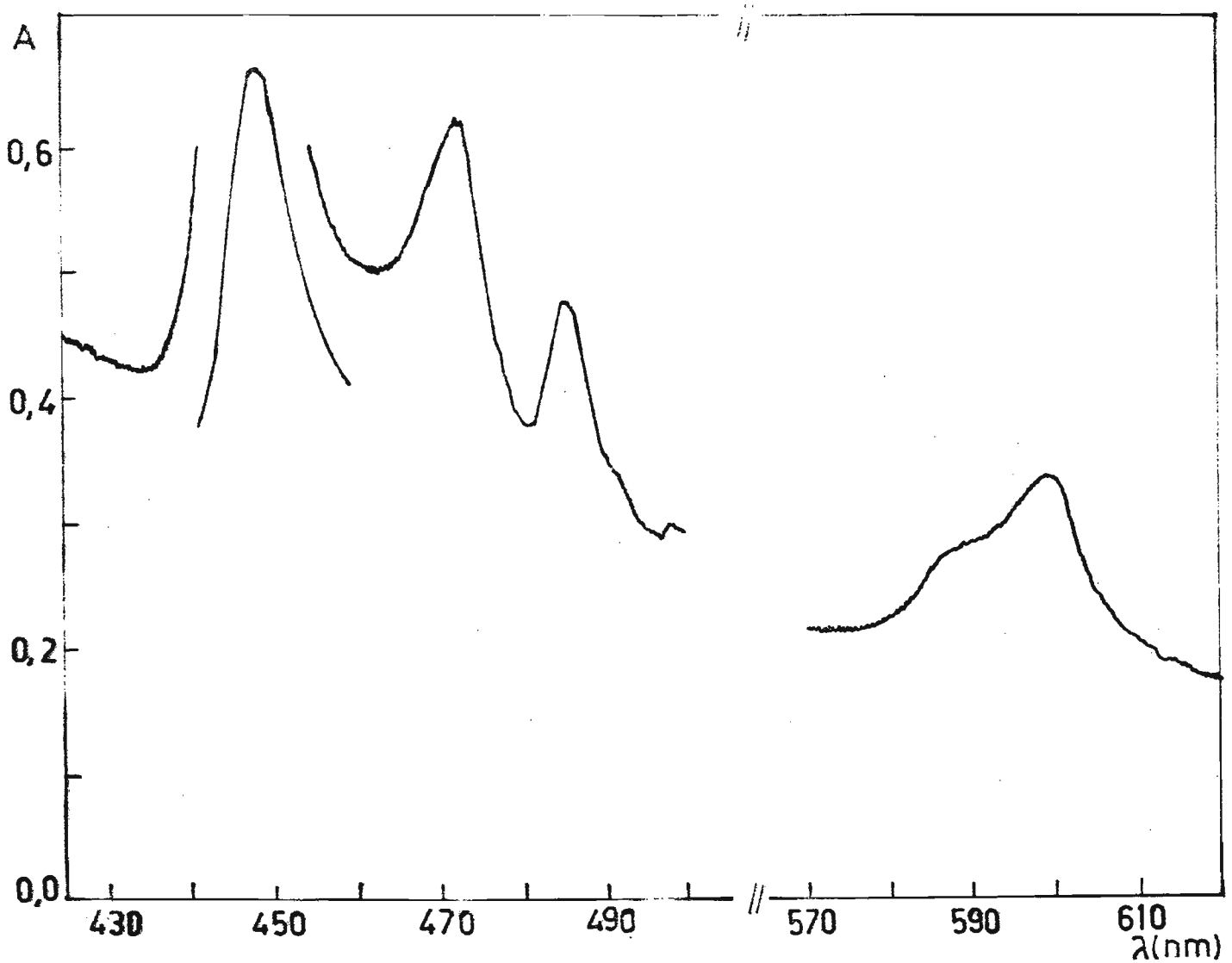


FIGURA 18 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $Pr(NO_3)_3.4(2,6(LNO)$ no estado sólido, emulsão de fluorolube.

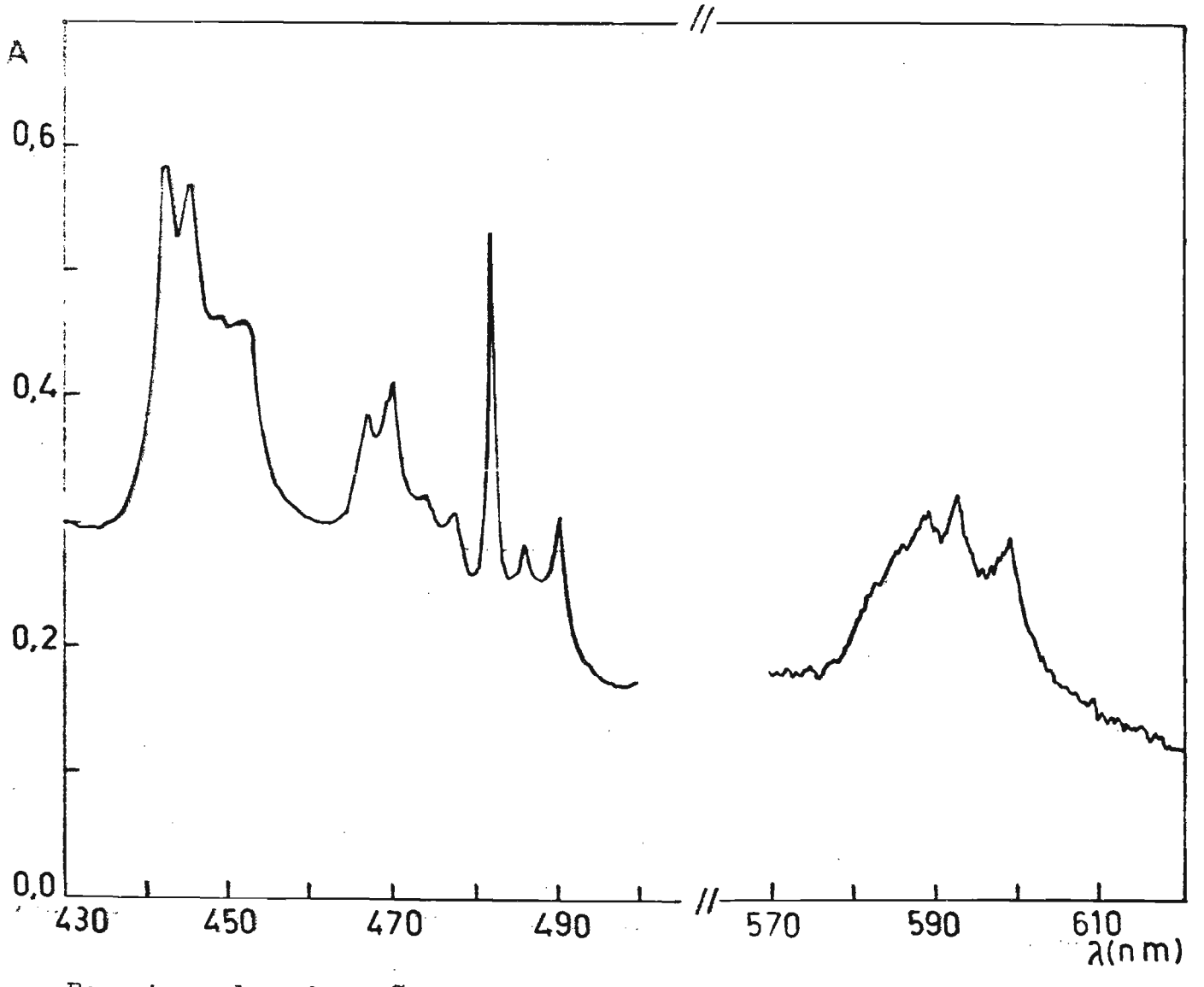


FIGURA 19 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $PrCl_3.3(2,6\text{-LNO})$, no estado sólido, emulsão em fluorolube.

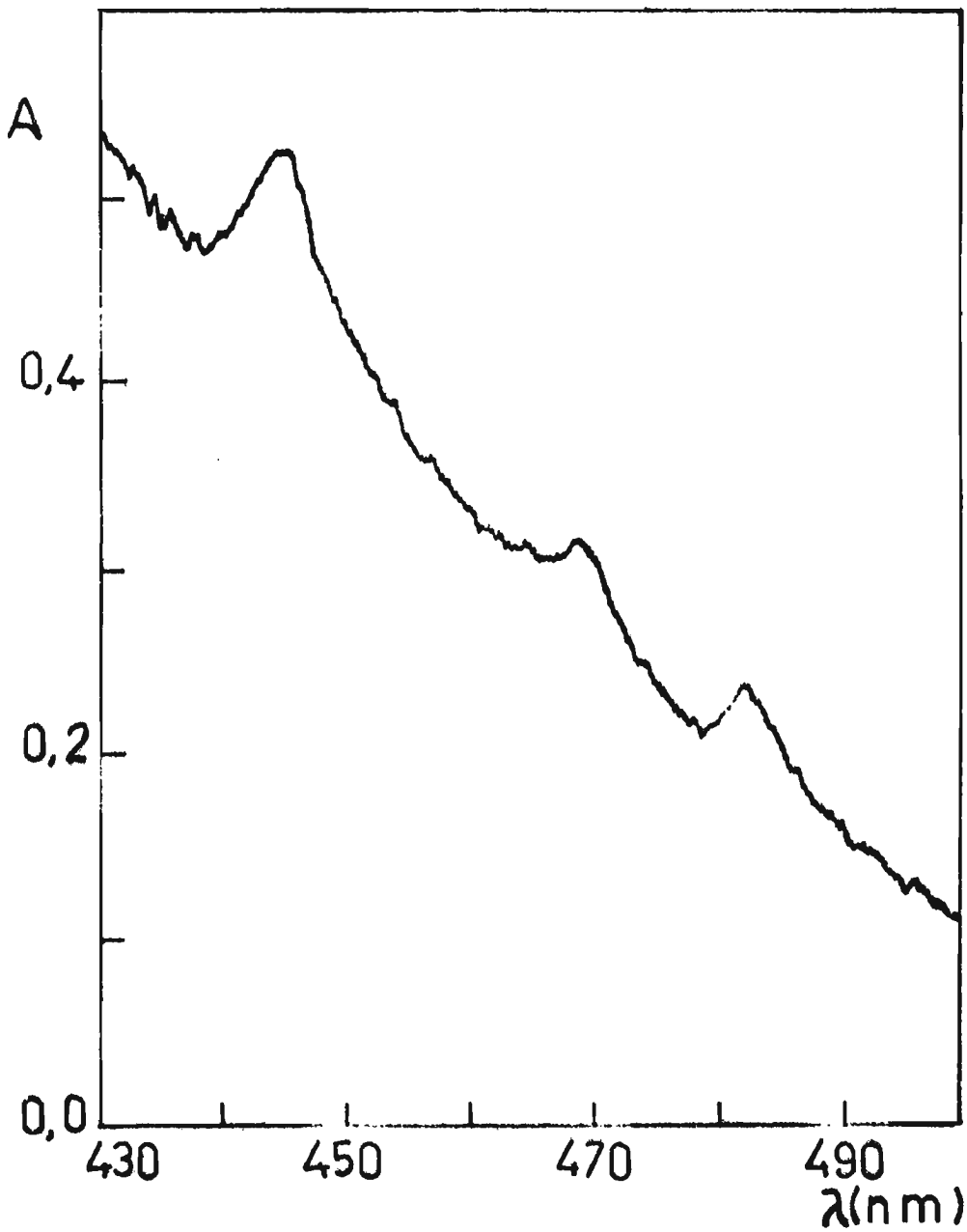


FIGURA 20 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $Pr(ClO_4)_3.8(2,6\text{-}LNO)$, no estado sólido, emulsão em fluorolube.

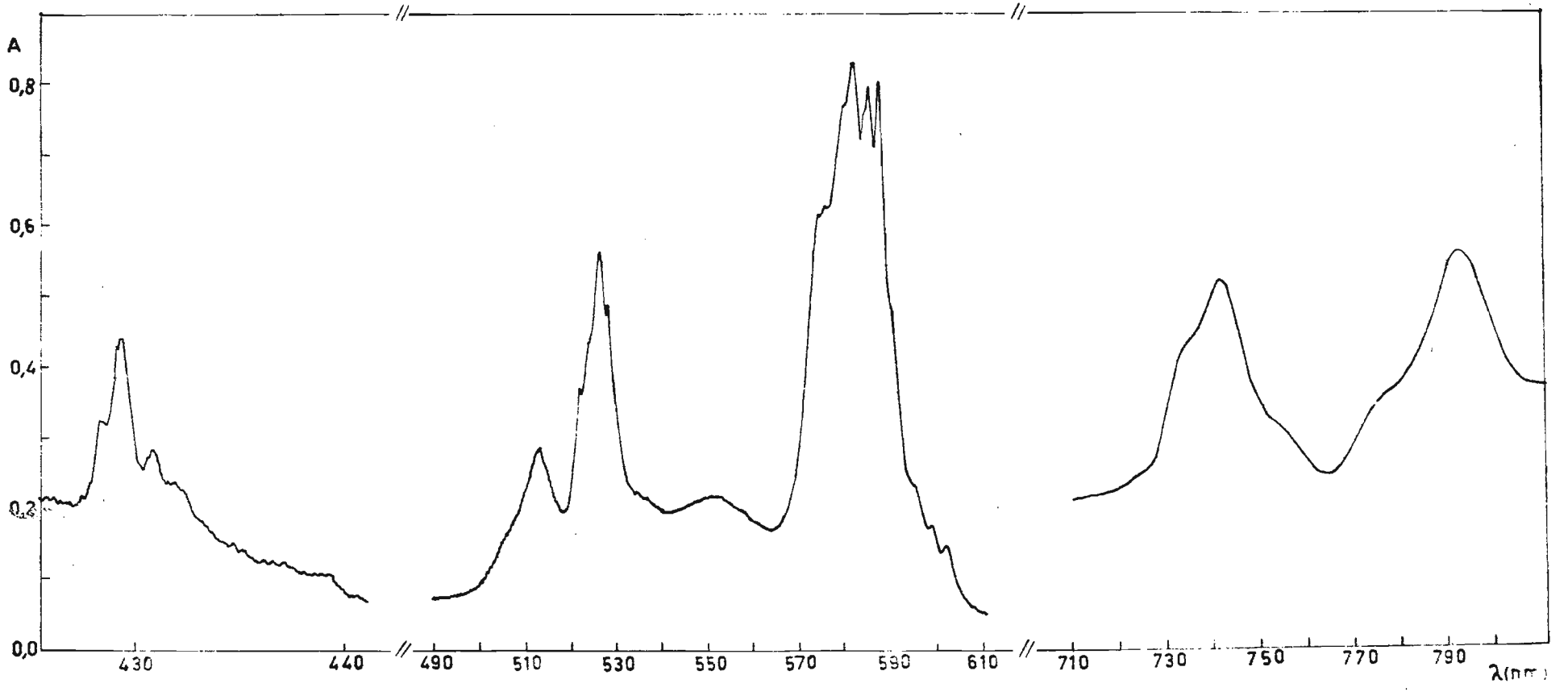


FIGURA 21 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $Nd(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$, no estado sólido, emulsão em fluorolube.

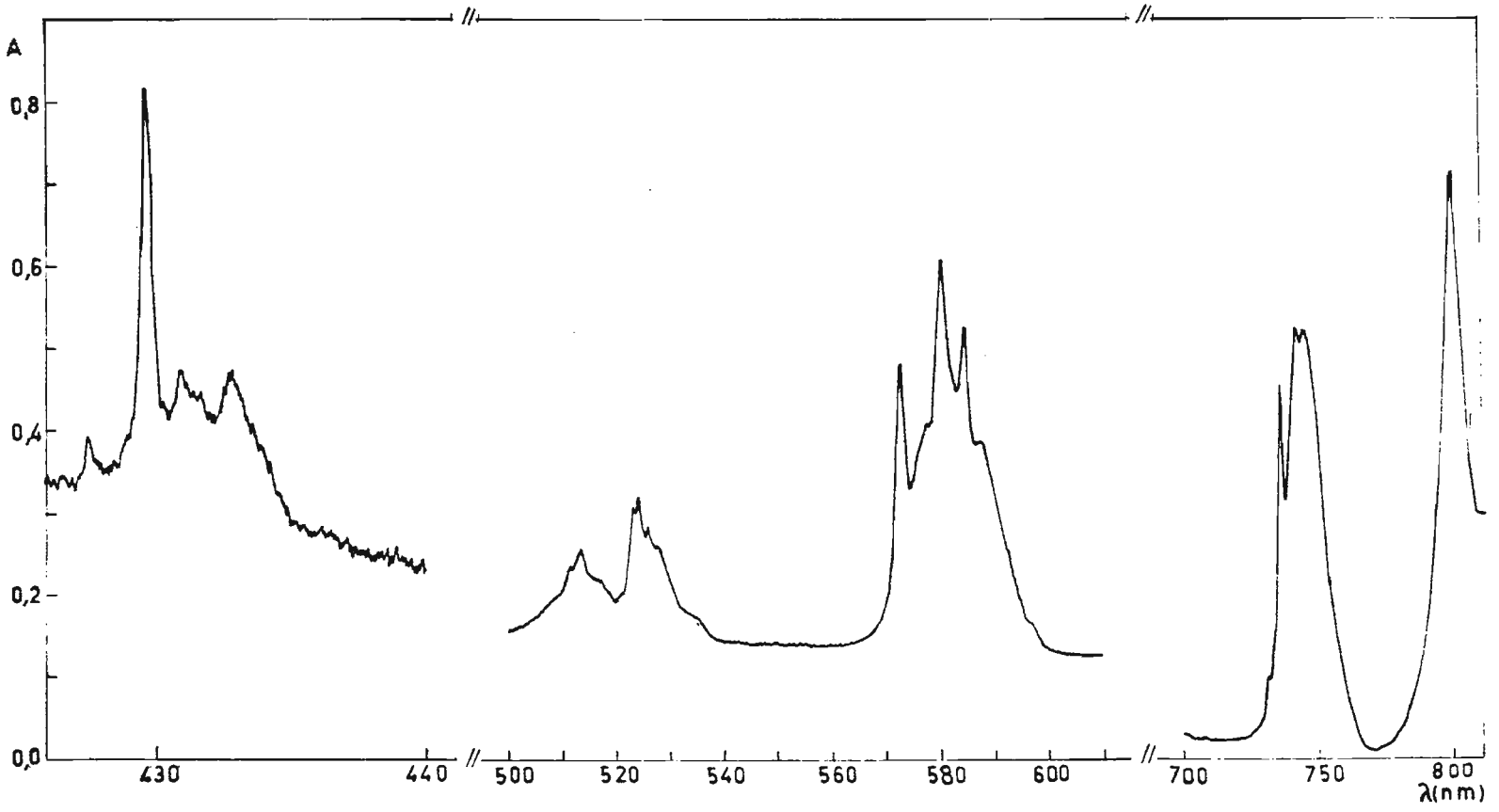


FIGURA 22 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $NdCl_3.3(2,6\text{-LNO})$, no estado sólido, emulsão em fluorolube.

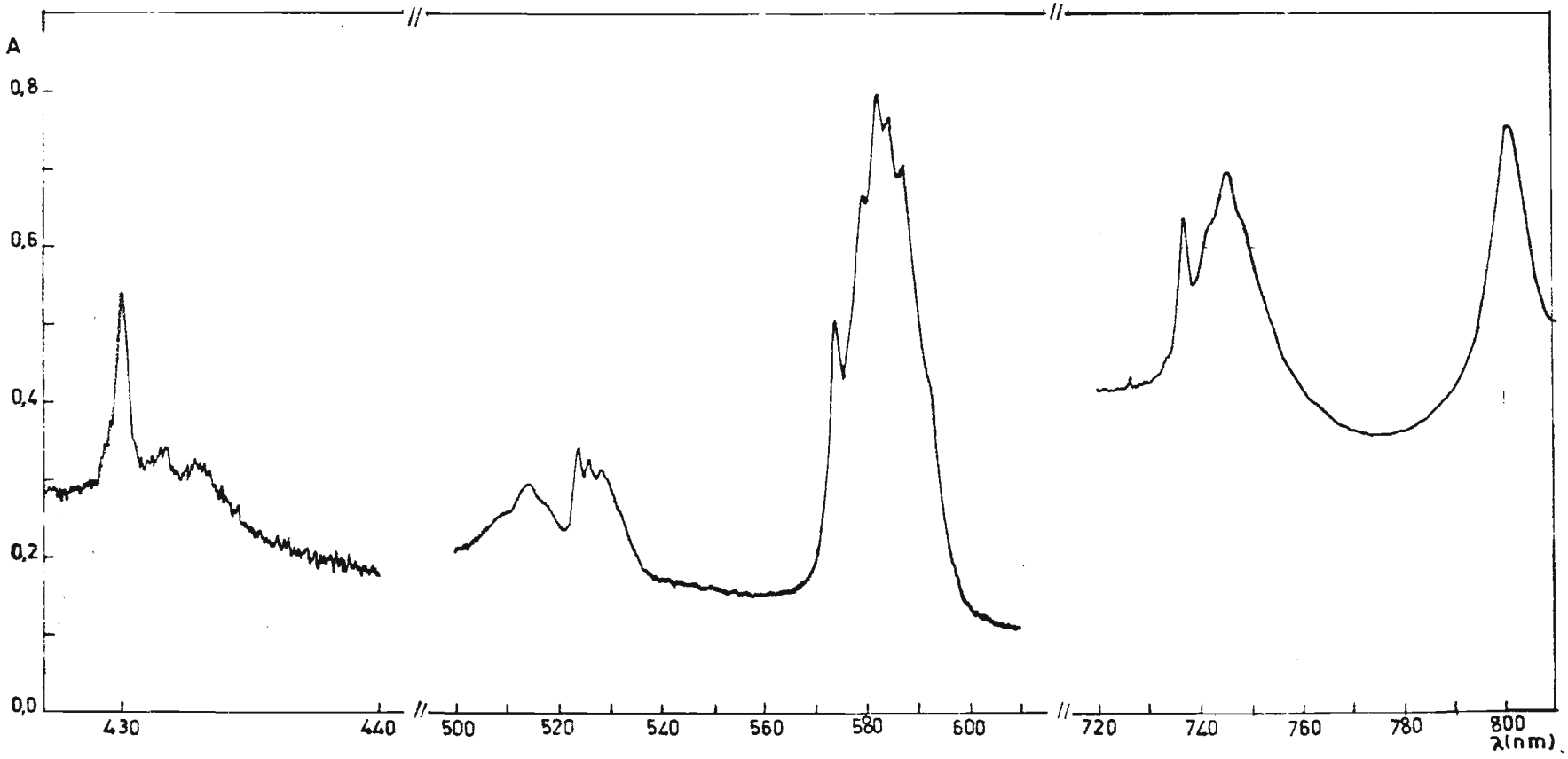


FIGURA 23 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $Nd(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$, no estado sólido, emulsão em fluorolube.

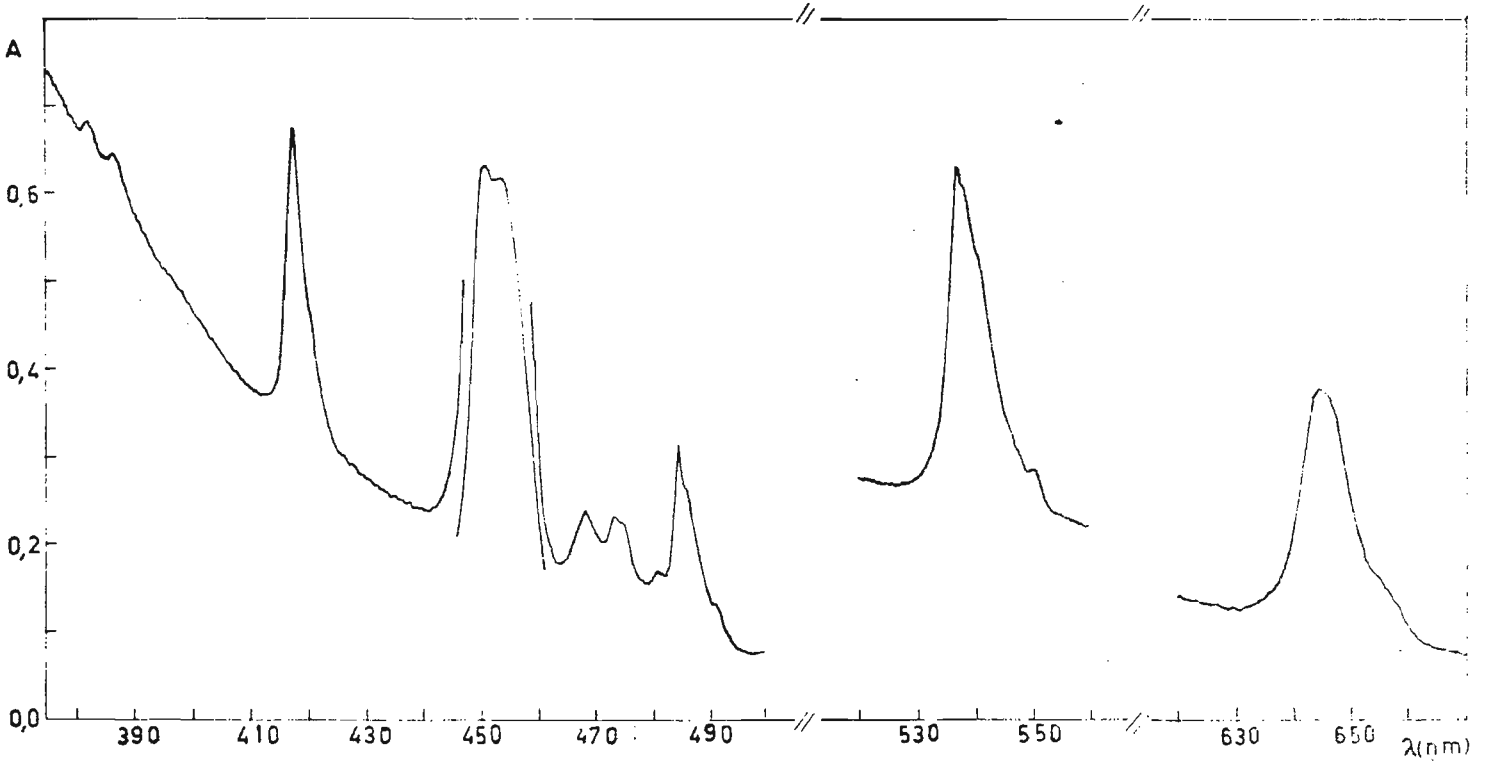


FIGURA 24 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $Ho(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$, no estado sólido, emulsão em fluorolube.

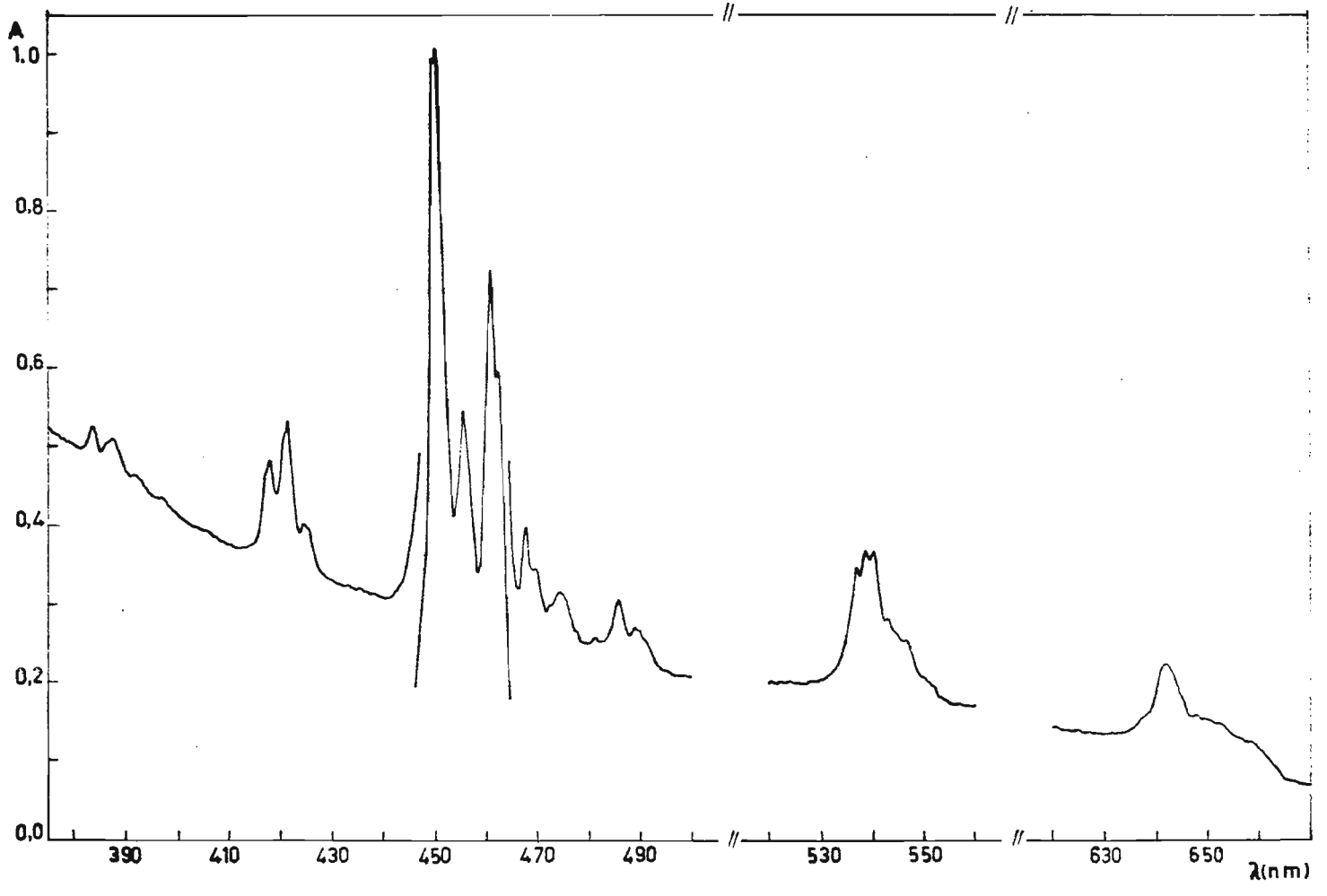


FIGURA 25 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $HoCl_3.3(2,6\text{-LNO})$, no estado sólido, emulsão em fluorolube.

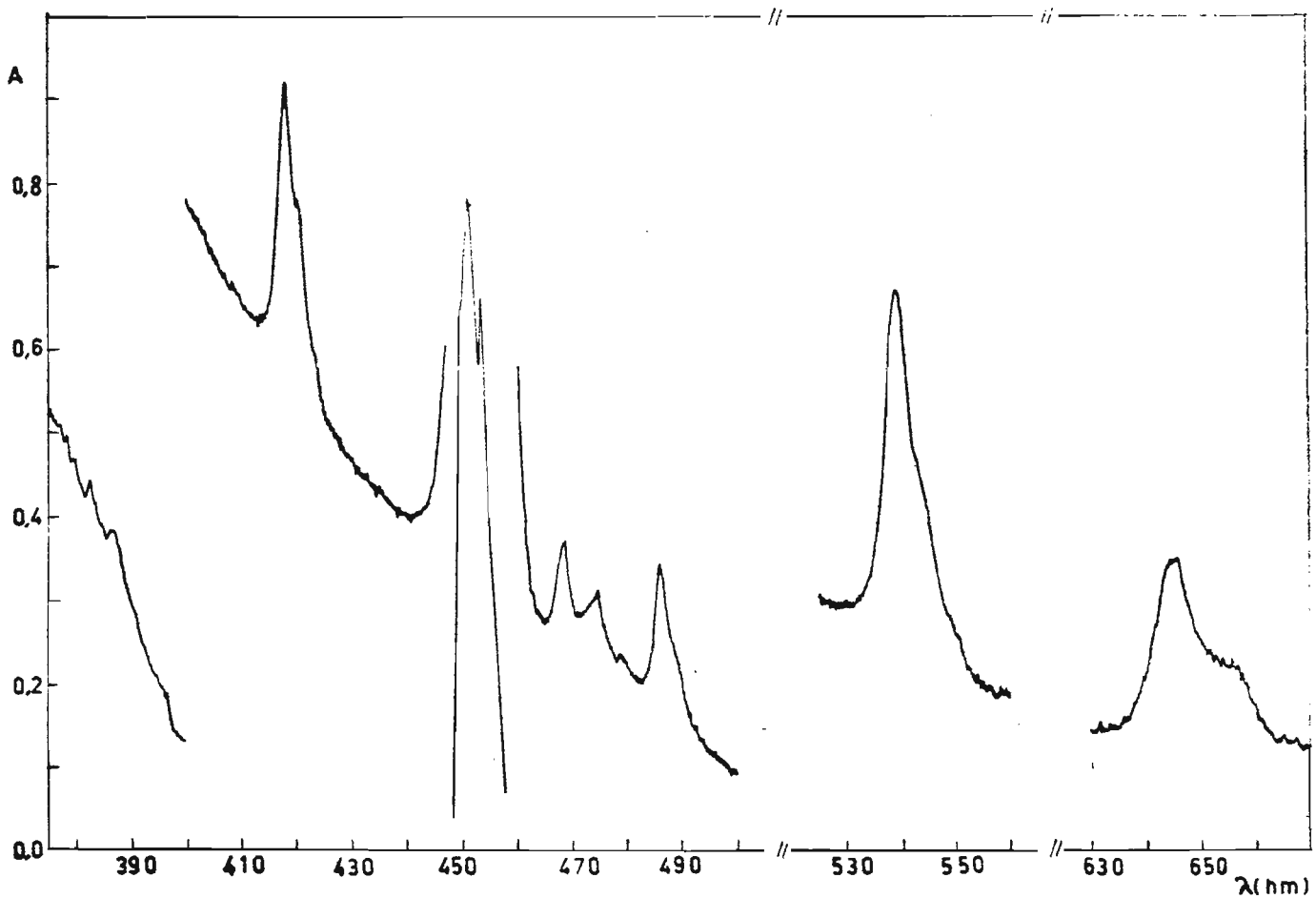


FIGURA 26 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $Ho(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$, no estado sólido, emulsão em fluorolube.

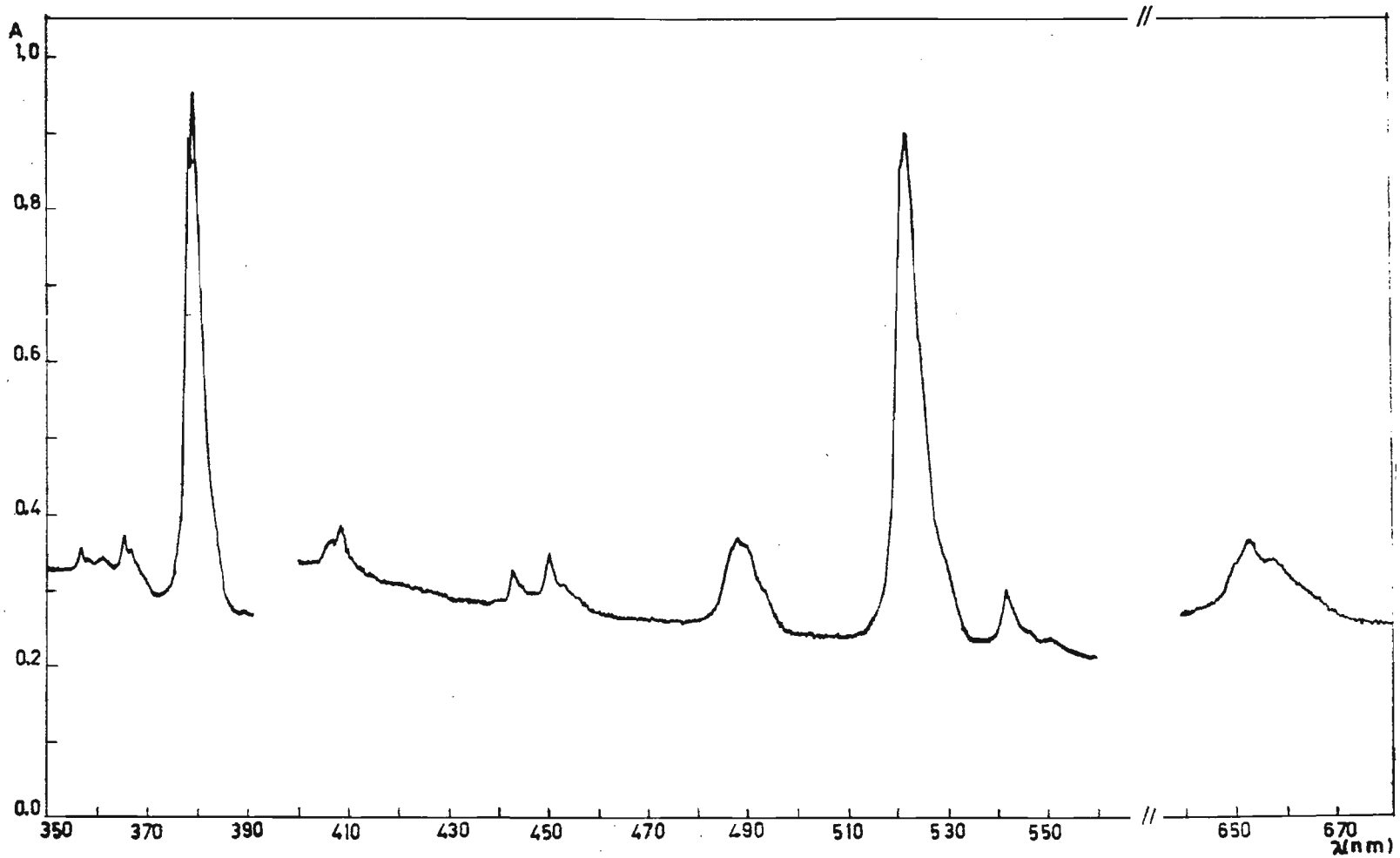


FIGURA 27 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $Er(NO_3)_3.4(2,6\text{-LNO})$, no estado sólido, emulsão em fluorolube.

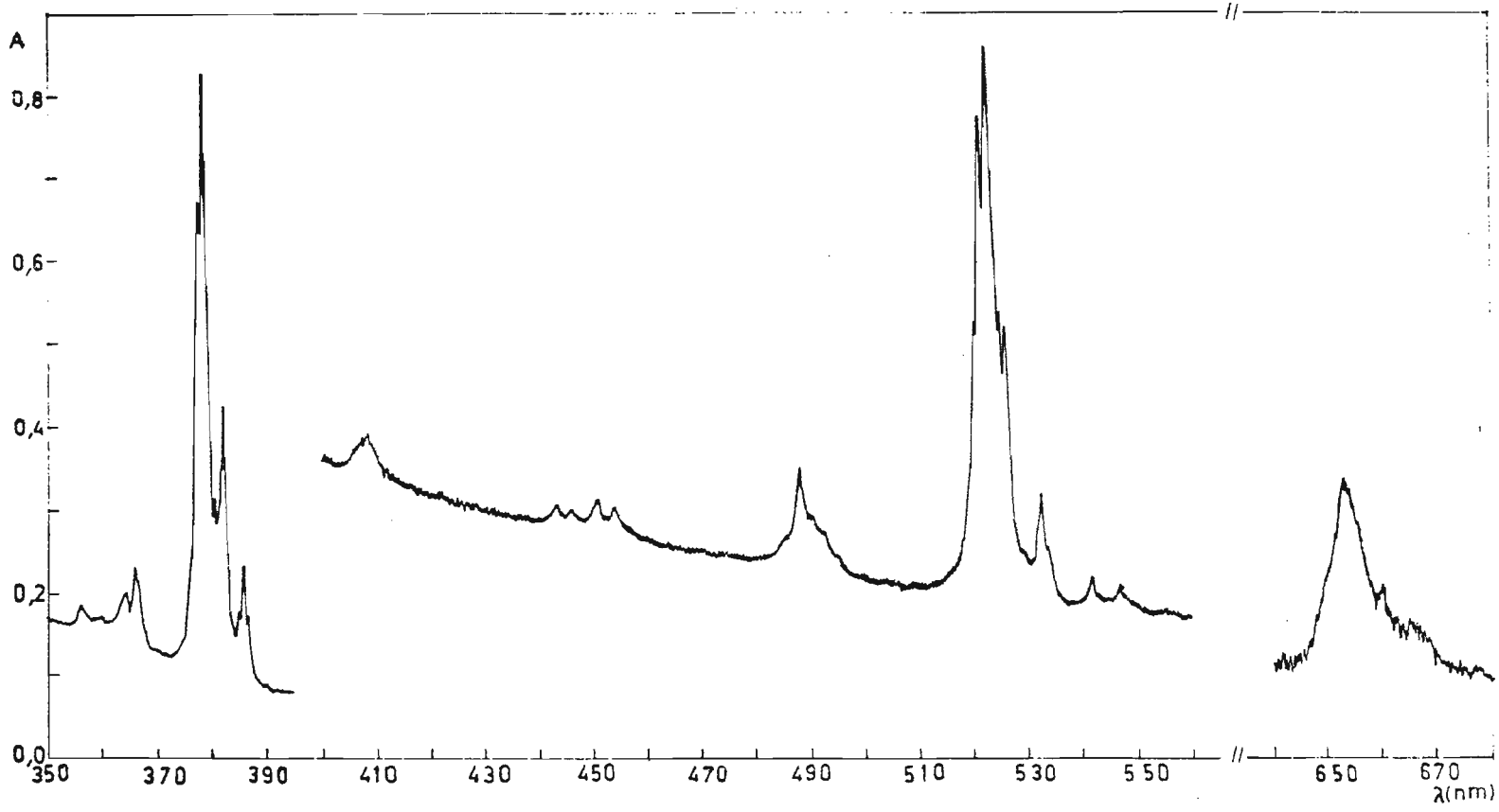


FIGURA 28 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $ErCl_3.3(2,6\text{-LNO})$, no estado sólido, emulsão em fluorolube.

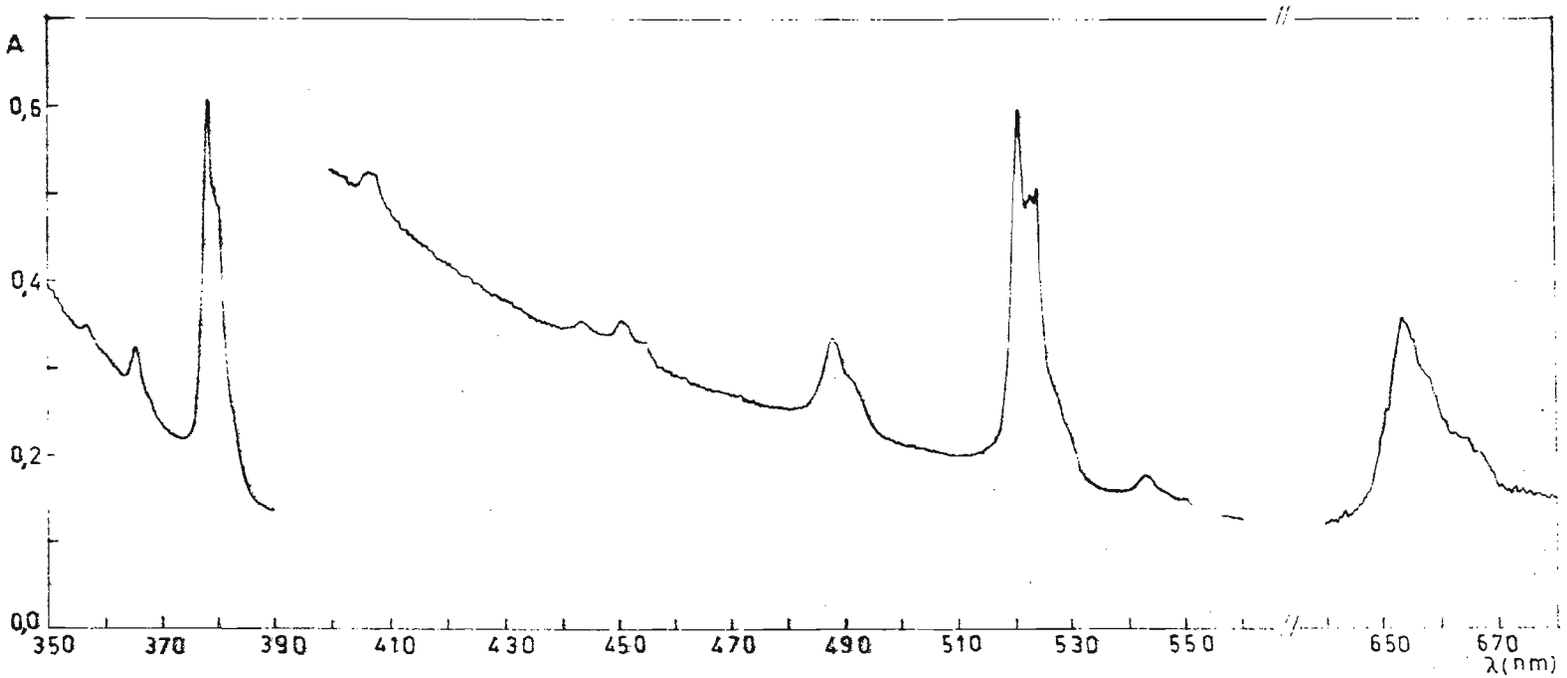


FIGURA 29 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $Er(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$, no estado sólido, emulsão em fluorolube.

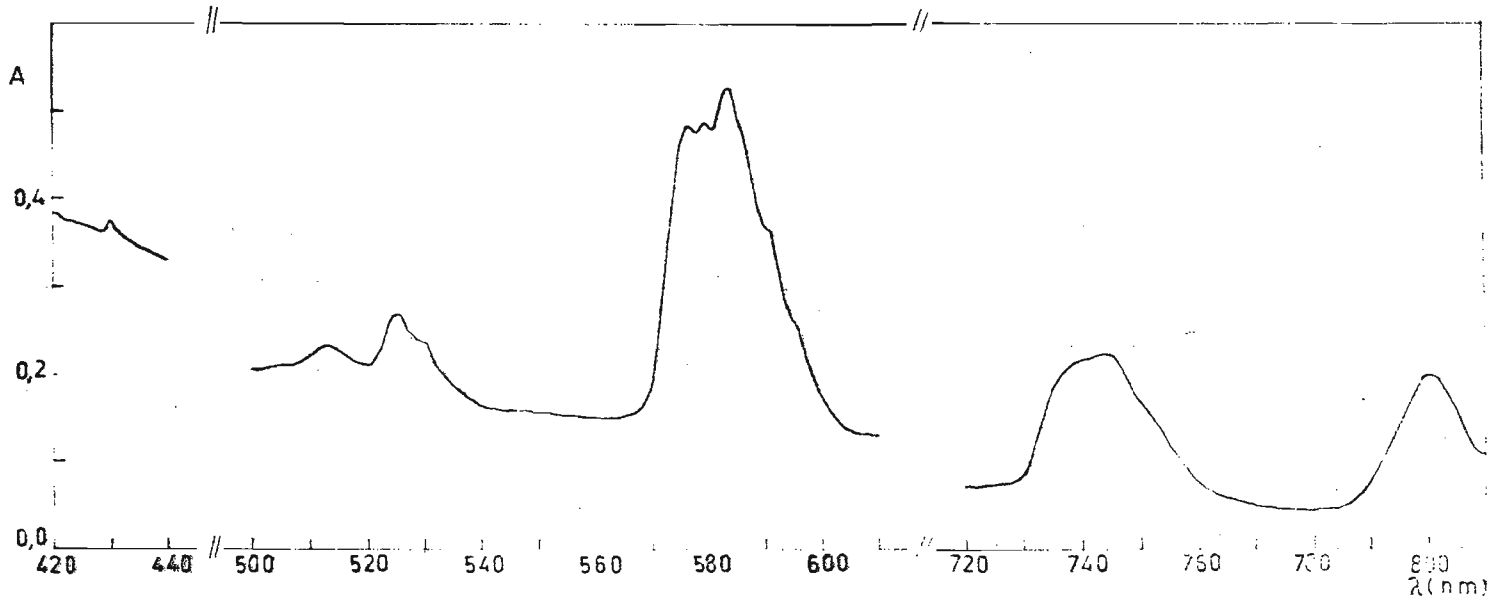


FIGURA 30 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $Nd(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$, em solução 5,94 mM em nitrometano.

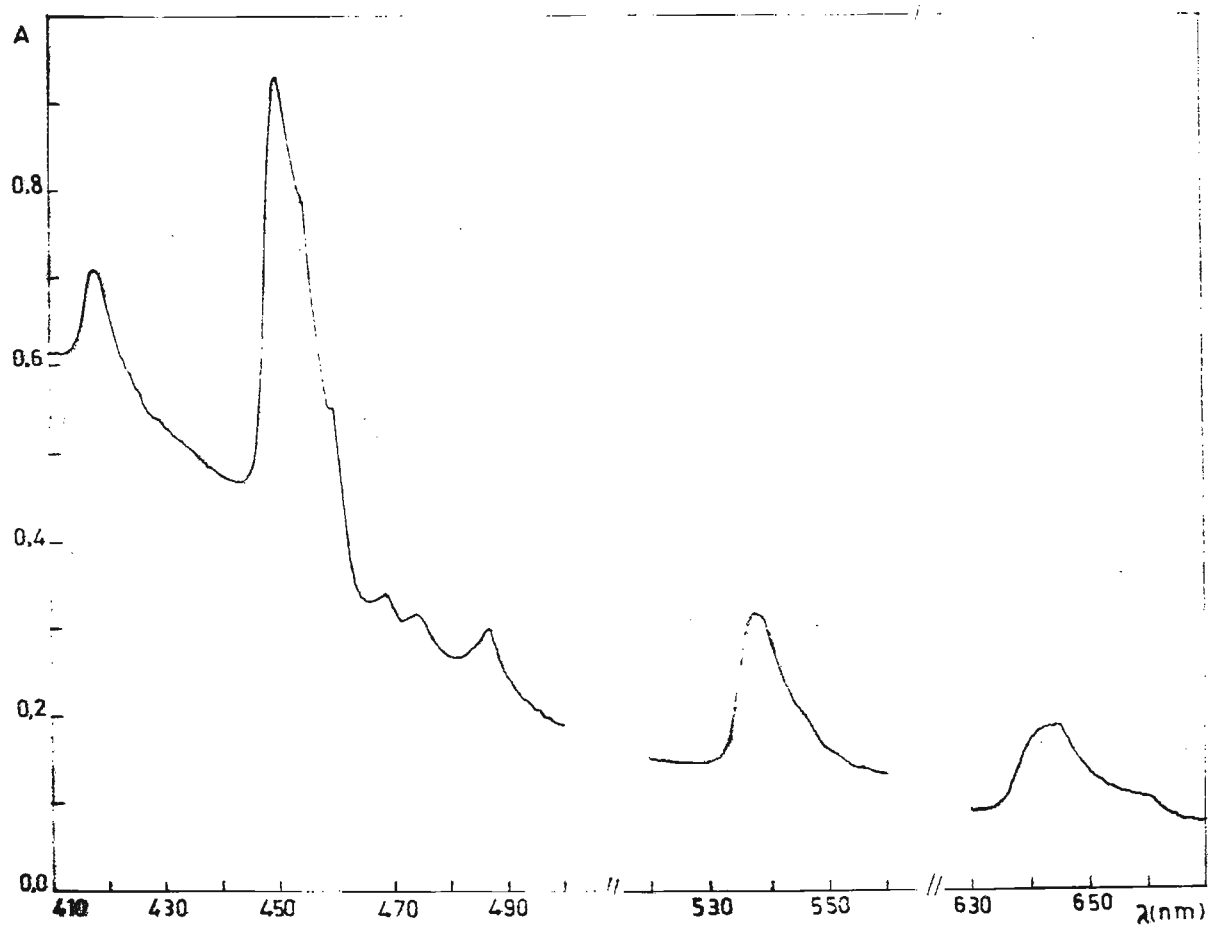


FIGURA 31 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $Ho(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$, em solução 4,95 mM em nitrometano.

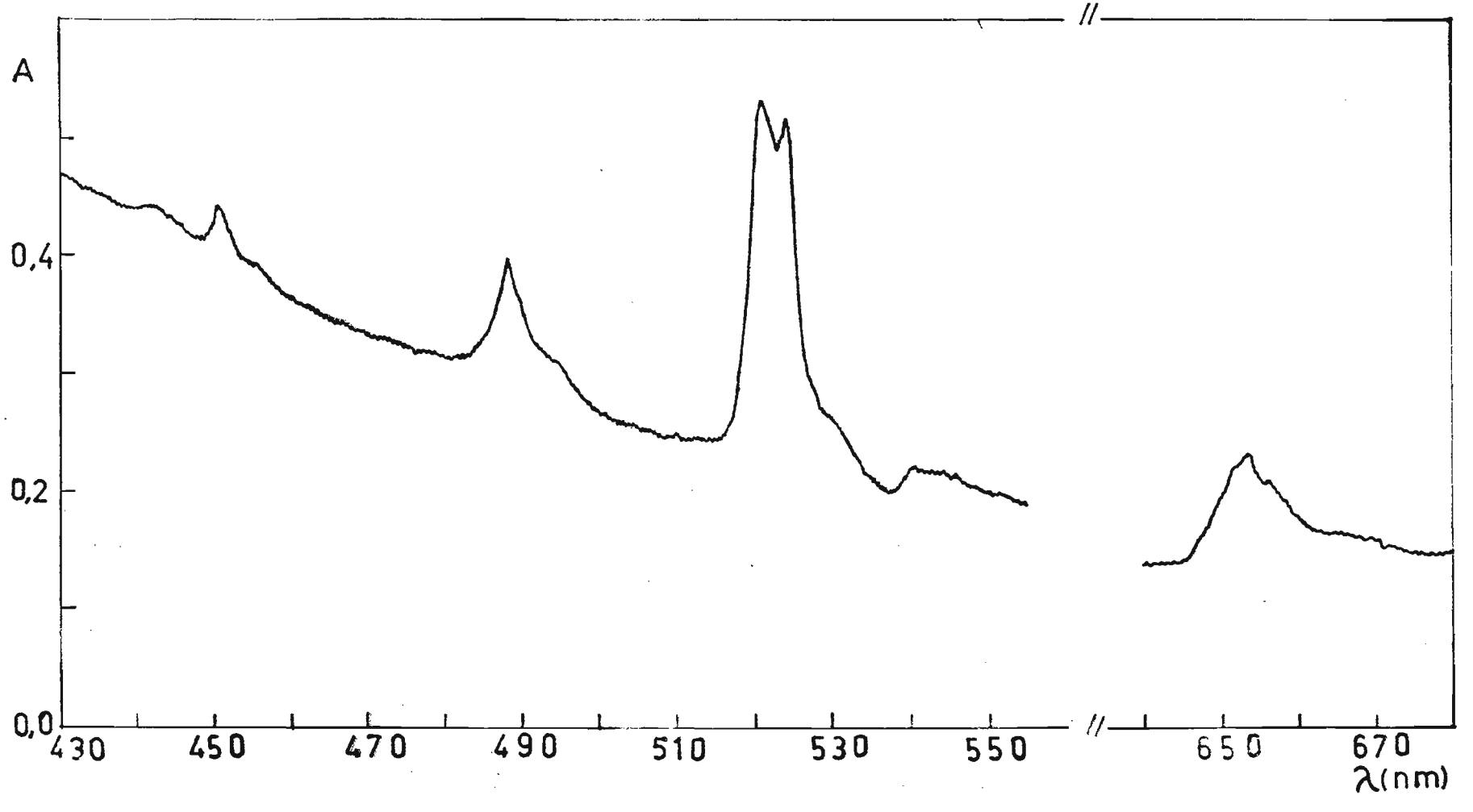


FIGURA 32 - Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto $Er(ClO_4)_3.8(2,6\text{-LNO})$, em solução 5,06 mM em nitrometano.

4. SUMÁRIO

A reação entre nitratos, cloretos e percloratos dos lantanídeos e de ítrio com a 2,6-lutidina-N-óxido (2,6-LNO) conduziu à formação de compostos de adição de composição geral: $Ln(NO_3)_3.4(2,6\text{-}LNO)$, $LnCl_3.3(2,6\text{-}LNO)$ e $Ln(ClO_4)_3.8(2,6\text{-}LNO)$ (Ln= La, Pr, Nd, Gd, Ho, Er e Y).

Os produtos de reação são cristalinos, apresentam as mesmas colorações dos íons lantanídeos hidratados, porém bastante esmaecidas. Os compostos de adição contendo o íon cloreto não fundem até 300°C. Os compostos de adição contendo os íons nitratos e percloratos são solúveis em acetona, acetonitrila, etanol, metanol, nitrobenzeno e nitrometano, ligeiramente solúveis em clorofórmio. Os compostos de adição contendo o íon cloreto são solúveis em etanol e metanol e praticamente insolúveis em acetona, acetonitrila, clorofórmio, nitrobenzeno e nitrometano. Todos os compostos de adição são praticamente insolúveis em benzeno, tetracloreto de carbono e éter etílico.

Os compostos foram caracterizados por meio de análise elementar, espectros na região do infravermelho e do visível, medidas de condutância molar em nitrometano, acetonitrila e etanol, e diagramas de raios-X. Para alguns compostos de adição contendo o íon nitrato foram obtidos os espectros Raman.

Os dados obtidos nos espectros na região do infravermelho indicam que a coordenação da 2,6-LNO ao íon lantanídeo ocorre pelo oxigênio do grupo N-O. Foram observadas cinco bandas que podem ser atribuídas ao íon nitrato, nos correspondentes compostos de adição, indicando que estes íons estão coordenados aos íons latanídeos. As bandas atribuídas aos íons percloratos indicaram que os mesmos não estão coordenados. Os espectros eletrônicos dos compostos de adição contendo o íon perclorato, no estado sólido e em solução de nitrometano são muito semelhantes, sugerindo que a simetria em torno do íon central é a mesma em ambos os casos.

Os dados de condutância eletrolítica indicaram que os nitratos comportam-se como não-eletrólitos em nitrometano e acetonitrila e como eletrólito 1:1 em metanol. É interessante notar que os percloratos comportam-se como eletrólitos 1:3 em nitrometano e acetonitrila, mas em metanol, provavelmente devido a existência de pares iônicos, comportam-se como eletrólitos 1:2. Os dados para os cloretos em metanol estão de acordo com aqueles para eletrólitos 1:1.

Todos os compostos preparados foram caracterizados por meio de diagramas de raios-X. De acordo com os dados três séries diferentes foram obtidas para os nitratos: (a) para o composto de La, (b) para os compostos de Pr, Nd and Gd, que são isomorfos, (c) para os compostos de Ho, Er and Y, que também são isomorfos. Para

os percloratos duas séries de substâncias são observadas: a primeira série contém os compostos de Y, Pr, Gd, Ho e Er, e a segunda série os compostos de La e Nd. Para os cloretos duas séries diferentes foram também obtidas: (a) para os compostos de La, Pr e Nd, (b) para os compostos de Y, Gd, Ho e Er.

5. SUMMARY

The reaction between hydrated lanthanide and ytrium nitrates, chlorides and perchlorates with 2,6-lutidine-N-oxide (2,6-LNO) provided adducts of general composition: $Ln(NO_3)_3.4(2,6\text{-}LNO)$, $LnCl_3.3(2,6\text{-}LNO)$ and $Ln(ClO_4)_3.8(2,6\text{-}LNO)$ (Ln= La, Pr, Nd, Gd, Ho, Er and Y).

The products are crystalline, present the same, but less intense colors of the hydrated lanthanide ions. The chloride adducts do not melt up to 300°C. The nitrate and perchlorate adducts are solube in acetone, acetonitrile, ethanol, methanol, nitrobenzene and nitromethane, slightly soluble in chloroform. The chloride adducts are soluble in ethanol and methanol and practically insoluble in acetone, acetonitrile, chloroform, nitrobenzene and nitromethane. All the adducts are practically insoluble in benzene, carbon tetrachloride and ethyl eter.

The compounds were characterized by elemental analyses, infrared and visible spectra, molar conductance measurements in nitromethane, acetonitrile and methanol, and X-ray powder patterns. For some of the nitrate adducts the Raman spectra were obtained.

Infrared data indicate that the 2,6-LNO is coordinated to the lanthanide ions through of oxygen.

Five bands attributed to the nitrate ions were observed for the corresponding adducts, indicating these ions are coordinated to the lanthanides ions. The bands due to perchlorate ions indicate that they are not coordinated to the lanthanides ions.The electronic spectra of the perchlorates adducts in the solid state and in nitromethane solution indicate the existence of the same symmetry around the central ions in both cases.

The electrolytic conductance data indicate that the nitrates behave as non-electrolytes in nitromethane and acetonitrile and 1:1 electrolytes in methanol. It is interesting to note that the perchlorates behave as 1:3 electrolytes in nitromethane and acetonitrile, but in methanol, probably due to the existence of ions pairs, they behave as 1:2 electrolytes. The data for the chlorides in methanol are in accordance to that of 1:1 electrolytes.

All the compounds prepared were characterized by X-ray powder patterns. According to the data three different patterns were obtained for the nitrates: (a) for the compounds of La; (b) for the compounds of Pr, Nd and Gd, that are isomorphous, (c) for the compounds of Ho, Er and Y, that are also isomorphous. For the perchlorates two series of isomorphous substances were observed: the first series contains the compounds of Y, Pr, Gd, Ho and Er, and the second series the adducts of La and Nd.

For the chlorides two different patterns were also obtained: (a) for the compounds of La, Pr and Nd, (b) for the compounds of Y, Gd, Ho and Er.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R.G. Garvey, J.H. Nelson e R.O. Ragsdale; Coord. Chem. Rev. 3, 375 (1968).

2. M. Orchin e P.J. Schmidt; Coord. Chem. Rev. 3,345(1968).

3. T. Kubota; J. Amer. Chem. Soc. 87, 458 (1965).

4. S.D. Ross, D.J. Kelley e M.M. Labes; J. Am. Chem. Soc. 78, 3625 (1956).

5. J.V. Quagliano, J. Fujita, G. Franz, D.J. Phillips, J. A. Walmsley e S.Y. Tyree; J. Amer. Chem. Soc. 83, 3770 (1961).

6. R.L. Carlin; J. Amer. Chem. Soc. 83, 3773 (1961).

7. K. Issleib e A. Kreibich; Z. Anorg. Allg. Chem. 313, 338 (1961).

8. L. Garcia e M. Orchin; J. Chem. Soc. 2254 (1961).

9. A.B. Burg; J. Amer. Chem. Soc. 86, 1629 (1943).

10. A.B. Burg e J.H. Bickerton; J. Amer. Chem. Soc. 67,2261 (1945).

11. H.Z. Lecher e W.B. Hardy; J. Amer. Chem. Soc. 70, 3789 (1948).

12. G.E. Utzinger e F.A. Regenass; Helv. Chim. Acta 37, 1892 (1954).

13. N.M. Karayannis, L.L. Pytlewski e C.M. Mikulski; Coord. Chem. Rev. 11, 93 (1973).

14. A.R. Katristzky, E.W. Randall e L.E. Sutton; J. Chem. Soc. 1769 (1957).

15. A.N. Sharpe e S. Walker; J. Chem. Soc. 4522 (1961).

16. E.P. Linton; J. Amer. Chem. Soc. 62, 1945 (1940).

17. A.R. Katristzky; Quart. Rev.Chem. Soc. 10, 395 (1956).

18. H.H. Jaffé e H.L. Jones; Advan. Heterocyclic Chem. 3, 209 (1964).

19. H.H. Jaffé; Chem. Rev. 53, 191 (1953).

20. E. Ochiai; J. Org. Chem. 18, 534 (1953).

21. R.A. Barnes; J. Amer. Chem. Soc. 81, 1935 (1959).

22. A.R. Katristzky, A.M. Monro, J.A.T. Beard, D.P. Dearnaley e N.J. Earl; J. Chem. Soc. 2182 (1958).

23. A.R. Katristzky e J.M. Lagowski; J. Chem. Soc.43 (1961).

24. R.A. Abramovitch e J.B. Davis; J. Chem. Soc. B, 1137 (1966).

25. H.H. Jaffé; J. Amer. Chem. Soc. 76, 3527 (1954).

26. N.M. Karayannis, L.L. Pytlewski e M.M. Labes; Inorg. Chim. Acta 3, 415 (1969).

27. G. Shmauss e H. Specker; Z. Anorg. Allg. Chem. 364, 1 (1969).

28. S. Kida, J.V. Quagliano, J.A. Walmsley e S.Y. Tyree; Spectrochim. Acta 19, 189 (1963).

29. Y. Kabiuti, S. Kida e J. V. Quagliano; Spectrochim. Acta 19, 201 (1963).

30. D.W. Herlocker, R.S. Drago e V. Imhof Meek; Inorg. Chem. 5, 2009 (1966).

31. J.H. Nelson, L.C. Nathan e R. O Ragsdale, Inorg. Chem. 7, 1840 (1968).

32. J.H. Nelson e R.O. Ragsdale; Inorg. Chim. Acta 2, 230 (1968).

33. D.R. Kross, V.A. Fassel e M. Margoshes; J. Amer. Chem. Soc. 78, 1332 (1956).

34. W. Byers, A.B. P. Lever e R.V. Parish; Inorg. Chem. 7, 1835 (1968).

35. J.H. Nelson e R.O. Ragsdale; Inorg. Chim. Acta 2, 439 (1968).

36. N.M. Karayannis, C.M. Mikulski, M.J. Strocko, L.L. Pytlewski e M.M. Labes; J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 3185 (1971).

37. L.C. Nathan e R. O. Ragsdale; Inorg. Chim. Acta 3, 473 (1969).

38. F. Halverson, J.S. Brinen e J.R. Leto; J. Chem. Phys. 40, 2790 (1964).

39. G.W. Pope, J.F. Steniback e W.F. Wagner; J. Inorg.Nucl. Chem. 20, 304 (1961).

40. L.R. Meby, N.J. Rose, E. Abramson e J.C. Caris;J.Amer. Chem. Soc. 86, 5117 (1964).

41. N.J. Rose e E. Abramson; J. Chem. Phys. 42, 1849(1965).

42. V.N. Krishnamurthy e S. Soundararajan; Can. J. Chem. 45, 189 (1967).

43. G.A. Pneumaticakis; Chem. Ind. (London) 770 (1968).

44. D.M. Mehs e S.K. Madan; J. Inorg. Nucl. Chem.30, 3017 (1968).

45. W.N. Miller e S.K. Madan; J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1427 (1969).

46. E. Butler e W. Seifert; Z. Anorg. Allg. Chem.368, 133 (1969).

47. J.V. Kingston, E.M. Krankovits e R.J. Magee; J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3181 (1969).

48. V.V. Serebrennikov, E.S. Pavlenko, V.N. Kumok e N. I. Belousova; Zh. Obshch. Khim. 39, 306 (1969); apud Chem. Abstr. 71, 9249m (1969).

49. C.H. Harrison e W.H. Watson; J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 2255 (1970).

50. S. Soundararajan; Proc. Chem. Symp. Ist. 23-26 sept. (1969), (Publ. 1970) 1, 203; apud Chem. Abstr. 74, 37901y(1971).

51. E.S. Pavlenko, V.N. Kumok, Z.A. Grankina, V.V. Serebrennikov; Tr. Tomsk. Univ. 204, 327 (1971). apud Chem. Abstr. 78, 131517g (1973).

52. E.K. Pavlenko, V.N. Kumok e V.V. Serebrennikov; Tr. Tomsk. Gos. Univ. 237, 104 (973); apud Chem.Abstr. 80, 55440a (1974).

53. T. Isobe, J. Matsuoka, S. Kida, S. Misumi; Men. Fac. Sci. Kyusku Univ. Ser C. 9, 115(1974);apud Chem.Abstr. 81, 85375w (1974).

54. G. Vicentini e L.B. Zinner; Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 629 (1974).

55. L.B. Zinner e G. Vicentini; An. Acad. bras. Ciênc.(in press).

56. L.B. Zinner e G. Vicentini; J. Inorg. Nucl. Chem. (in press).

57. G. Vicentini e L.B. Zinner; J. Inorg. Nucl. Chem. (in press).

58. L.C. Nathan e R.O. Ragsdale; Inorg. Chim. Acta 10,177 (1974).

59. H.N. Ramaswamy e H.B. Jonassen; Inorg. Chem. 4, 1595 (1965).

60. D.X. West, T.J. Delia e T.M. Wilcox; J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3665 (1969).

61. I.S. Ahuja e P. Rastoji; J. Chem. Soc. A, 1893 (1969).

62. N.M. Karayannis, L.L. Pytlewski e M.M. Labes; Inorg. Chim. Acta 3, 415 (1969).

63. N.M. Karayannis, A.N. Speca, L.L. Pytlewski e M.M. Labes; J. Less Common- Metals 22, 117 (1970).

64. N.M. Karayannis, C.M. Mikulski, L.L. Pytlewski e M. M. Labes; J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 3139 (1972).

65. N.M. Karayannis, A.N. Speca, C.M. Mikulski, L.L. Pytlewski e M.M. Labes; J. Less. Common-Metals 26, 407 (1972).

66. N.M. Karayannis, C.M. Mikulski, L.L. Pytlewski e M. M. Labes; Inorg. Chim. Acta 10, 97 (1974).

67. B.M. Gatehouse, S.E. Livingstone e R.S. Nyhohn; J. Chem. Soc. 4222 (1957).

68. C.C. Addison, N. Logan, S.C. Wallwork e C.D. Garner; Quart. Rev. 25, 289 (1971).

69. G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules"; D. Van Nortrand, Princenton (1945).

70. C.C. Addison e N. Logan; Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 6, 71 (1964).

71. B.O. Field e C.J. Hardy; Quart. Rev. 18, 361 (1964).

72. C.C. Addison e W.B. Simpson; J. Chem. Soc. 598 (1965).

73. J.R. Ferraro; J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 319 (1959).

74. G. Topping; Spectrochim. Acta 21, 1743 (1965).

75. R.H. Nuttall e W.W. Taylor; Chem. Commom. 1417(1968).

76. N.F. Curtis e Y.M. Curtis; Inorg. Chem. 4, 804 (1965).

77. J.R. Ferraro, A. Walker e C. Cristallinis; Inorg.Nucl. Chem. Lett. 1, 25 (1965).

78. C.C. Addison, D.W. Amos, D. Sutton e W.H.H. Hoyle; J. Chem. Soc. A, 808 (1967).

79. H. Brinstzinger e R.E. Hester; Inorg. Chem. 5 980 (1966).

80. R.E. Hester e W.E.L. Grossman; Inorg. Chem. 5, 1308 (1966).

81. C.C. Addison e D. Sutton, Prog. Inorg. Chem. 8, 195 (1967).

82. B.J. Hathaway e A.E. Underhill; J. Chem. Soc. 3091 (1961).

83. K. Nakamoto, J. Fujita, S. Tanaka e M. Kobayashi; J. Amer. Chem. Soc. 79, 4904 (1957).

84. A.E. Wickenden e R.A. Krause; Inorg. Chem. 4, 404 (1965).

85. N.M. Karayannis, C.M. Mikulski, L.L. Pytlewski e M.M. Labes; Inorg. Chem. 9, 582 (1970).

86. S.J. Lyle e M. Md. Rahman; Talanta 10, 1177 (1973).

87. J.B. Niederl e J.A. Sozzi; "Microanalisis Elemental Orgánico", Buenos Aires (1958).

88. K. Nakamoto; "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"; John Wiley and Sons, N.Y. (1963).

89. B.N. Ivanov-Emin, Z.K. Odinets, B.E. Zaitsev, A. I. Ezhov, K. Del'Pino; J. Inorg. Chem. 17,1517(1972).

90. A.E. Marteel e M. Calvin, "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.Y. (1956).

91. A. Anagnostopoulos; J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 3611 (1973).

92. A.R. Al-Karaghouli e J.S. Wood; J. Amer. Chem. Soc. 90, 6548 (1968).

93. W.J. Geary; Coord. Chem. Rev. 7, 81 (1971).

94. T. Moeller, D.F. Martin, L. C. Thompson, R. Ferrûs, G. R. Feistel e W.J. Randall; Chem. Rev. 65, 1 (1965).

95. D.G. Karreker; J. Chem. Ed. 47, 424 (1970).

96. T. Moeller; "The Chemistry of the lanthanides", Reinhold Publ. Corp. N.Y., Cap. 2 (1963).

97. S.P. Linha; "Complex of Rare Earths", Pergamon Press, N.Y. (1966).

98. C.K. Jørgensen; Prog. Inorg. Chem. 4, 73 (1962).

99. C.K. Jørgensen e B.R. Judd; Mol. Phys. 8, 281 (1964).

100. B.R. Judd; Phys. Rev. 127, 750 (1962).

101. G.S. Ofelt; J. Chem. Phys. 37, 511 (1962).

102. B.R. Judd; J. Chem. Phys. 44, 839 (1966).

103. D.E. Henrie e G.R. Choppin; J. Chem. Phys. 49, 477 (1968).