

BR9230146
INDS. BR -- 2863

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Compostos de adição
dos percloratos de elementos
lantanídicos e de itrio com
 α N, N, N', N' tetrametilamida
do ácido ftálico (TMAF)

Constancia Pagano Gonçalves da Silva

SÃO PAULO
1974

ERRATA

Compostos de adição dos percloratos de elementos
lantanídicos e de ítrio com a N,N,N',N' tetrametil
amida do ácido ftálico (TMAF)

| <u>Pág.</u> | <u>Linha</u> | <u>Onde se lê</u> | <u>Leia-se</u> |
|-------------|--------------|---|---|
| 6 | 20 | (DPPA) | (DDPA) |
| 54 | 25 | 300 cm ⁻¹ | 300 cm ⁻¹ (78) |
| 69 | 19 | energicamente | energéticamente |
| 82 | Bibl.74 | Choppin, G.R, Henri, D.E. e Buijs, K. - Inorg. Chem., 5, 1743 (1966) | Henri, D.E. e Choppin, G.R. - J.Chem. Phys., <u>49</u> , 477 (1968) |

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

COMPOSTOS DE ADIÇÃO DOS PERCLORATOS DE ELEMENTOS
LANTANÍDICOS E DE ÍTRIO COM A N,N,N',N' TETRAMETI
LAMIDA DO ÁCIDO FTÁLICO (TMAF)

Tese de Doutorado

Orientador

Prof. Dr. Ernesto Giesbrecht

CONSTANCIA PAGANO GONÇALVES DA SILVA

SÃO PAULO
1974

Aos meus pais
Ao Joaquim
Ao Sérgio

AGRADEÇO

- Ao Prof. Dr. Ernesto Giesbrecht pelos valiosos conhecimentos transmitidos e pela orientação na execução desta tese.**
- Ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Superintendente do Instituto de Energia Atômica, pelo apôio sempre recebido.**
- Aos componentes do Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química, especialmente ao Prof. Dr. Geraldo Vicentini, Dr. Osvaldo A. Serra e Dr. José Carlos Prado, onde grande parte d'êste trabalho foi realizado.**
- Ao Prof. Dr. Fausto W. Lima e Prof. Dr. Alcídio Abrão, pelas facilidades oferecidas.**
- Ao Dr. Kengo Imakuma, pelo auxílio na obtenção dos diagramas de Raios X.**
- Ao Sr. Wilson Cervi da Costa pela gentileza durante as análises termogravimétricas e termodiferenciais.**
- Aos meus colaboradores da Coordenadoria de Processamento de Material Radioativo do Instituto de Energia Atômica.**
- A Sra. Terezinha S. Santos e auxiliares da Superintendência do Instituto de Energia Atômica, pela elaboração das cópias Xerox.**
- À Srta. Luiza G. Trochmann pelo esmero da datilografia**

ÍNDICE

| | Página |
|--|--------|
| I. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1. Histórico | 2 |
| 2. Apresentação da tese | 6 |
| 3. Tetrametilamida do ácido ftálico | 8 |
| 3.1 Propriedades | 8 |
| 3.2 Estrutura | 8 |
| 3.3 Métodos de preparação encontrados na literatura | 9 |
| II. PARTE EXPERIMENTAL | 11 |
| 1. Materiais | 12 |
| 1.1 Compostos de terras raras | 12 |
| 1.2 Solventes | 12 |
| 2. Preparações | 12 |
| 2.1 Preparação dos percloratos de terras raras | 13 |
| 2.2 Preparação da TMAF | 13 |
| 2.3 Preparação dos compostos de adição.. | 14 |
| 3. Análise dos compostos obtidos | 14 |
| 3.1 Determinação dos íons das terras ... raras | 14 |
| 3.2 Determinação do nitrogênio | 15 |
| 3.3 Determinação do íon perclorato | 15 |
| 3.4 Testes de solubilidade | 15 |
| 3.5 Fluorescência | 15 |
| 3.6 Medidas de condutância molar | 16 |
| 3.7 Diagrama de difração de raios X | 16 |
| 3.8 Espectros de absorção | 16 |
| 3.8.1 Espectros de absorção no infra-vermelho | 16 |
| 3.8.2 Espectros de absorção na região do visível e do infra- vermelho próximo | 17 |
| 3.8.2.1 Espectros no estado. sólido | 17 |

| | | |
|------|---|----|
| | 3.8.2.2 Espectros em solução | 17 |
| III. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 18 |
| | 1. Compostos obtidos e dados analíticos | 19 |
| | 2. Fluorescência | 19 |
| | 3. Solubilidade e higroscopicidade | 22 |
| | 4. Medidas de condutância molar | 22 |
| | 5. Diagrama de difração de raios X pelo método do pó | 25 |
| | 6. Espectro na região do infra-vermelho | 26 |
| | 6.1 Espectro no infra-vermelho e posição de coordenação nas amidas | 26 |
| | 6.2 Bandas do perclorato no infra-vermelho | 32 |
| | 6.3 Análise dos espectros infra-vermelhos dos compostos obtidos | 32 |
| | 7. Espectros na região do visível e do infra-vermelho próximo | 51 |
| | 7.1 Espectros de absorção eletrônica dos compostos de lantanídeos | 51 |
| | 7.2 Espectros no estado sólido dos compostos de Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} e Er^{3+} e das soluções etanólicas de percloratos lantanídicos | 53 |
| | 7.3 Espectro do composto de neodímio em solução de metanol | 54 |
| | 8. Análise termogravimétrica e termodiferencial | 62 |
| | 9. Considerações sobre a coordenação dos lantanídeos e ítrio à TMAF | 69 |
| IV. | SUMÁRIO | 73 |
| | SUMMARY | 75 |
| V. | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 78 |

I - INTRODUÇÃO

I - INTRODUÇÃO

1. Histórico : Compostos de Adição de Lantanídeos com Amidas

As amidas são conhecidas pela sua habilidade em formar complexos tanto com elementos representativos como os de transição sobretudo da 1^a e 2^a séries.

RYABCHIKOV e TARENT'eva^{1,2} foram os primeiros pesquisadores que utilizaram amidas em seus estudos sobre compostos de adição com sais de lantanídeos. Em 1946 e 1949, usando as amidas cíclicas piramidona e antipirina como ligantes, sintetizaram o composto de fórmula $Ce(NO_3)_3 \cdot 3$ piramidona e diversos outros compostos de fórmulas gerais $LnX_3 \cdot 3$ piramidona, $LnX_3 \cdot 6$ antipirina e $LnX_6 \cdot 6$ antipirina - sendo Ln = La, Ce, Pr, Nd, Er, e Y; e X = Cl^- , Br^- , I^- , IO_3^- , ClO_4^- , $Cr(CNS)_6^{3-}$.

Os estudos dos compostos de adição de sais de lantanídeos com estas mesmas amidas foram estendidos por MARSH^{3,4} em 1950 e 1951 com a finalidade de purificação de alguns elementos lantanídicos utilizando complexos de composição $LnI_3 \cdot 6$ antipirina. Mais tarde, DUTT e col.⁵⁻⁷ sintetizaram os compostos de fórmulas gerais $Ln_2(S_2O_3)_3 \cdot 6$ antipirina, $Ln(SCN)_3 \cdot 6$ antipirina e $Ln_2(S_2O_6)_3 \cdot 6$ antipirina onde Ln = La, Ce, Pr, e complexos de composição $Ln_2(S_4O_6)_3 \cdot 6$ antipirina com Ln = La, Pr.

Mai, recentemente, em 1967 e 1968,

KRISHNAMURTHY e SOUNDARARAJAN⁸ voltaram a estudar esses mesmos ligantes. SAURO e MOELLER⁹ em estudos envolvendo piramidona como ligante e trabalhando com tetrafenilboratos obtiveram os compostos de fórmula $\text{Ln} \left[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \right]_3 \cdot 4 \text{ piramidona}$ onde Ln = La, Nd, Gd, Er, Yb, Lu, Y. Em 1971 ZAITSEV e col.¹⁰ estudaram compostos de antipirina com Sc, Y, La, e Er, mostrando por espectroscopia no infra-vermelho que a coordenação se dá pelo oxigênio da carbonila.

Em 1973, BASHIQUM, DIECK e MOELLER¹¹ sintetizaram e caracterizaram compostos de composição $\text{Ln} \left[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \right]_3 \cdot 6 \text{ antipirina}$, onde Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb. Os autores concluíram pela análise dos espectros infra-vermelhos que a molécula da antipirina é monodentada sendo que a coordenação se dá através o oxigênio da carbonila.

Os estudos usando a dimetilformamida (DMF) como ligante foram iniciados por MOELLER e GALASYN¹², que em 1960 obtiveram compostos de composição geral $\text{LnI}_3 \cdot 6\text{DMF}$ onde Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd. Nesse mesmo ano, MOELLER e col.¹³ estudando a reação de acetatos de elementos lantanídicos com DMF chegaram aos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{DMF}$ onde Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd.

KRISHNAMURTHY e SOUNDARARAJAN¹⁴⁻¹⁶, em 1966 e 1969 descreveram a preparação e propriedades de compostos de adição entre nitratos e cloretos de lantanídeos e DMF. Esses autores usaram também a difenilformamida como ligante¹⁷.

Os estudos com dimetilacetamida (DMA) fo-

ram iniciados por BULL, MADAN e WILLIS¹⁸ que em 1963 estudaram uma série de compostos de adição de diferentes elementos metálicos com esse ligante, incluindo o composto de lantânio do tipo $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMA}$. Em 1965 MOELLER e VICENTINI¹⁹ estudaram os percloratos de elementos lantanídicos com o mesmo ligante. Nos anos seguintes, VICENTINI e col.²⁰⁻²⁵ estenderam esse trabalho isolando e caracterizando uma série de compostos de coordenação entre DMA e nitratos, perrenatos, acetatos e tiocianatos de lantanídeos.

MILLER e MADAN^{26,27} em 1968 prepararam nitratos e percloratos de lantanídeos com γ butirrolactama (BuL) e N-metil- γ -butirrolactama (NMBuL) obtendo compostos de fórmulas gerais $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8 \text{BuL}$ (Ln = La, Nd, Gd), $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3 \text{BuL}$ (Ln = Dy, Er, Yb); $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8 \text{BuL}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Y); $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{NMBuL}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd) e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{NMBuL}$ (Ln = Dy, Er, Yb, Y).

NIEDZIELSKI e HORVATH²⁸ também estudaram complexos de lantanídeos com NMBuL. Apesar de CANNERI²⁹, em 1925 ter pela primeira vez usado a uréia (U) na separação das terras raras por cristalização fracionada dos seus acetatos complexos, foi somente em 1967 que CONDORELLI e SEMINARA³⁰ realizaram pesquisas mais sistemáticas isolando compostos de fórmula geral $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{U}$. ALIEVA e col.³¹⁻³³ estudaram o sistema uréia- H_2O -cloratos e sulfatos de lantanídeos isolando cristais sólidos de composição $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{U}$; $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{U}$ (Ln = La, Nd), $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{U}$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{U}$

Ainda CONDORELLI e SEMINARA^{34,35} ampliaram o estudo a outros derivados da uréia limitando-o aos cloretos e nitratos de terras raras.

BURGESS e TOOGOOD³⁶ estudaram os complexos de alguns percloratos e nitratos de lantanídeos com ciclopropilenouréia (CPU). Em 1969, VICENTINI e col.³⁷ obțiveram compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ ($\text{Ln} = \text{La, Lu, Y}$) e $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{TMU}$ ($x = 3,5$ para $\text{Ln} = \text{La}$ e $x = 3$ para $\text{Ln} = \text{Ce, Lu, Y}$), (TMU=tetrametiluréia)

GIESBRECHT e KAWASHITA³⁸ apresentaram uma nota prévia sôbre os produtos de reação entre percloratos de lantanídeos e a TMU.

PERRIER e VICENTINI³⁹ em 1967 prepararam compostos de adição entre perrenatos de lantanídeos e a TMU com a fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot x\text{TMU}$ onde $x = 5$ para $\text{La, Ce, Nd, Pr, e Sm}$ e $x = 6$ para os outros lantanídeos incluindo Y.

Esses mesmos autores verificaram que esses compostos (para $\text{Ln} = \text{La, Sm}$) se dissolvem em nitrometano e com o tempo ocorre uma interação com o solvente e formação de um precipitado cristalino. SANTANA NUNES⁴⁰ isolou esses precipitados e mostrou que se tratam de compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{TMU}$.

KAWASHITA⁴¹ preparou compostos de adição dos percloratos de lantanídeos com TMU e compostos de adição de percloratos de Nd e Er com uréia, dimetiluréia simétrica e dimetiluréia assimétrica com o objetivo de verifi -

car a importância dos efeitos eletrônicos e estéricos (pela substituição gradual dos H da urêla por grupo metila) na determinação do número de coordenação dos ions trivalentes dos elementos lantanídicos.

ZINNER⁴² descreveu a preparação e caracterização dos compostos de coordenação entre percloratos de elementos lantanídicos com hexametilfosforotriamida (HMPA) obtendo compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{HMPA}$. DURNEY e MARIANELLI⁴³ repetiram os estudos dos compostos de adição dos percloratos de lantanídeos com o mesmo ligante, isolando os compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{HMPA}$.

VICENTINI⁴⁴ estudou a reação entre N,N,N',N' tetrametilmalonamida e nitratos e percloratos de elementos lantanídicos obtendo compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TMMA}$ e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$; enquanto que AHIM⁴⁵ com os cloretos de elementos lantanídicos isolou compostos de coordenação de fórmula geral $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{TMMA}$.

LOZANO⁴⁶ preparou compostos de adição entre lantanídeos e os ligantes difenilfosfinamida (DPPA) e N,N'-dimetil-difenilfosfinamida (DPPA), respectivamente com fórmulas gerais $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$ e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{DDPA}$.

2. Apresentação da tese

Em todos os trabalhos mencionados, verifica-se uma constante preocupação dos pesquisadores em isolar e

caracterizar compostos de adição de elementos lantanídicos com amidas, com a finalidade de determinar o número de ligantes e o átomo do ligante que se coordena ao ion lantanídeo.

Nesses compostos de adição foi verificado, pela análise dos espectros na região do infra-vermelho que a coordenação se dá através do oxigênio. O número de ligantes varia conforme a natureza do sal lantanídico e da amida sendo que alguns autores^{42,43} encontraram para u'a mesma amida e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ um número de ligantes diverso .

Com intuito de estender os conhecimentos e contribuir para o estudo dos compostos de adição de elementos lantanídicos com amidas, preparamos os compostos de percloratos de lantanídeos com a tetrametilamida do ácido ftálico (TMAF) uma vez que nenhum trabalho nesse sentido foi encontrado na literatura.

Os compostos de adição foram caracterizados por meio de seus espectros na região do visível e do infra-vermelho, condutâncias molares, diagramas de raios X, análise térmica diferencial e termogravimétrica.

Os compostos obtidos possuem a fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$.

Na primeira parte do trabalho apresentamos métodos gerais de preparação, as propriedades e um modelo da estrutura provável da tetrametilamida do ácido ftálico.

Na segunda parte do trabalho, constituída pela parte experimental apresentamos a preparação da TMAF,

a preparação dos compostos de adição e outros detalhes experimentais.

Na terceira parte encontram-se os resultados e discussão relativos à natureza dos compostos obtidos.

3. Tetrametilamida do ácido ftálico

3.1 Propriedades A tetrametilamida do ácido ftálico apresenta-se sob a forma de cristais brancos miscíveis com a água em todas as proporções. É também solúvel em solventes polares e não polares.

KOSTENBAUER e HIGUCHI⁴⁷ investigaram a ação complexante dessa amida, bem como da tetrametilisoftalamida e da tetrametiltereftalamida com ácido para-hidroxibenzóico, ácido salicílico e cloroanfenicol utilizando métodos de solubilidade e partição. Esses autores evidenciaram a formação de complexos moleculares solúveis e insolúveis.

Os mesmos autores, mostraram ainda, pela linearidade das Isótermas de partição, que as amidas estudadas só apresentam espécies monoméricas em solução aquosa.

WEYGAND e TIETJEN⁴⁸ utilizaram a tetrametilamida do ácido ftálico e hidreto de alumínio e lítio para a preparação do aldeído do ácido ftálico e seus derivados.

3.2 Estrutura Nada foi encontrado na literatura sobre a estrutura desta substância. Um modelo da mesma é apresentado na figura 1, onde se nota a posição favorável dos dois

grupos CO para coordenação. (Ver também pág. 69)

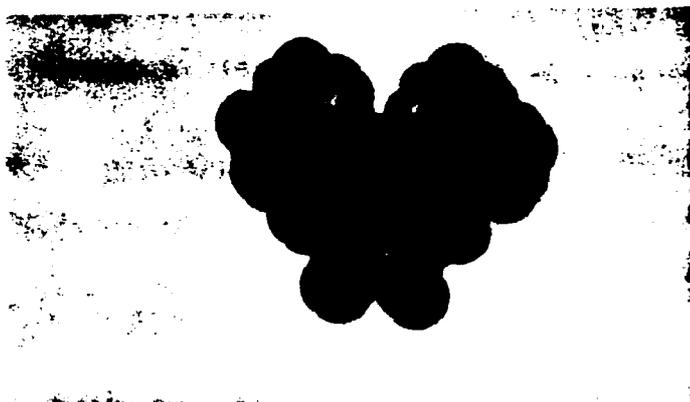


Fig. 1 Modelo da TMAF

3.3 Métodos de preparação encontrados na literatura

O método usual de preparação de tetrametilamidas de ácidos carboxílicos baseia-se na reação de cloretos de ácidos com dimetilamina em solvente inerte ou solução de hidróxido de sódio. BRAUN e KAISER⁴⁹ obtiveram a TMAF por evaporação da solução etérea resultante do filtrado da preparação da N-dimetil-S-ftaliliditiouretana. O produto resultante da evaporação etérea foi refluxado com álcool obtendo a TMAF que é sublimada no vácuo sem decomposição, solidificando rapidamente em cristais brancos com PF = 121-122°C

KOSTENBAUDER e HIGUCHI⁴⁷ prepararam a tetrametilamida do ácido ftálico a partir de uma solução benzênica de cloreto de ácido ftálico com dimetilamina. A amida foi extraída com água e a fase aquosa tratada com carbonato de sódio para neutralizar qualquer ácido resultante do cloreto de ácido que não reagiu. A fase aquosa foi extraída com clorofórmio e a amida separada por evaporação do solven

te orgânico. A tetrametilamida do ácido ftálico foi então purificada por recristalização. O produto final apresentou PF = 121-122°C

Posteriormente, GOPPINGER⁵⁰ mostrou que nas preparações das N,N' dimetilamidas, a dimetilamina pode ser substituída pela dimetilformamida que oferece melhores condições de trabalho eliminando o uso de qualquer solvente outros que os reagentes.

SCHINDLBAUER⁵¹ preparou a tetrametilamida do ácido ftálico partindo do ácido ftálico com dimetilformamida em presença de pentóxido de fósforo.

Esse método de obtenção de amidas é vantajoso para ácidos cujos cloretos ou anidridos não se formam ou se formam com dificuldade. O autor afirma que a síntese direta é favorável sobretudo quando se utilizam hidroxiácidos aromáticos.

A tetrametilamida do ácido ftálico obtida por SCHINDLBAUER apresentou PF = 122-124°C ligeiramente diferente daquele achado por GRAUN e KAISER porém ambas tem espectro infra-vermelho idêntico ν_{CO} : 1643 e 1639 cm^{-1} (em $CHCl_3$) .

II - PARTE EXPERIMENTAL

II - PARTE EXPERIMENTAL

1. Materiais

1.1 Compostos de terras raras. Foram usados óxidos de terras raras de 99,94 de pureza e de procedência Koch and Ligth Laboratories ou Sigma Chemical Co. O óxido de cério utilizado foi de procedência Johnson and Matthey de pureza espectrográfica. Para o caso do lantânio usou-se carbonato de lantânio hexahidratado de 99,9% de pureza de procedência K and K Laboratories.

1.2 Solventes. O nitrometano foi usado como solvente na determinação das condutâncias eletrolíticas dos compostos de adição. A purificação do nitrometano foi feita da seguinte maneira: primeiramente secou-se com cloreto de cálcio anidro, em seguida destilou-se com coluna de fracionamento de aproximadamente 120 cm, empacotada com anéis de Raschig com eficiência de cerca de 10 placas teóricas. Usou-se a fração que destilou a 98°C a pressão ambiente. O nitrometano apresentou condutância específica de $1,9 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

O nitrobenzeno de procedência Mallinckrodt foi utilizado sem purificação e apresentou condutividade específica de $1,7 \times 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

2. Preparação.

2.1 Preparação dos percloratos de terras raras.

Os percloratos de ítrio e de lantanídeos foram preparados a partir de seus respectivos óxidos. Aos óxidos de terras raras adicionou-se solução de ácido perclórico, mantendo-se ligeiro excesso do óxido e aqueceu-se em banho maria. No caso de óxido de praseodímio e de térbio adicionou-se gotas de água oxigenada (Perhydrol Merck). O pH da solução final foi mantido ao redor de 4. O excesso de óxido que não reagiu foi retirado por filtração e ao filtrado juntou-se etanol de maneira a se obter uma solução 0,1 molar em lantanídeo. O óxido de cério foi transformado em perclorato de cério pela digestão do óxido com ácido perclórico na presença de ácido fluorídrico como catalizador e a solução levada à secura. Os cristais obtidos foram dissolvidos em álcool etílico sendo que o pH manteve-se ao redor de 4.

2.2 Preparação de tetrametilamida do ácido ftálico (TMAF)

Esta foi preparada pela reação do ácido ftálico e dimetilformamida em presença de pentóxido de fósforo de acordo com o método descrito por SCHINDLBAUER⁵¹. Colocou-se em um balão de fundo redondo de 3 bocas, 49,8 g (0,3 moles) de ácido ftálico (Merck), 42,6 g (0,3 moles) de pentóxido de fósforo (Baker) e 200 ml de dimetilformamida (Carlo Erba). Adaptaram-se ao balão, um refrigerante cuja saída foi protegida com cloreto de cálcio e um agitador

elétrico. Aqueceu-se a mistura por meio de u'a manta elétrica, deixando-se refluxar durante 10 horas. Após o resfriamento formou-se ácido metafosfórico no fundo do balão na forma de um líquido denso e, como sobrenadante, um líquido avermelhado escuro. O sobrenadante foi separado e deixado em repouso durante a noite após o que formaram-se cristais brancos de TMAF que foram separados por filtração a vácuo. A tetrametilamida do ácido ftálico assim obtida foi purificada duas vezes por recristalização, dissolvendo-se a quente em pouca dimetilformamida. Após o resfriamento os cristais foram filtrados e secos em dessecador a vácuo sobre cloreto de cálcio anidro. O produto após a secagem fundiu entre 122-124°C. O rendimento da reação foi de 50% .

2.3 Preparação dos compostos de adição. A 15 ml da solução etanólica de perclorato de lantanídeo (ca. 0,0015 moles) foram adicionados 3,3 g de TMAF (0,015 moles) dissolvidos em 15 ml de etanol absoluto. Notou-se precipitação imediata para todos os lantanídeos com exceção do itérbio e disprósio, sendo mais lenta para este último. Os compostos de adição foram coletados em funil de placa porosa, lavados com etanol absoluto e secos em dessecador a vácuo sobre cloreto de cálcio anidro.

3. Análise dos compostos obtidos

3.1 Determinação dos íons de terras raras.

Os ions de terras raras foram determinados pelo método clássico de precipitação direta com solução de ácido oxálico, segundo VICKERY⁵², seguido de filtração e calcinação em mufla a 900°C até peso constante. No caso do lutécio fez-se a determinação com EDTA usando xilenol orange como indicador⁵³.

3.2 Determinação do nitrogênio. O nitrogênio foi determinado empregando-se o método de Dumas⁵⁴.

3.3 Determinação do ion perclorato. Amostras de ca. 0,3g em 10 ml de água destilada foram percoladas por coluna de resina Amberlite IR-120 de 50 mesh na forma H⁺. A resina foi em seguida lavada com água destilada até que o volume eluente atingisse 100 ml. O ácido foi então titulado com NaOH 0,130 N usando vermelho de metila como indicador.

3.4 Testes de solubilidade. Foram feitas provas a fim de verificar a solubilidade dos compostos de adição em solventes polares e não polares. Os solventes usados foram: água, metanol, etanol, clorofórmio, acetona, tetracloreto de carbono, éter etílico, benzeno e tolueno. As provas de solubilidade foram feitas qualitativamente, à temperatura ambiente e com pequenas quantidades dos compostos.

3.5 Fluorescência. Os testes qualitativos de fluorescência nos compostos foram feitos por excitação dos mesmos na luz ultravioleta. Utilizou-se uma lâmpada fluorescen

te PHILIPS 125 W, modelo 57202 E/70.

3.6 Medidas de condutância molar. Foram feitas medidas de condutância das soluções milimolares dos compostos em nitrometano e nitrobenzeno. Para o nitrobenzeno empregou-se uma ponte de condutividade da Industrial Instruments Inc, modelo RC-168. As medidas foram feitas com a solução mergulhada em banho termostaticado a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, após 10 minutos, para estabilização da temperatura. Usou-se uma cela Leeds e Northrup com uma constante $K_c = 0,10708 \text{ cm}^{-1}$. Para o nitrometano usou-se condutômetro Methrom, modelo E-332 e cela com uma constante $K_c = 0,087 \text{ cm}^{-1}$ e condições de temperatura como no caso do nitrobenzeno.

3.7 Diagrama de difração de raios X. Os diagramas de raios X, pelo método do pó dos compostos de adição foram obtidos por meio de um aparelho Rigaku-Denke, com difratômetro de pó modelo SG-7 e detector proporcional. Foi utilizada a radiação $K_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ proveniente do anticatodo do cobre, 40 KV e 20 mA e filtro de níquel.

3.8 Espectros de absorção.

3.8.1 Espectros de absorção no infra-vermelho. Os espectros de absorção no infra-vermelho na faixa de 400 a 4 000 cm^{-1} foram obtidos por meio de um aparelho registrador, Perkin Elmer modelo 337, empregando suspensão das substâncias em nujol entre placas de cloreto de sódio. Com a fina

idade de se ter termo de comparação, obteve-se o espectro da TMAF pura.

3.8.2 Espectros de absorção na região do visível e do infra-vermelho próximo.

Os espectros de absorção nas regiões do visível e do infra-vermelho próximo foram obtidos por meio de um Espectrofotometro Cary 17, com resolução de 3 \AA

3.8.2.1 Espectros no estado sólido. Os espectros de absorção dos compostos foram feitos a partir de uma pasta preparada pela mistura do sólido triturado com nujol até homogeneização⁵⁵. A pasta assim preparada foi distribuída sobre uma pequena tira de papel de filtro Whatman Nº 1. Uma tira do mesmo papel embebida em nujol constituiu a referência.

3.8.2.2 Espectros em solução. Foram feitas medidas espectrofotométricas das soluções etanólicas de percloratos de lantanídeos, preparadas conforme item 2.1, e de solução metanólica do $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$ (0,05 M).

Outros dois espectros foram obtidos, adicionando-se à solução metanólica de $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$, quantidades de ligante suficientes para se ter as relações:

$$\text{Ln/TMAF} = 1/6 \text{ e } \text{Ln/TMAF} = 1/10.$$

Os espectros em solução foram obtidos utilizando cuba de 1,00 cm de caminho ótico.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Compostos obtidos e dados analíticos.

Os compostos preparados pela reação das soluções etanólicas dos percloratos de lantanídeos com solução etanólica da TMAF, apresentam aspecto de um pó fino e cores mais claras que aquelas dos correspondentes íons hidratados, (Tabela 1) o que se explica pelo fato dos elétrons 4f estarem blindados pelo octeto $5s^2 5p^6$ não havendo interação pronunciada com o campo ligante. Todos os compostos quando cuidadosamente aquecidos a uma velocidade de 2-4°C/min. começam a se decompor ao redor de 260°C (Tabela 1).

Os dados analíticos apresentados na Tabela 2 mostram a composição $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$ para todos os compostos preparados.

2. Fluorescência.

Os compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$ quando excitados com luz ultra violeta, apresentam o seguinte comportamento: o composto de samário fluoresce com pequena intensidade dando uma coloração rosada, o composto de

Tabela 1 - Coloração e intervalo de decomposição dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$

| Composto de | Coloração | Intervalo de decomposição °C |
|-------------|-------------|------------------------------|
| Y | branca | 265-270 |
| La | branca | 255-265 |
| Ce | branca | 265-270 |
| Pr | esverdeada | 255-260 |
| Nd | lilás-claro | 255-262 |
| Sm | branca | 252-259 |
| Eu | branca | 265-275 |
| Gd | branca | 264-273 |
| Tb | branca | 270-275 |
| Dy | branca | 265-270 |
| Ho | amarelada | 265-275 |
| Er | rosada | 263-274 |
| Tm | branca | 265-275 |
| Yb | branca | 260-270 |
| Lu | branca | 280-285 |

TABELA 2 -Sumário dos resultados analíticos dos compostos de fórmula $Ln(ClO_4)_3 \cdot 4THAF$

| Composto de | Análise % | | | | | |
|-------------|------------|-------|------------|-------|------------|------|
| | LANTANÍDEO | | PERCLORATO | | NITROGÊNIO | |
| | Teor. | Exp. | Teor. | Exp. | Teor. | Exp. |
| Y | 7,01 | 6,97 | 23,54 | 23,57 | 8,85 | 8,83 |
| La | 10,54 | 10,32 | 22,64 | 22,39 | 8,50 | 8,38 |
| Ce | 10,62 | 10,71 | 22,62 | 22,55 | 8,49 | 8,23 |
| Pr | 10,68 | 10,40 | 22,61 | 22,39 | 8,48 | 8,63 |
| Nd | 10,90 | 10,81 | 22,72 | 22,53 | 8,45 | 8,19 |
| Sm | 11,31 | 11,22 | 22,45 | 22,73 | 8,42 | 8,49 |
| Eu | 11,42 | 11,24 | 22,42 | 22,13 | 8,41 | 8,49 |
| Gd | 11,77 | 11,66 | 22,33 | 22,58 | 8,38 | 8,27 |
| Tb | 11,88 | 11,91 | 22,31 | 22,06 | 8,37 | 8,33 |
| Dy | 12,11 | 12,24 | 22,35 | 22,52 | 8,35 | 8,36 |
| Ho | 12,27 | 12,31 | 22,21 | 22,01 | 8,33 | 8,37 |
| Er | 12,43 | 12,18 | 22,17 | 22,28 | 8,32 | 8,19 |
| Tm | 12,53 | 12,38 | 22,14 | 22,29 | 8,31 | 8,09 |
| Yb | 12,80 | 12,53 | 22,07 | 22,20 | 8,28 | 8,19 |
| Lu | 12,92 | 12,71 | 22,04 | 22,03 | 8,27 | 8,11 |

európio apresenta fluorescência intensa avermelhada, o composto de tório fluoresce intensamente dando uma coloração esverdeada e o composto de disprósio fluoresce com coloração amarela.

3. Solubilidade e higroscopicidade.

A Tabela 3 apresenta a solubilidade relativa dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$, à temperatura ambiente, nos solventes: clorofórmio, acetona, éter etílico, benzeno, tolueno, tetracloreto de carbono, metanol, etanol e água. Pode-se notar que os compostos são mais solúveis em solventes polares.

Os compostos preparados não se mostram higroscópicos nas condições em que foram manuseados.

4. Medidas de condutância molar.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos nas medidas de condutância molar das soluções aproximadamente milimolares em nitrometano e nitrobenzeno, dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$

Os resultados da Tabela 4 permitem concluir que:

- a) em nitrometano, os valores das condutâncias indicam eletrólitos do tipo 1:3⁽⁵⁶⁾. Isto sugere que os ions

Tabela 3 - Solubilidade dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$ à temperatura ambiente

| Composto de | Água | Nitrometano | Metanol | Nitrobenzeno | Clorofórmio | Acetona | Etanol | Benzeno | Éter Etílico | Tolueno | Tetraclorato de carbono |
|-------------|------|-------------|---------|--------------|-------------|---------|--------|---------|--------------|---------|-------------------------|
| Y | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | ++ | + | - | - | - | - |
| La | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | ++ | + | - | - | - | - |
| Ce | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | ++ | - | - | - | - | - |
| Pr | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | ++ | + | - | - | - | - |
| Nd | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | ++ | + | + | - | - | - |
| Sm | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | ++ | + | - | - | - | - |
| Eu | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | ++ | + | - | - | - | - |
| Gd | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | ++ | + | + | - | - | - |
| Tb | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | ++ | - | - | - | - | - |
| Dy | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | +++ | + | + | - | - | - |
| Ho | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | ++ | - | - | - | - | - |
| Er | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | ++ | - | - | - | - | - |
| Tm | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | ++ | - | - | - | - | - |
| Yb | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | +++ | - | - | - | - | - |
| Lu | +++ | +++ | +++ | ++ | ++ | +++ | - | - | - | - | - |

+++ muito solúvel

++ solúvel

+ pouco solúvel

- aparentemente insolúvel

TABELA 4 - Condutâncias molares dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$ a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ em nitrometano e nitrobenzeno.

| Composto | Nitrometano | | Nitrobenzeno | |
|----------|---|---------|---|---------|
| | $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ | conc.mM | $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ | conc.mM |
| Y | 253 | 1,04 | 69,3 | 1,00 |
| La | 252 | 1,01 | 75,6 | 1,00 |
| Ce | 258 | 1,00 | 71,6 | 1,02 |
| Pr | 254 | 1,00 | 75,9 | 1,00 |
| Nd | 257 | 0,99 | 75,4 | 1,00 |
| Sm | 249 | 1,03 | 73,2 | 1,03 |
| Eu | 257 | 0,95 | 75,0 | 1,01 |
| Gd | 252 | 1,00 | 72,5 | 1,01 |
| Tb | 256 | 1,03 | 73,7 | 1,00 |
| Dy | 253 | 0,98 | 74,1 | 1,00 |
| Ho | 248 | 1,02 | 70,2 | 1,01 |
| Er | 252 | 1,00 | 71,3 | 1,00 |
| Tm | 246 | 1,00 | 73,9 | 0,90 |
| Yb | 256 | 1,03 | 65,4 | 0,99 |
| Lu | 256 | 0,95 | 69,3 | 1,01 |

percloratos não se acham coordenados ao metal nessa solução, e o número de coordenação provável do ion lantanídeo seria 8, admitindo que a TMAF se comporte como ligante bi coordenativo uma vez que esse número de coordenação é fruquente nesses ions trivalentes^{57,58} (Ver pág. 69)

Um grande número de compostos de adição de percloratos de lantanídeos com ligantes tais como DMA¹⁹, DPPA⁴⁶, HMPA⁴², THU⁴¹ etc. mostra-se também eletrólito do tipo 1:3 em nitrometano.

b) em nitrobenzeno, os valores das condutâncias indicam eletrólitos do tipo 1:3⁽⁵⁶⁾ sugerindo que também neste solvente os ions percloratos não se acham associados aos ions lantanídicos.

5. Diagrama de difração de raios X pelo método do pó.

Nas Tabelas 5 a 8 estão apresentados os diagramas de raios X pelo método do pó, para os compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$

Os difratogramas foram determinados com a finalidade de caracterizar os compostos.

As Tabelas contêm as intensidades relativas das linhas observadas, sendo que o valor 10 foi atribuído à linha mais intensa de cada difratograma. A conversão dos ângulos obtidos, em distâncias interplanares foi feita utilizando o "Data for X-Ray Analysis, Chart for Solution of

Bragg's equation. Parrish and Mack, Vol. 1, 1963" .

Os dados obtidos, quando se comparam as distâncias interplanares e as intensidades das linhas, permitem classificar os compostos em 3 séries: a primeira série compreende os compostos de lantânio ao neodímio, a segunda série os compostos de samário ao érbio e ítrio a terceira compreende os compostos de túlio e itérbio. O composto de lutécio não pertence a nenhuma das três séries citadas.

Os diagramas de difração de raios X foram feitos com os compostos recentemente preparados, mas para o composto de holmio, o diagrama foi feito após envelhecimento, sendo que nesse caso apresentou-se sob uma variedade cristalina que não se enquadrou em nenhuma das séries acima. Entretanto, o composto de holmio classificou-se na série do samário ao érbio e ítrio quando o diagrama de raios X foi feito imediatamente após dissolução em metanol do composto envelhecido e reprecipitação com etanol.

6. Espectro na região do infra-vermelho.

6.1 Espectros no infra-vermelho e posição de coordenação nas amidas.

Existem na literatura, vários trabalhos que descrevem compostos de adição entre iodetos, acetatos, nitratos, percloratos e cloratos de terras raras e N,N dimetilformamida ^{14,15,16,17} nos quais foi observado deslocamen

TABELA 5 - Diagrama de difração de raios X
 pelo método do pó dos compostos
 de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$

| La | | Ce | | Pr | | Nd | |
|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|
| d(Å) | I/I ₀ |
| 10,65 | 10,0 | 10,59 | 10,0 | 10,85 | 10,0 | 10,72 | 10,0 |
| 10,11 | 3,4 | 10,11 | 4,8 | 10,11 | 5,2 | 10,11 | 4,0 |
| 9,21 | 2,5 | 9,12 | 3,8 | 9,26 | 4,7 | 9,17 | 3,9 |
| 8,59 | 2,4 | 8,59 | 3,2 | 8,59 | 5,0 | 8,59 | 2,8 |
| 7,90 | 2,8 | 7,83 | 3,7 | 7,86 | 5,1 | 7,83 | 3,2 |
| 6,81 | 4,7 | 6,76 | 6,0 | 6,81 | 7,4 | 6,78 | 4,6 |
| 6,61 | 2,7 | 6,56 | 4,1 | 6,61 | 5,3 | 6,59 | 3,4 |
| 6,42 | 2,9 | 6,37 | 4,1 | 6,46 | 5,4 | 6,44 | 2,9 |
| 6,26 | 4,0 | 6,21 | 3,6 | 6,28 | 6,3 | 6,24 | 4,4 |
| 5,79 | 2,0 | 5,79 | 3,4 | 5,82 | 4,9 | 5,81 | 2,4 |
| 5,34 | 3,4 | 5,30 | 3,1 | 5,34 | 6,1 | 5,32 | 3,3 |
| 5,21 | 2,7 | 5,20 | 2,8 | 5,24 | 5,6 | 5,21 | 3,3 |
| 4,82 | 2,2 | 4,82 | 3,4 | 4,83 | 5,4 | 4,82 | 2,6 |
| 4,67 | 2,8 | 4,67 | 3,7 | 4,68 | 6,1 | 4,67 | 2,7 |
| 4,57 | 2,3 | 4,56 | 4,2 | 4,58 | 5,8 | 4,58 | 2,9 |
| 4,27 | 2,7 | 4,27 | 3,1 | 4,31 | 6,1 | 4,27 | 2,9 |
| 4,15 | 4,5 | 4,13 | 5,8 | 4,16 | 8,9 | 4,14 | 4,5 |
| 3,95 | 4,8 | 3,93 | 6,8 | 3,94 | 9,3 | 3,93 | 4,8 |
| 3,88 | 5,1 | 3,86 | 7,2 | 3,88 | 9,7 | 3,87 | 5,2 |
| 3,81 | 2,7 | 3,79 | 3,8 | 3,77 | 6,3 | 3,81 | 3,1 |
| 3,75 | 2,4 | 3,74 | 2,8 | 3,65 | 5,4 | 3,74 | 3,2 |
| 3,49 | 1,9 | 3,49 | 3,2 | 3,49 | 5,2 | 3,49 | 2,4 |
| 3,37 | 2,5 | 3,36 | 4,2 | 3,37 | 6,8 | 3,36 | 3,2 |
| 3,19 | 2,0 | 3,15 | 1,3 | 3,17 | 5,5 | 3,14 | 2,3 |

Tabela 6 - Abertura de difração de raios X pelo eixo de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em função do grau de hidratação $(\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$

| $d(\text{Å})$ | 60° | | 45° | | 30° | | 15° | | 10° | | 5° | | 2° | | 1° | |
|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|
| | $1/\sin^2 \theta$ | $d(\text{Å})$ |
| 10,55 | 10,0 | 10,53 | 10,0 | 10,22 | 10,0 | 10,65 | 10,0 | 10,78 | 10,0 | 10,78 | 10,0 | 10,78 | 10,0 | 10,78 | 10,0 | 10,78 |
| 5,28 | 3,5 | 5,00 | 5,5 | 5,00 | 5,7 | 5,03 | 6,0 | 5,35 | 5,7 | 5,35 | 5,7 | 5,35 | 5,7 | 5,35 | 5,7 | 5,35 |
| 0,35 | 3,2 | 0,32 | 5,5 | 0,31 | 3,6 | 0,39 | 5,7 | 0,35 | 6,0 | 0,35 | 5,9 | 0,35 | 5,9 | 0,35 | 5,9 | 0,35 |
| 2,20 | 3,8 | 2,28 | 5,0 | 2,19 | 3,8 | 2,03 | 5,8 | 2,26 | 5,6 | 2,26 | 5,6 | 2,26 | 5,6 | 2,26 | 5,6 | 2,26 |
| 2,59 | 3,5 | 2,51 | 3,5 | 2,56 | 3,2 | 2,55 | 3,2 | 2,55 | 3,2 | 2,55 | 3,2 | 2,55 | 3,2 | 2,55 | 3,2 | 2,55 |
| 2,05 | 4,2 | 2,08 | 6,5 | 2,02 | 3,7 | 2,05 | 6,5 | 2,00 | 6,1 | 2,05 | 6,0 | 2,05 | 6,0 | 2,05 | 6,0 | 2,05 |
| 6,23 | 3,6 | 6,21 | 5,5 | 6,22 | 3,6 | 6,26 | 5,3 | 6,23 | 5,0 | 6,28 | 3,7 | 6,23 | 3,7 | 6,23 | 3,7 | 6,23 |
| 6,00 | 2,9 | 5,59 | 5,5 | 5,20 | 3,5 | 5,20 | 5,0 | 5,00 | 5,0 | 5,00 | 5,1 | 5,20 | 5,1 | 5,20 | 5,1 | 5,20 |
| 5,06 | 3,6 | 5,05 | 6,3 | 5,05 | 3,6 | 5,06 | 5,2 | 5,06 | 5,1 | 5,01 | 5,6 | 5,06 | 5,2 | 5,06 | 5,2 | 5,06 |
| 5,23 | 3,1 | 5,15 | 5,5 | 5,15 | 3,1 | 5,12 | 6,0 | 5,15 | 6,7 | 5,12 | 6,0 | 5,15 | 6,7 | 5,12 | 6,0 | 5,15 |
| 5,20 | 2,5 | 5,29 | 6,5 | 5,16 | 3,2 | 5,29 | 3,9 | 5,10 | 3,6 | 5,31 | 6,3 | 5,10 | 3,9 | 5,19 | 6,6 | 5,16 |
| 5,12 | 2,5 | 5,16 | 6,4 | 5,16 | 2,9 | 5,12 | 6,7 | 5,16 | 6,1 | 5,00 | 6,2 | 5,16 | 5,0 | 5,10 | 6,7 | 5,12 |
| 5,08 | 2,5 | 5,01 | 6,5 | 5,01 | 2,8 | 5,05 | 6,5 | 5,03 | 6,1 | 5,08 | 6,2 | 5,01 | 6,2 | 5,01 | 6,6 | 5,01 |
| 6,03 | 3,2 | 6,03 | 6,3 | 6,02 | 3,2 | 6,03 | 6,0 | 6,03 | 5,6 | 6,07 | 6,4 | 6,03 | 5,6 | 6,03 | 6,2 | 6,03 |
| 6,02 | 3,5 | 6,15 | 6,6 | 6,17 | 2,6 | 6,27 | 6,5 | 6,27 | 3,4 | 6,29 | 5,6 | 6,27 | 6,2 | 6,21 | 6,6 | 6,15 |
| 6,15 | 3,3 | 6,13 | 5,9 | 6,16 | 3,5 | 6,19 | 5,5 | 6,17 | 3,6 | 6,12 | 7,3 | 6,15 | 5,8 | 6,16 | 6,3 | 6,13 |
| 6,00 | 3,8 | 6,00 | 5,9 | 6,00 | 3,3 | 6,02 | 3,7 | 6,00 | 3,6 | 6,00 | 6,8 | 6,00 | 5,3 | 6,01 | 6,2 | 6,00 |
| 2,66 | 6,7 | 2,63 | 2,5 | 2,61 | 6,6 | 2,66 | 2,2 | 2,65 | 2,2 | 2,60 | 9,3 | 2,66 | 2,2 | 2,62 | 9,6 | 2,66 |
| 2,67 | 2,6 | 2,67 | 5,0 | 2,71 | 2,6 | 2,72 | 6,6 | 2,70 | 6,0 | 2,76 | 6,0 | 2,76 | 6,1 | 2,76 | 6,1 | 2,76 |
| 2,66 | 2,3 | 2,65 | 6,5 | 2,65 | 3,5 | 2,65 | 6,1 | 2,66 | 3,7 | 2,66 | 6,1 | 2,66 | 3,5 | 2,67 | 6,1 | 2,65 |
| 2,66 | 3,3 | 2,68 | 9,3 | 2,67 | 3,9 | 2,67 | 6,0 | 2,68 | 3,6 | 2,68 | 6,0 | 2,68 | 6,0 | 2,67 | 6,1 | 2,68 |

TABELA 7 - Diagrama de difração de raios X
pelo método do pó dos compostos
de $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$

| Tm | | Yb | |
|-------|------------------|-------|------------------|
| d(A) | 1/l _o | d(A) | 1/l _o |
| 11,63 | 6,4 | 11,63 | 7,0 |
| 10,59 | 7,8 | 10,59 | 7,7 |
| 9,62 | 6,8 | 9,62 | 7,8 |
| 9,22 | 5,2 | 9,22 | 5,4 |
| 8,59 | 5,5 | 8,59 | 4,9 |
| 8,12 | 5,8 | 8,12 | 6,1 |
| 7,56 | 3,4 | 7,56 | 3,1 |
| 6,71 | 7,0 | 6,71 | 6,3 |
| 6,47 | 4,2 | 6,47 | 3,5 |
| 6,12 | 4,5 | 6,12 | 5,1 |
| 5,24 | 3,5 | 5,23 | 3,0 |
| 5,31 | 3,8 | 5,31 | 3,3 |
| 4,77 | 5,2 | 4,77 | 5,4 |
| 4,51 | 5,5 | 4,55 | 4,1 |
| 4,19 | 7,9 | 4,19 | 7,4 |
| 4,08 | 10,0 | 4,08 | 10,0 |
| 3,87 | 5,1 | 3,87 | 4,1 |
| 3,68 | 3,8 | 3,68 | 3,4 |
| 3,62 | 4,4 | 3,62 | 3,5 |
| 3,52 | 4,5 | 3,52 | 3,5 |
| 3,33 | 4,7 | 3,33 | 3,7 |

TABELA 8 -Diagrama de difração de raios X pelo método do pó do composto $\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$

| $d(\text{Å})$ | $1/I_0$ |
|---------------|---------|
| 10,85 | 8,0 |
| 9,62 | 8,4 |
| 8,94 | 8,6 |
| 7,83 | 4,6 |
| 7,14 | 4,6 |
| 6,61 | 9,2 |
| 6,42 | 4,7 |
| 6,11 | 2,8 |
| 5,23 | 2,6 |
| 5,61 | 2,6 |
| 5,44 | 3,6 |
| 5,04 | 3,8 |
| 4,90 | 4,0 |
| 4,67 | 3,3 |
| 4,48 | 3,7 |
| 4,19 | 10,0 |
| 4,11 | 8,1 |
| 3,87 | 3,7 |
| 3,63 | 5,1 |
| 3,13 | 3,2 |
| 2,99 | 3,1 |

to da banda $\nu_{C=O}$ em relação à amida livre.

Outros autores usaram o ligante N,N dimetilacetamida para preparar adutos com nitratos, percloratos, acetatos, cloratos, iso e tiocianatos e perrenatos das terras raras (18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26) sendo aqui também observados deslocamentos da banda $\nu_{C=O}$ para regiões de menor frequência. Esses deslocamentos são interpretados em termos de uma coordenação através do grupo C=O.

O espectro de absorção no infra-vermelho, da tetrametilamida do ácido ftálico, apresenta as seguintes características: (Figura 2)

- a) uma banda de absorção devida à vibração dos grupos C=O, em 1630 cm^{-1}
- b) uma banda em 1500 cm^{-1} característica da vibração C-N.
- c) quatro bandas de absorção perto da região de $1600-1450 \text{ cm}^{-1}$ características de estruturas aromáticas. Elas ocorrem em 1590 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} e aproximadamente 1460 cm^{-1} , causadas por vibrações esqueletais C=C no plano ⁵⁹.
- d) bandas características do Nujol em aproximadamente 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} causadas por estiramento C-H e em 1460 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} causadas por deformações C-H.
- e) diversas bandas na região de $700-1300 \text{ cm}^{-1}$ características do anel aromático substituído: são vibrações de deformação dos átomos de H que permanecem no anel ($650-1000 \text{ cm}^{-1}$) ou dependentes da substituição orto.

6.2 Bandas do perclorato no infra-vermelho.

A espectroscopia de absorção no infra-vermelho do ion perclorato foi estudada por muitos autores^{60, 61, 62, 63}, sobretudo com a finalidade de verificar se o grupo está ou não coordenado a complexos.

O ion perclorato livre pertence ao grupo pontual T_d , com nove graus vibracionais de liberdade, distribuido em quatro modos vibracionais normais de ν_1 a ν_4 .

No ion livre, somente duas frequências de absorção ν_3 e ν_4 são ativas no infra-vermelho. No caso de coordenação do ion perclorato, há abaixamento de simetria do ion tetraédrico para C_{3v} ou C_{2v} conforme a coordenação se dá por um ou dois de seus átomos de oxigênio.

Quando a coordenação se dá por oxigênio, as vibrações ν_3 e ν_4 são desdobradas em duas bandas e as vibrações ν_1 , ν_2 tornam-se ativas no infra-vermelho.

Todos os percloratos iônicos sólidos apresentam espectro infra-vermelho semelhante: a banda ν_3 aparece em torno de 1100 cm^{-1} como uma banda larga e a banda ν_4 em torno de 630 cm^{-1} . Algumas vezes a banda ν_1 aparece muito fraca ao redor de 930 cm^{-1} devido a uma distorção do ion perclorato no retículo cristalino⁶³

6.3 Análise dos espectros infra-vermelhos dos compostos obtidos.

Na Tabela 9 estão apresentadas algumas das frequências observadas nos espectros dos compostos de fó-

TABELA 9 - Algumas frequências observadas nos espectros infra-vermelhos dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$ (em cm^{-1}).

| Composto de | $\nu_{\text{C=O}}$ | $\nu_{\text{C-N}}$ | $\nu_{3\text{ClO}_4^-}$ | $\nu_{4\text{ClO}_4^-}$ |
|-------------|--------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|
| Y | 1610 | 1522 | 1095 | 620 |
| La | 1610 | 1520 | 1090 | 621 |
| Ce | 1610 | 1520 | 1095 | 622 |
| Pr | 1610 | 1525 | 1095 | 621 |
| Nd | 1600 | 1520 | 1095 | 620 |
| Sm | 1610 | 1522 | 1095 | 622 |
| Eu | 1610 | 1520 | 1095 | 622 |
| Gd | 1610 | 1525 | 1095 | 623 |
| Tb | 1610 | 1525 | 1095 | 622 |
| Dy | 1605 | 1520 | 1095 | 621 |
| Ho | 1610 | 1525 | 1095 | 622 |
| Er | 1610 | 1520 | 1095 | 621 |
| Tm | 1605 | 1515 | 1095 | 621 |
| Yb | 1610 | 1522 | 1095 | 621 |
| Lu | 1605 | 1518 | 1095 | 622 |
| TMAF | 1630 | 1500 | | |

mula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$ e do ligante livre em emulsão de Nujol. As Figuras 3-17 mostram os espectros obtidos com os compostos estudados. A Figura 2 apresenta o espectro da TMAF.

Segundo os dados espectrais podemos chegar às seguintes conclusões:

a) a banda de absorção correspondente à frequência de estiramento dos grupos C=O foi encontrada em 1630 cm^{-1} na TMAF livre. A banda de absorção correspondente à vibração de estiramento do grupo C-N foi encontrada em 1500 cm^{-1} na amida livre.

b) nos compostos de adição aparece uma banda na região de 1610 cm^{-1} com deslocamento de aproximadamente 20 cm^{-1} para regiões de menor frequência das vibrações de estiramento do grupo C=O e de cerca de 20 cm^{-1} para regiões de maior frequência da vibração de estiramento do grupo C-N, ambos em relação à amida livre.

Os deslocamentos do grupo C=O e C-N podem ser interpretados em termos de uma coordenação através do grupo C=O. Os deslocamentos observados são pequenos indicando provavelmente uma ligação fraca lantanídeo-ligante o que pode ser atribuído ao efeito de ressonância do anel benzênico que diminui a densidade eletrônica do oxigênio da carbonila e conseqüentemente sua capacidade doadora.

Em alguns dos compostos analisados como os samário, disprósio, holmio e itérbio e lutécio nota-se a

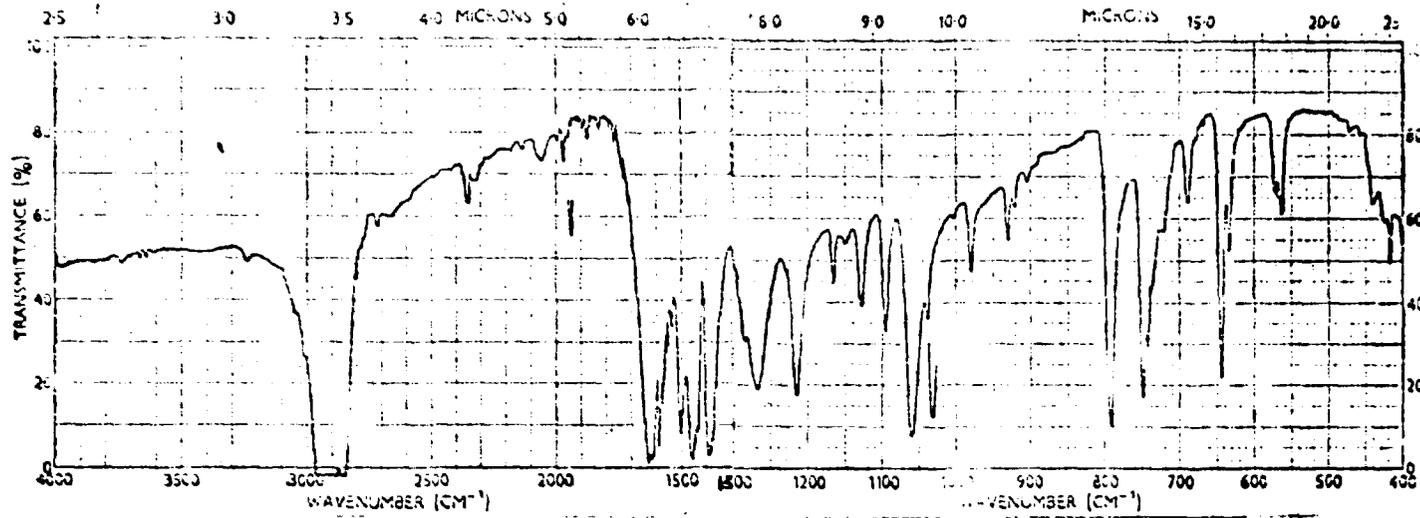


Fig. 2 - Espectro de absorção na região do Infra-vermelho da TMAF

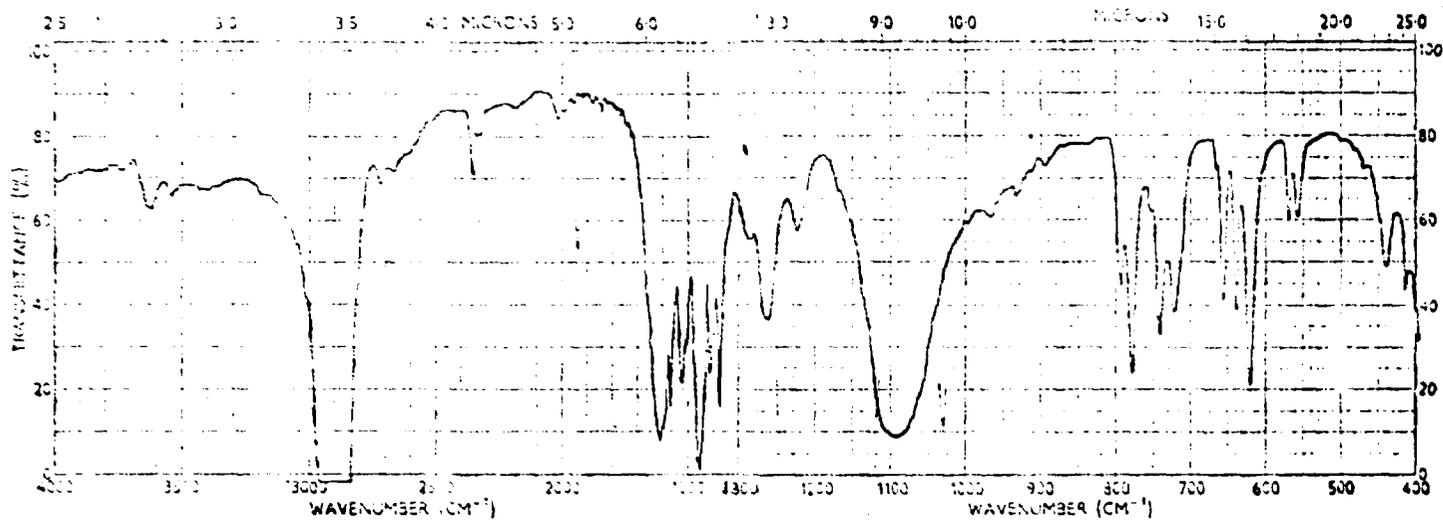


Fig. 3 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula geral $Y(ClO_4)_3 \cdot 4TMAF$

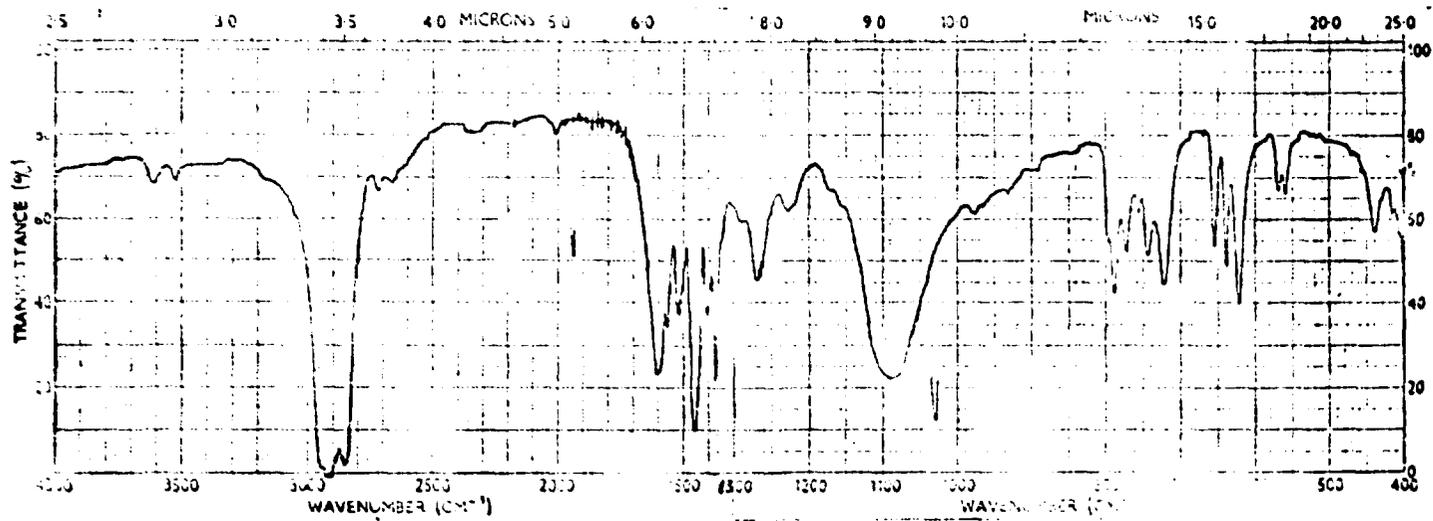


Fig. 4 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula geral $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{THAF}$

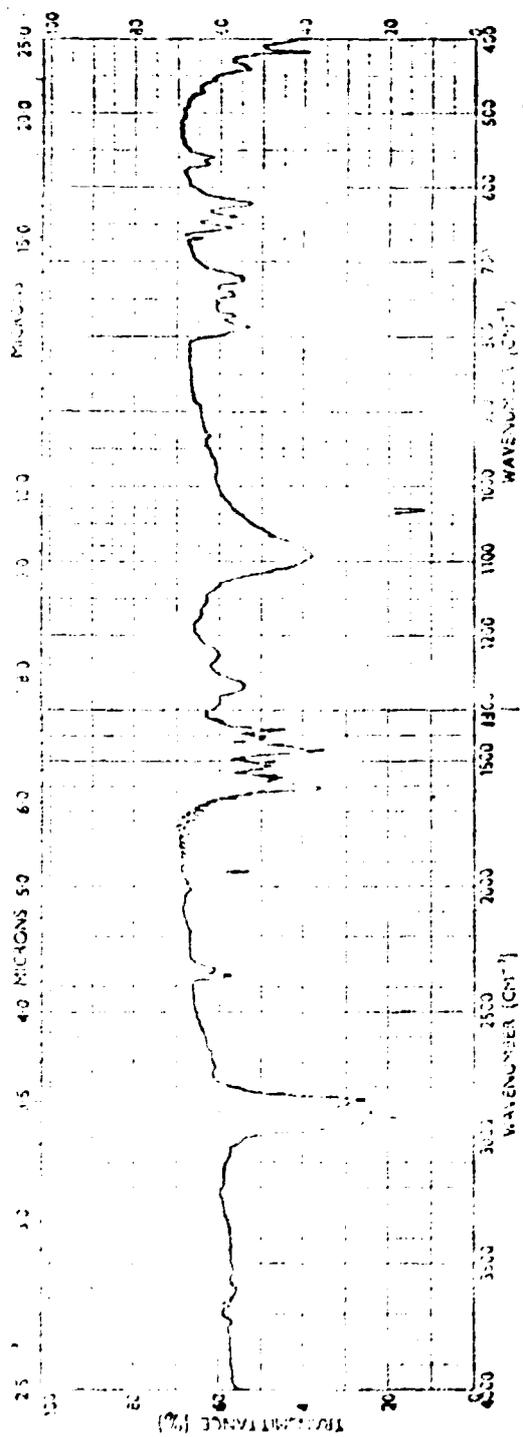


Fig. 5 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho do co. posto de fórmula geral $Ce(CIO_4)_3 \cdot 4THAF$

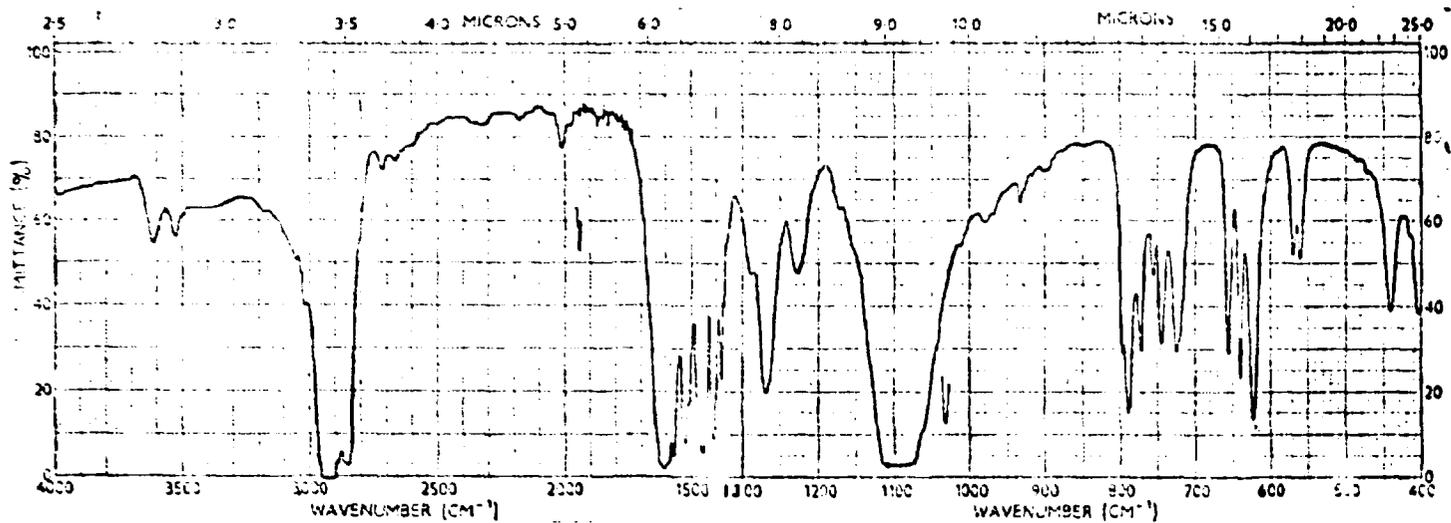


Fig. 6 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula geral $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$

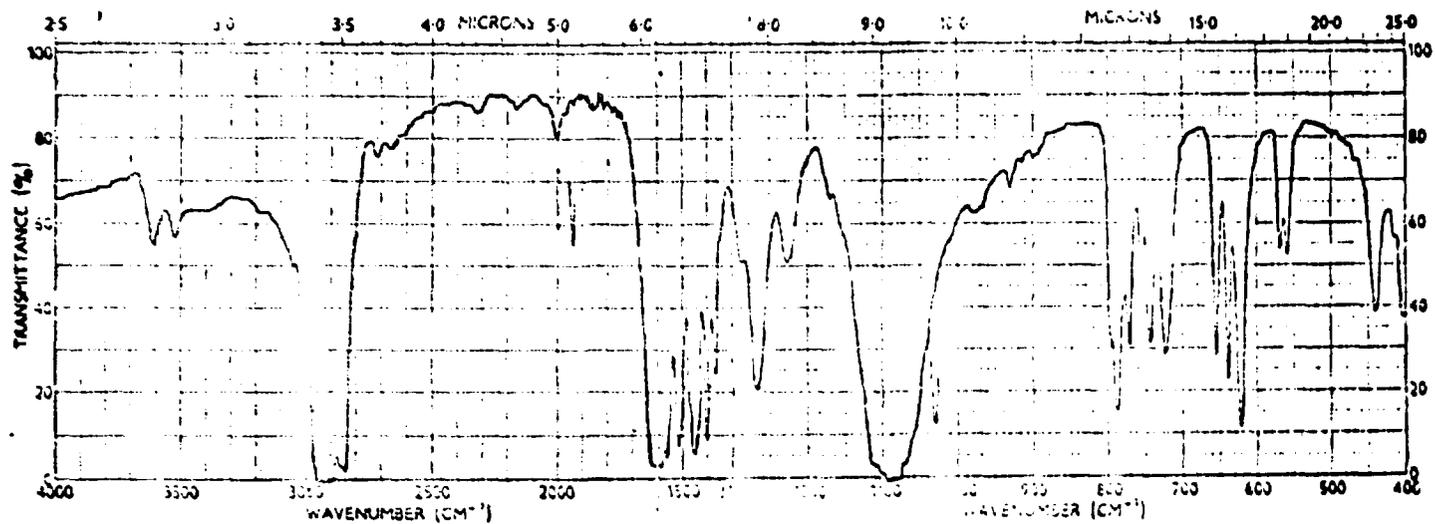


Fig. 7 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula geral $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$

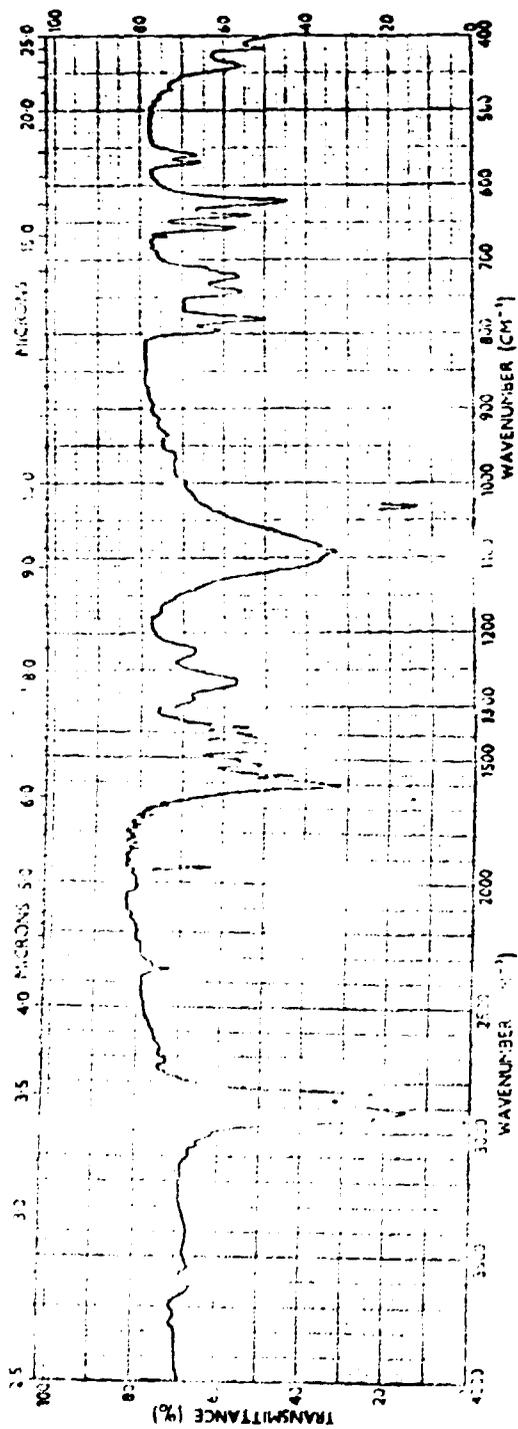


Fig. 8 - Espectro de absorção na região do Infra-vermelho do composto de fórmula geral $\text{Sm}(\text{C}_{10}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$

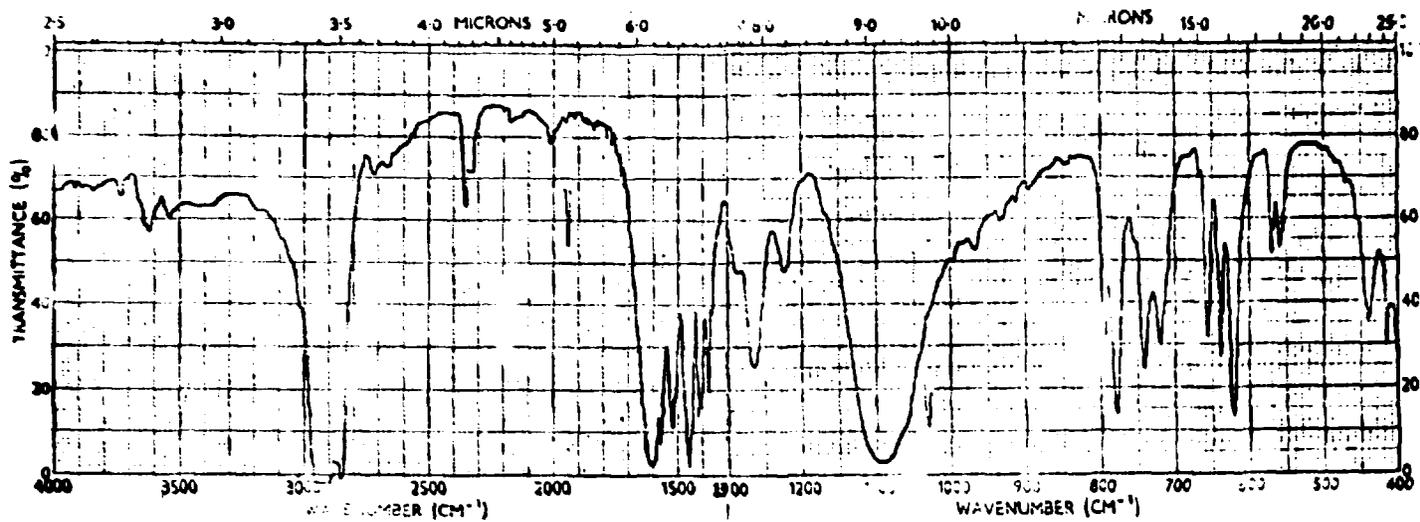


Fig. 9 - Espectro de absorção na região do infra vermelho do composto de fórmula geral $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{THAF}$

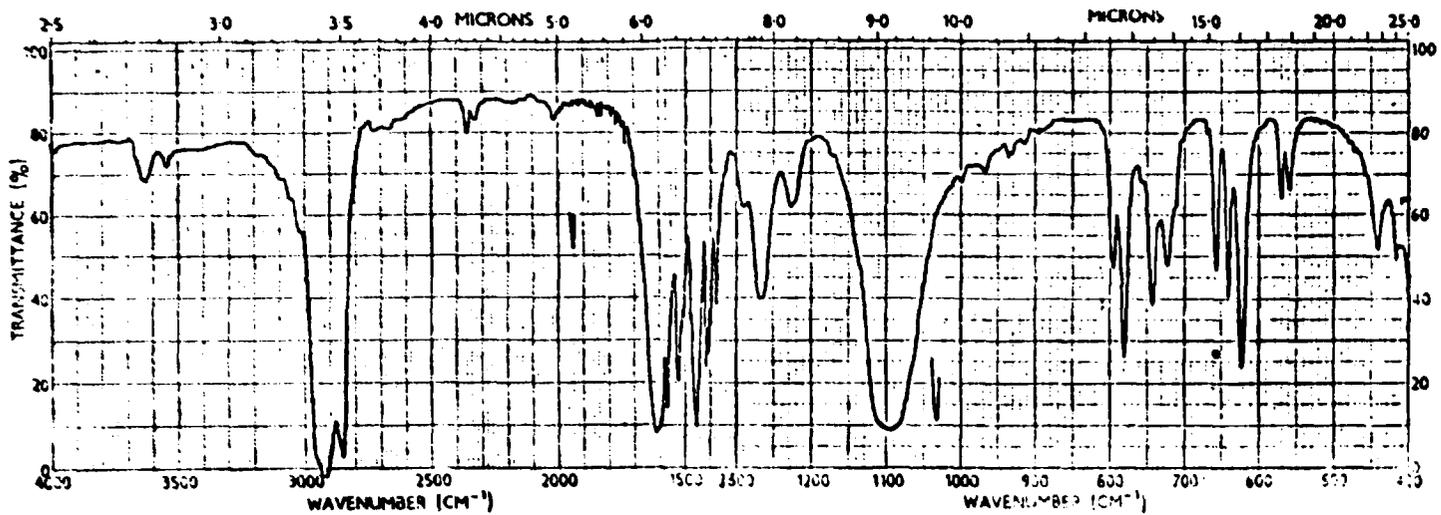


Fig. 10 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula geral $Gd(ClO_4)_3 \cdot 4TMAF$

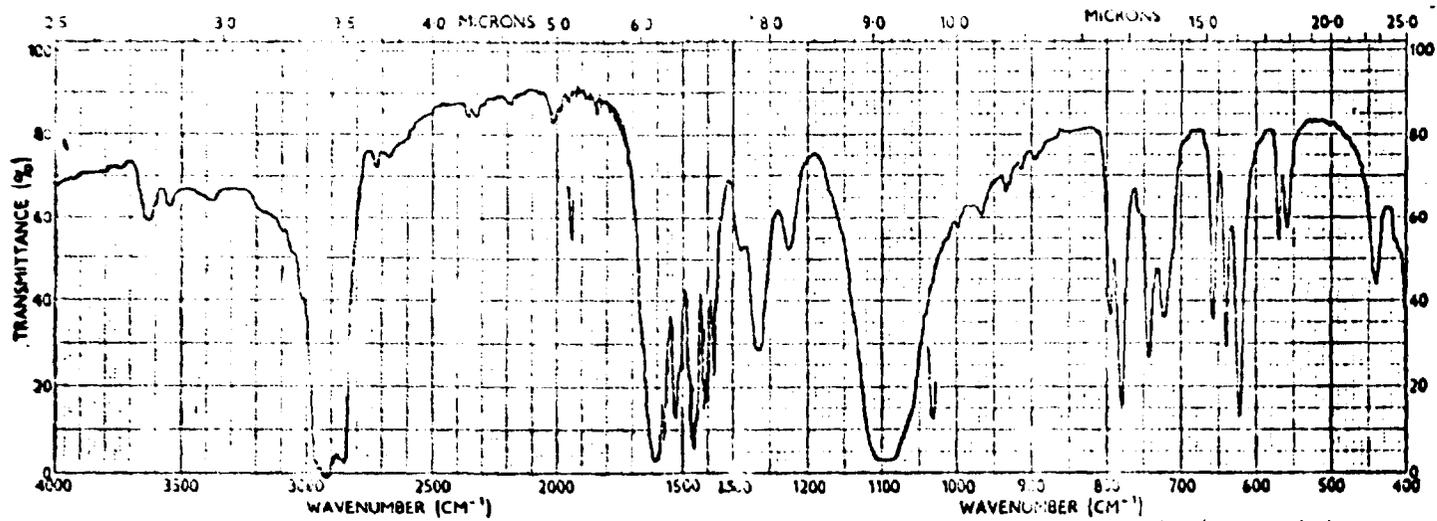


Fig. 11 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula geral $Tb(ClO_4)_3 \cdot 4TMAF$

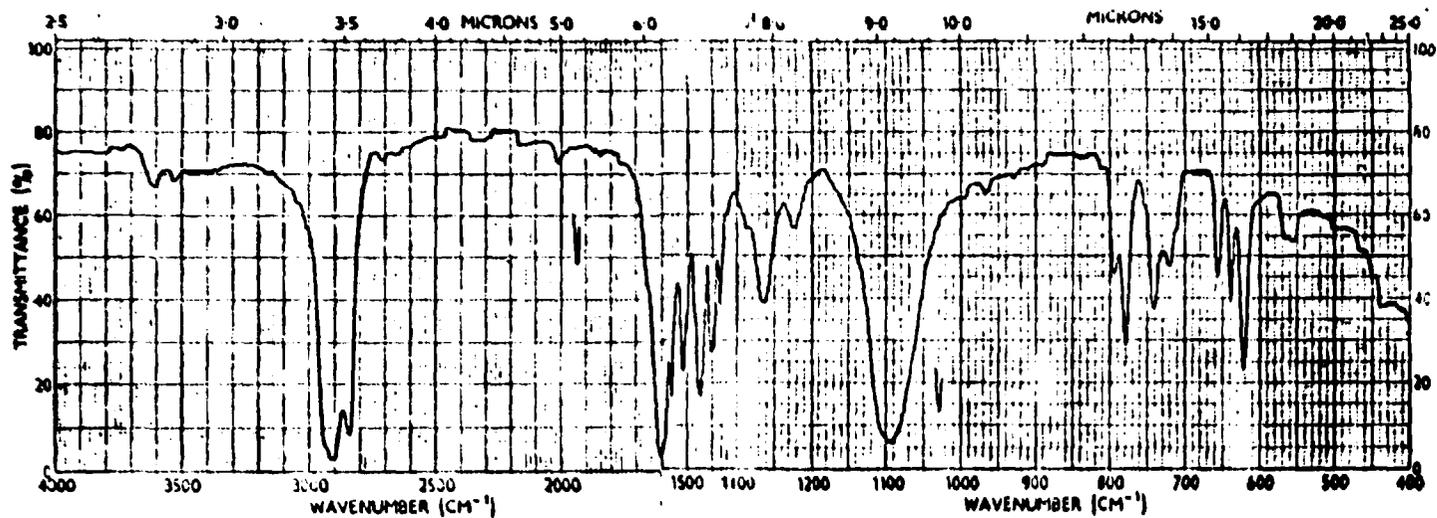


Fig. 12 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula geral $Dy(ClO_4)_3 \cdot 4THAF$

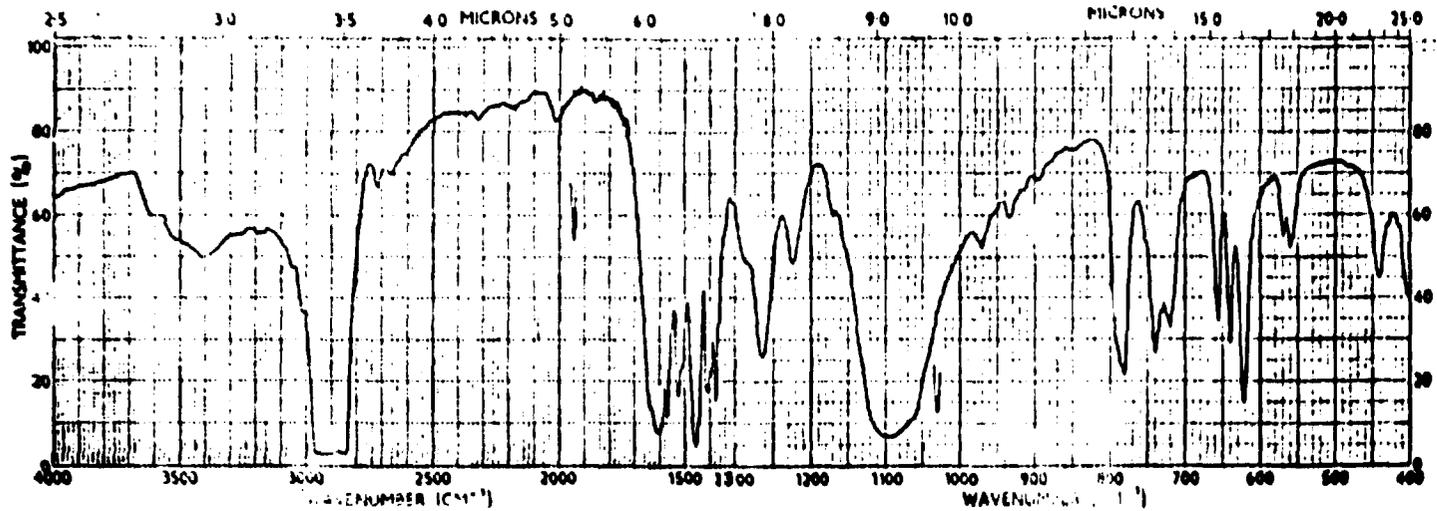


Fig. 13 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula geral $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$

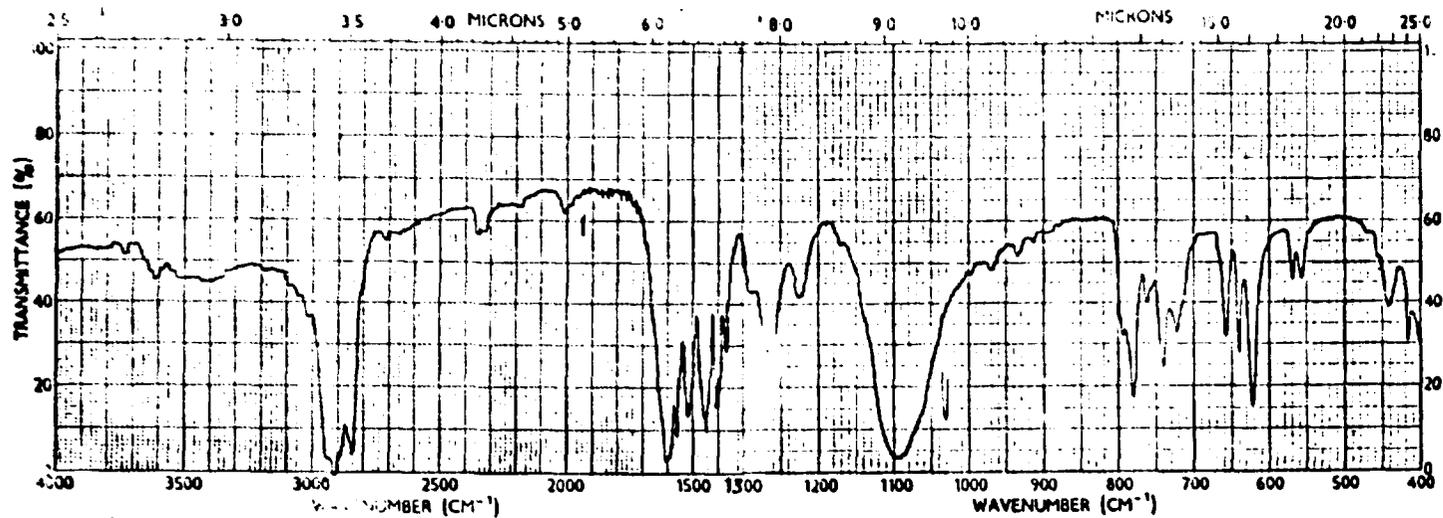


Fig. 14 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula geral $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{THAF}$

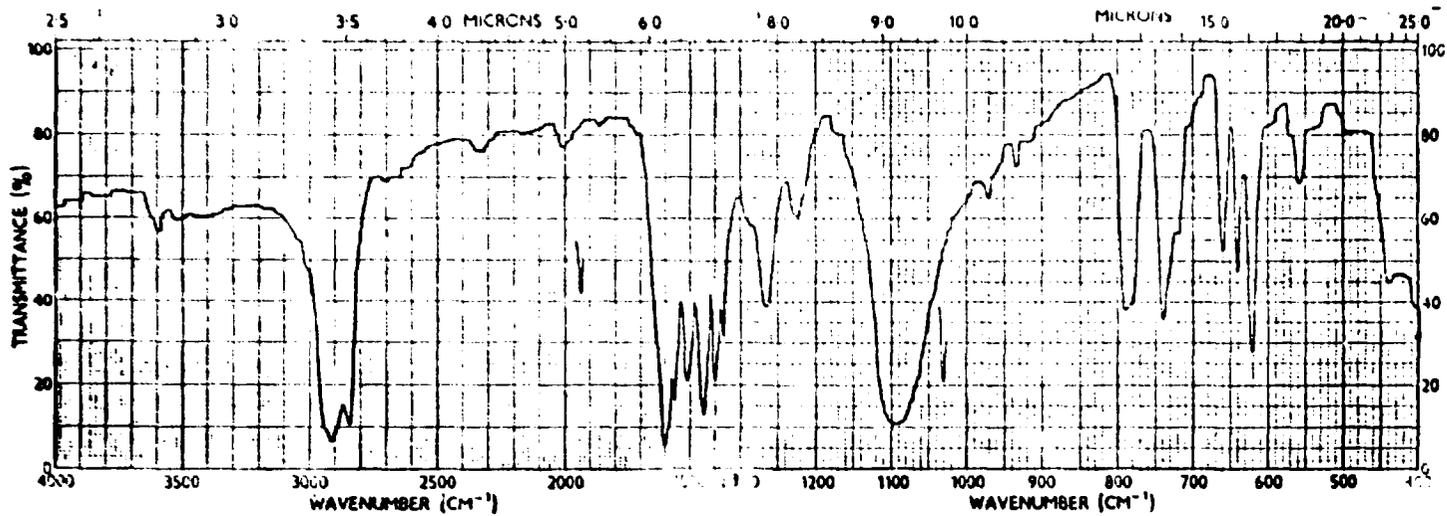


Fig. 15 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula geral $Tm(ClO_4)_3 \cdot 4TMAF$

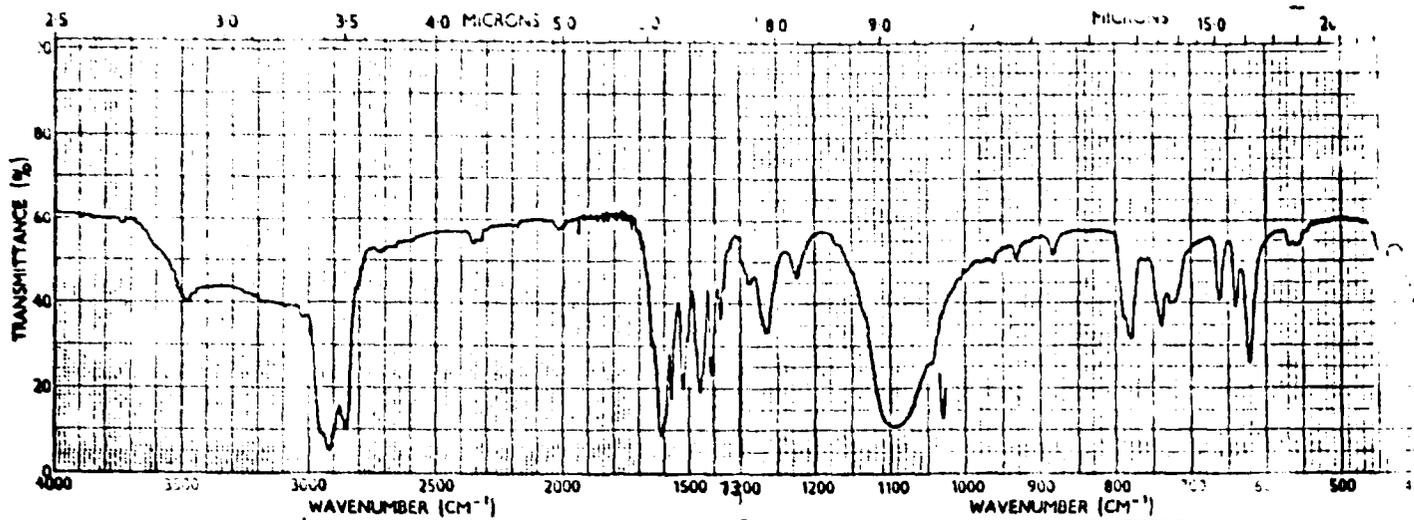


Fig. 16 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula geral $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{THAF}$

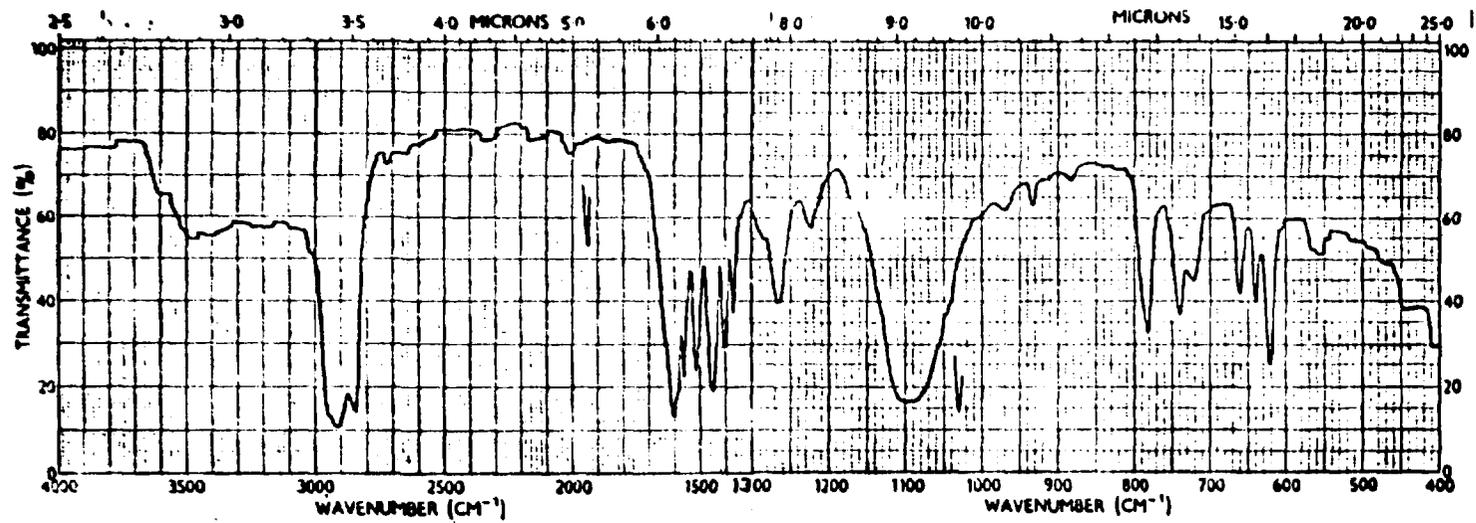


Fig. 17 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula geral $\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$

presença de ombros não muito bem definidos na banda correspondente ao estiramento do grupo carbonila, o que pode ser atribuído a efeitos provocados pelo estado sólido.

c) não foram obtidas bandas de absorção (3710 cm^{-1} e 1630 cm^{-1}) devidas à presença de água nos compostos preparados indicando que todos os compostos são anidros.

d) a simetria do íon perclorato livre é mantida em todos os compostos preparados. A presença de uma banda larga em 1095 cm^{-1} (ν_3) e de um pico bem definido em 620 cm^{-1} (ν_4) permitem essa conclusão.

Essa afirmativa está de acordo com os dados de condutância molar em nitrometano e nitrobenzeno que mostram serem os compostos, eletrólitos 1:3

A não coordenação do íon perclorato nos compostos de adição é bastante comum^{27, 41, 44, 63} embora em alguns casos ele se encontre coordenado nos adutos de percloratos lantanídicos^{43, 46}.

7. Espectros na região do visível e do infra-vermelho próximo.

7.1 Espectros de absorção eletrônica dos compostos de lantanídeos.

Os espectros de absorção dos íons tripositivos dos lantanídeos que aparecem na região do visível e do infra-vermelho próximo, apresentam bandas estreitas e de baixa intensidade e são resultantes de transições eletrônicas

cas de suas camadas 4f parcialmente preenchidas⁶⁵.

No caso do íon livre, essas transições se dão entre estados de mesma configuração sendo portanto proibidas pela Regra de Laporte. Entretanto, absorções ocorrem quando o arranjo do íon carece de centro de simetria ou por acoplamento com vibrações moleculares quando houver centro de simetria.

Nos complexos lantanídicos observam-se também bandas estreitas e fracas semelhantes àquelas dos íons livres. Ainda, na presença de agentes complexantes, observam-se 3 (três) efeitos de tipos distintos quando se comparam os espectros de absorção dos complexos com aquelas dos respectivos íons livres⁶⁶.

- a) Deslocamento das bandas
- b) Desdobramento das linhas espectrais
- c) Variação na intensidade dessas linhas

a) Deslocamento das bandas:

O efeito de deslocamento das bandas (efeito nefelaxético) explicado por JORGENSEN⁶⁷ tem sido especialmente estudado nos complexos de neodímio⁶⁸, de praseodímio⁶⁹, de érbio e de túlio⁷⁰

b) Desdobramento de linhas:

O desdobramento das linhas espectrais nos espectros de absorção dos complexos lantanídicos é pequeno quando comparado com o dos metais de transição, devido à blindagem dos orbitais 4f pelo octeto $5s^2 5p^6$. Esses

desdobramentos podem ser causados pelo campo cristalino, pelo acoplamento spin-orbita e pela repulsão intereletrônica, em ordem crescente de importância.

c) Variação na intensidade das bandas:

Verifica-se que para alguns ions lantanídicos ocorre uma intensa variação na intensidade de algumas de suas bandas estreitas de absorção, quando as moléculas de água na esfera de coordenação são substituídas por determinados ligantes. Essas bandas foram chamadas de hipersensitivas por JORGENSEN e JUDD⁷¹.

Diversos autores⁷¹⁻⁷⁶ procuraram explicar a natureza dessas transições mas até o momento não foi encontrada uma teoria geral satisfatória para explicar o fato.

7.2 Espectros no estado sólido dos compostos de Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, e Er³⁺ e das soluções etanólicas dos percloratos lantanídicos.

As Figuras 18-25 apresentam os espectros de absorção no estado sólido dos compostos de praseodímio, neodímio, holmio, érbio com tetrametilamida do ácido ftálico e das soluções etanólicas dos percloratos lantanídicos.

No composto de praseodímio (Fig.18) não se notou desdobramento em qualquer uma das bandas quando comparadas com as do ion em solução, sendo o deslocamento dessas bandas muito pequeno.

No desdobramento da banda proveniente das transições $^4I_{9/2} \longrightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ (hipersensitivas,

580 nm) observado no espectro de absorção eletrônica do composto de neodímio (Fig.19), é onde o efeito do campo cristalino sobre o ion Nd^{+3} no complexo provocando a quebra da degenerescência de seus níveis J, se apresenta mais acentuado.

No caso do complexo de holmio (Fig.20), não houve deslocamento e a pequena variação na estrutura das bandas, torna-se de difícil análise devido à baixa absorção do lantanídeo.

O desdobramento da banda $4I_{15/2} \longrightarrow 2H_{11/2}$ (524 nm) (Fig.21) do composto de érbio é explicado como no caso do composto de neodímio; não se nota deslocamento das bandas.

Deve-se salientar que, em oposição aos complexos dos metais de transição do tipo d onde correlação entre estrutura e espectros eletrônicos é bem compreendida em termos da teoria do campo ligante⁷⁷, nos complexos lantanídicos essa correlação é limitada. Essa limitação deve-se ao fato de que nos ions lantanídicos os eletrons envolvidos nas transições responsáveis pelas bandas espectrais acham-se blindados pela influência externa dos ligantes, sendo extremamente pequenos os efeitos do meio sobre as energias os orbitais 4f, de tal maneira que o desdobramento total do campo cristalino não ultrapassa uma variação de 200 a 300 cm^{-1} .

7.3 Espectros do composto de neodímio em solução de metanol.

As figuras 26-27-28 mostram os espectros de uma solução 0,05M do composto de neodímio em metanol e da mesma solução com adição de TMAF de maneira a se obter as relações: $Nd/TMAF=1/6$ e $Nd/TMAF=1/10$ respectivamente.

Pela análise desses espectros e do espectro do $Nd(ClO_4)_3$ em solução etanólica verifica-se:

- a) pequenos deslocamentos da ordem de aproximadamente 5 nm para região do vermelho, no composto de $Nd(ClO_4)_3 \cdot 4TMAF$ em metanol indicando ter ocorrido uma interação lantanídeo-ligante (Fig. 26 e 23)
- b) alteração na estrutura das bandas em 750 nm, 580 nm e 520 nm do composto de neodímio fato este que indicaria uma interação lantanídeo-ligante (Fig. 26 e 23)
- c) verifica-se uma intensificação de aproximadamente 2 vezes nas bandas em 750 nm, 580 nm, 352 nm no composto de neodímio em metanol quando comparadas com aquelas da solução etanólica do perclorato de neodímio (Fig. 26 e 23)
- d) comparando os espectros das Figs. 26, 27 e 28 nota-se uma ligeira intensificação da banda em 580 nm o que poderia ser indicativo da existência de outras espécies. O composto parece ser ligeiramente dissociado em solução prevalecendo a espécie 1:4 devido à semelhança com o espectro do composto no estado sólido.
- e) a análise dos espectros do composto de neodímio em Nujol e em solução metanólica (Fig. 19 e 26) mostra que o espectro e posição das bandas permanecem os mesmos, po-

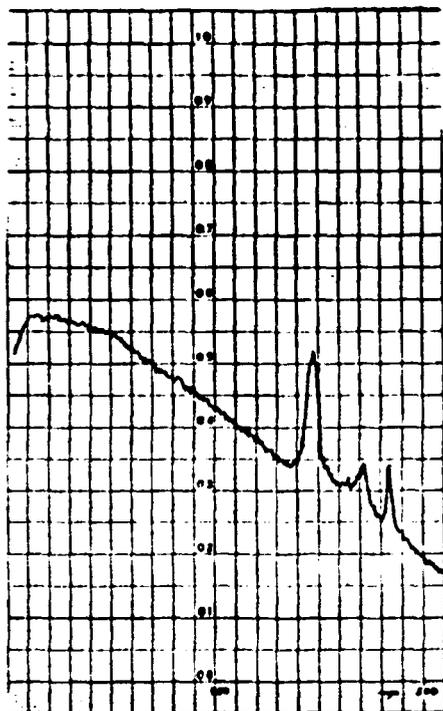


Fig. 18 - Espectro de absorção do $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$ em nujol

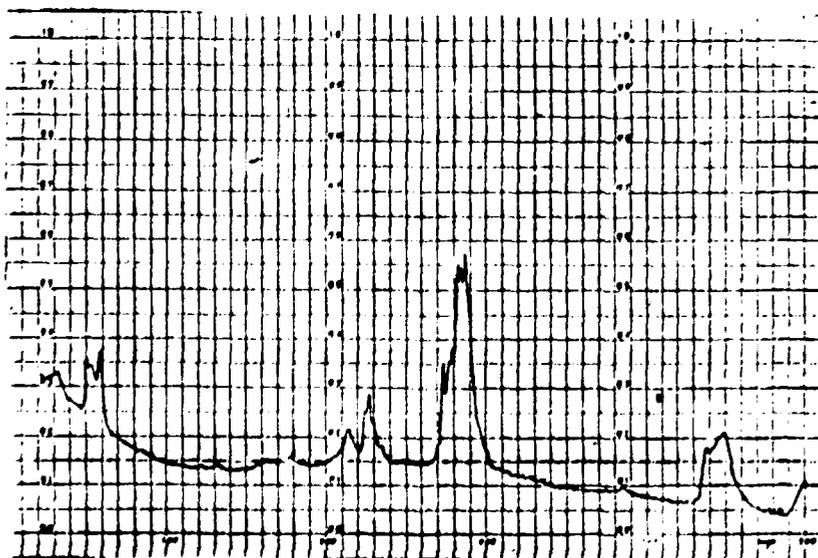


Fig. 19 - Espectro de absorção do $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$ em nujol

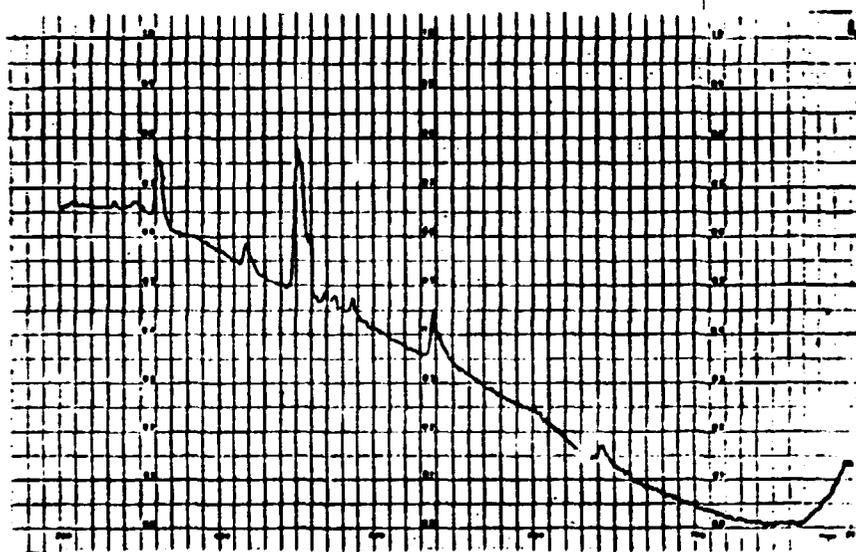


Fig. 20 - Espectro de absorção do $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{TMAF}$ em nujol

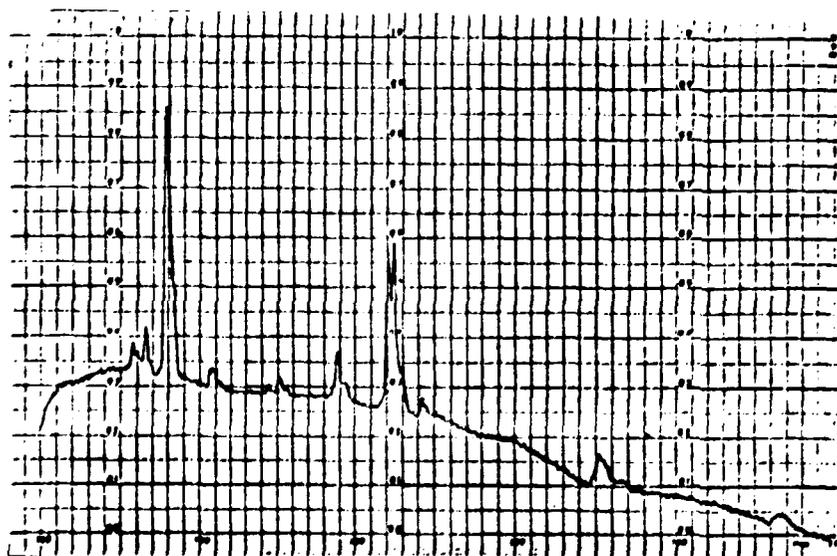


Fig. 21 - Espectro de absorção do $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$ em nujol



Fig. 22 - Espectro de absorção da solução etanólica 0,1M de $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3$.



Fig. 23 - Espectro de absorção da solução etanólica 0,1M de $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$.



Fig. 24 - Espectro de absorção da solução etanólica 0,1M de $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3$



Fig. 25 - Espectro de absorção da solução etanólica 0,1M de $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$



Fig. 26 - Espectro de absorção da solução metanólica 0,05M de $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{TMAF}$



Fig. 27 - Espectro de absorção da solução metanólica 0,05M de $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$ e 0,1M de TMAF



Fig. 28 - Espectro de absorção da solução metanólica 0,05M de $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMAF}$ e 0,3M de TMAF

rêm no composto sólido elas aparecem mais desdobradas.

8. Análise termogravimétrica e termodiferencial

Foram efetuadas análises termogravimétricas (perdas de massa em função do aquecimento) de alguns compostos preparados, por meio de uma termobalança Deltatherm modelo D-4000.

Esses compostos mostraram início de decomposição ao redor de 250°C seguida de explosão em torno de 405°C o que impossibilitou o estudo da decomposição termogravimétrica.

A Fig. 29 apresenta o termograma obtido com o composto de túlio (50 mg), em atmosfera de ar, a uma velocidade de aquecimento de 6°C/min.

A análise térmica diferencial baseia-se nas transformações físicas e químicas que sofre uma substância quando aquecida a uma velocidade uniforme, em comparação com um material termicamente inerte. As diferenças de temperatura entre a amostra e o material inerte são registradas em gráfico de maneira que as reações endotérmicas ou exotérmicas, quando ocorrem, aparecem como deflexões em sentidos opostos.

Utilizou-se um aparelho de análise termodiferencial Deltatherm modelo D-2000 e uma velocidade de aquecimento de 6°C/min para obtenção das curvas termodiferenciais dos compostos preparados.

Foram usadas 10 mg do composto de lântanio e uma sensibilidade de 50%, 15 mg do composto de cério e uma sensibilidade de 25%, 20 mg do composto de praseodímio e sensibilidade de 10% e 5 mg do composto de neodímio e sensibilidade de 100%.

Para os outros compostos foram usadas massas de 10 mg e sensibilidade de 100% sendo que para o composto de Pr (Fig.33) repetiu-se a análise nessas mesmas condições.

Todos os compostos foram diluídos com alumina, para a realização das análises.

Os gráficos obtidos estão apresentados nas Figs. 30, 31, 32 e 33.

Os compostos de La, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Dy, Er, Eu, Tm, Yb e Lu apresentam picos endotérmicos entre 100 e 150°C, enquanto que os de Y e Sm apresentam nesse mesmo intervalo de temperatura, picos exotérmicos. Ambos os picos, endotérmicos e exotérmicos, provavelmente correspondem a mudanças de estrutura, pois nessa região não se observou perda de massa na decomposição termogravimétrica

Podemos notar que todos os compostos apresentam um pico exotérmico na região ao redor de 300°C e um segundo pico exotérmico que surge entre 370 e 440°C, - que correspondem respectivamente à temperatura na qual há início de decomposição (cheiro característico de aminas) e início de decomposição total com formação dos óxidos.

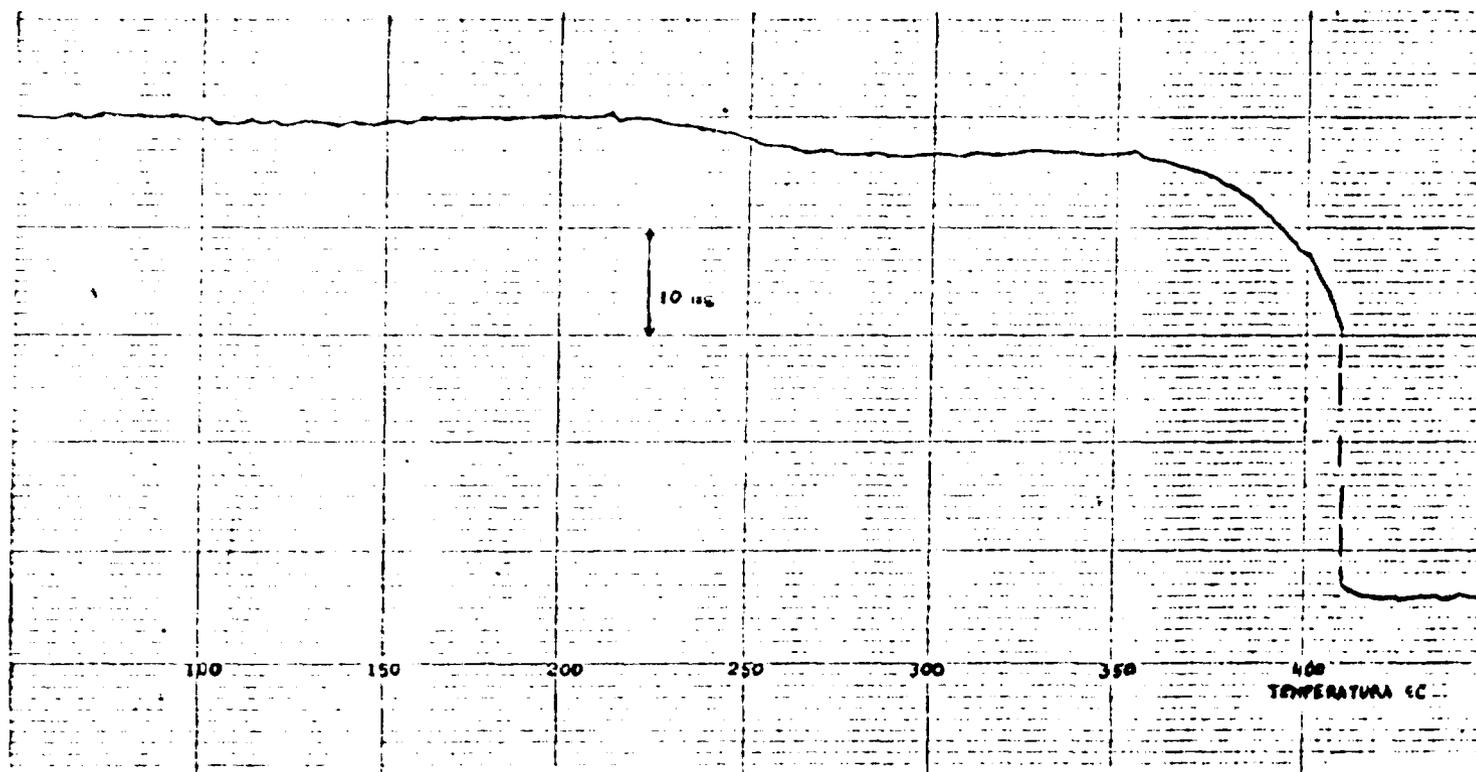


Fig. 29 Análise termogravimétrica do composto $Tm(ClO_4)_3 \cdot 4TMAF$

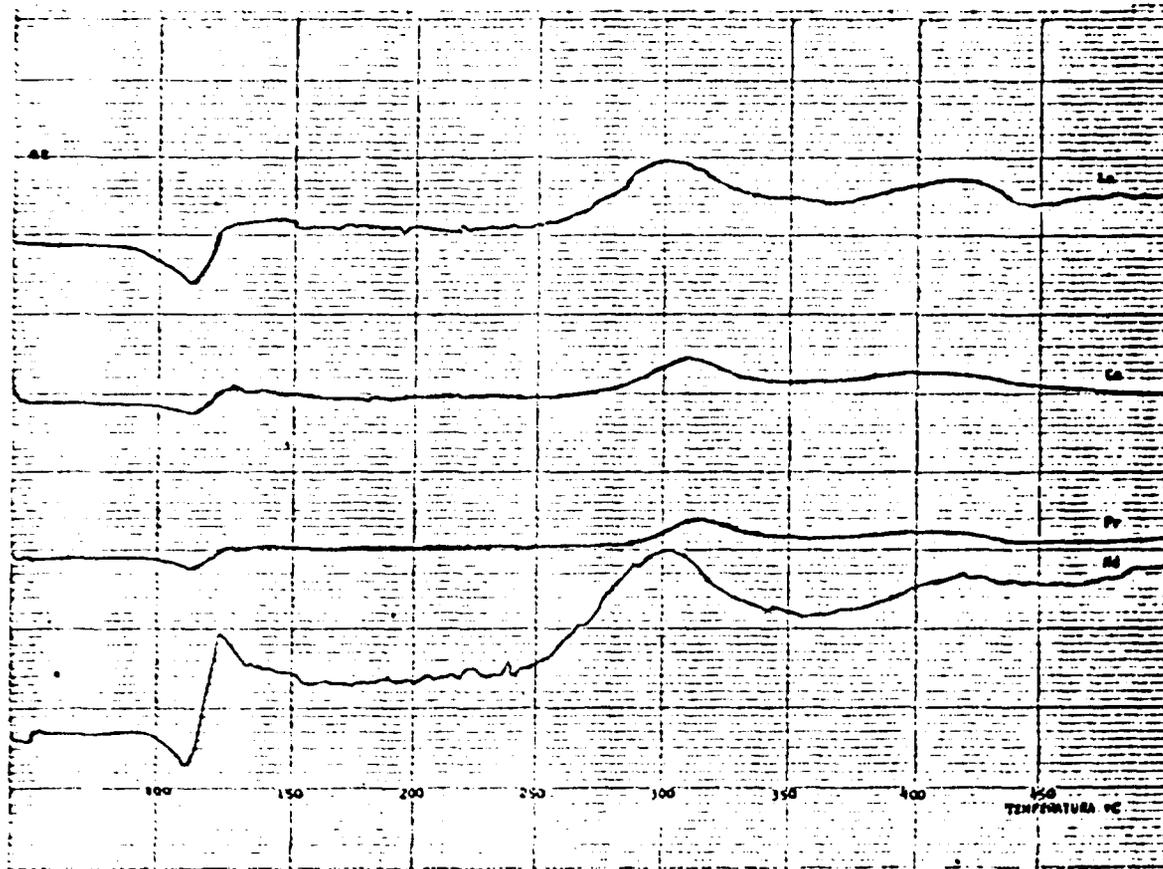


Fig. 30 Análise térmica diferencial dos compostos de La, Ce, Pr e Nd

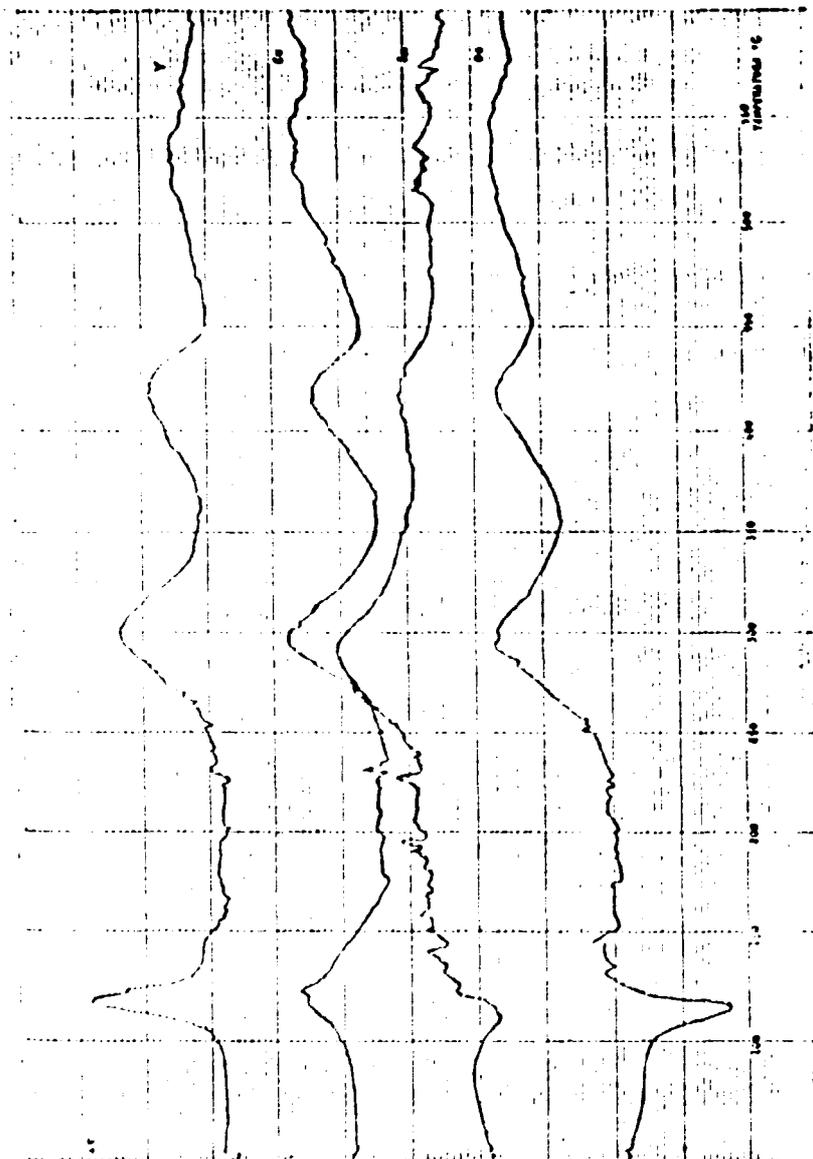


Fig. 31 Análise térmica diferencial dos compostos de Y, Eu, Sm e Gd



Fig. 32 Análise térmica diferencial dos compostos de Tb, Ho, Dy e Er



Fig. 33 Análise térmica diferencial dos compostos de Tm, Yb, Lu e Pr

Nota-se também um efeito fortemente endotérmico na região entre 100 e 150°C no composto de Tb quando comparado com os demais.

9. Considerações sobre a coordenação dos lantanídeos e ítrio à TMAF

As Figs. 34-35, 36-37 mostram o modelo da tetrametilamida do ácido ftálico fotografada em diferentes posições.

Analisando o modelo, acreditamos que a posição dos grupos carbonila mais favorável para coordenação é aquela apresentada nas Figs. 36-37

Deve-se considerar que não há possibilidade de rotação total dos grupos dimetilamido ao redor dos seus carbonos aromáticos, existindo provavelmente as duas formas (Figs. 34-35 e 36-37)

As posições encontradas nas Figs. 36-37 revelam que os dois oxigênios do grupo carbonila encontram-se a uma distância maior que no outro caso, (Figs. 34-35) o que energeticamente, à primeira vista, é uma situação mais favorável.

O modelo acima mostra que a TMAF pode agir como ligante bidentado e dessa maneira o número de coordenação dos lantanídeos seria 8 em todos os compostos estudados, valor frequente para esses ions trivalentes 44-57-23

Entretanto somente estudos estruturais de difração poderão confirmar essa afirmação.



Fig. 34 Modelo da TMAF

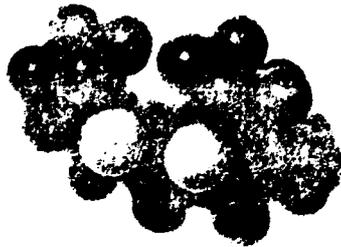
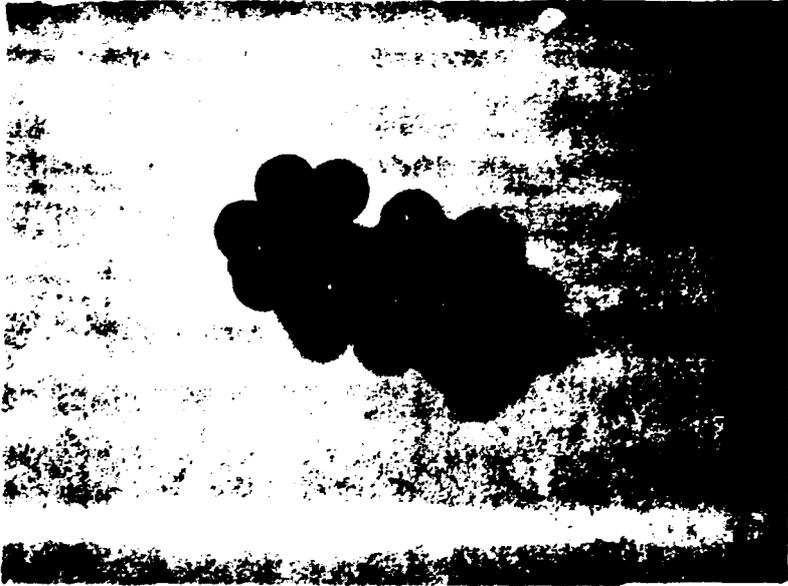


Fig. 35 Modelo da TMAF



IV - SUMÁRIO

IV - SUMÁRIO

Foi estudada a reação entre os percloratos - dos lantanídeos e de ítrio e a tetrametilamida do ácido ftálico (TMAF), e foram isolados os compostos de fórmula geral $Ln(ClO_4)_3 \cdot 4TMAF$

Os compostos preparados apresentam o aspecto de pó fino e cores mais claras que as dos correspondentes - ions hidratados; não são higroscópicos e são geralmente so lúveis em solventes polares. Foram caracterizados por meio de análise de seus componentes, espectros na região do infra-vermelho, medidas de condutância eletrolítica molar em nitrometano e nitrobenzeno, diagramas de raios X e análise-termogravimétrica e termodiferencial.

Os espectros na região do infra-vermelho mostraram que os compostos são anidros e que a coordenação da tetrametilamida do ácido ftálico ao lantanídeo e ítrio se dá através o oxigênio da carbonila. O ion perclorato apresenta simetria tetraédrica em todos os compostos preparados.

As medidas de condutância dos compostos de adição, em nitrometano e nitrobenzeno, indicaram comportamento de eletrólitos 1:3

Os diagramas de raios X pelo método do pó - mostraram que os cómpostos foram agrupados em três séries

isomorfias: a primeira contém os compostos de lantânio ao neodímio; a segunda, os compostos de samário ao érbio e ítrio e a terceira, os de túlio e itérbio. O composto de lutécio não pertence a qualquer uma das séries anteriores.

As análises termogravimétricas de alguns dos compostos apresentaram início de decomposição ao redor de 250°C seguida de explosão em torno de 405°C.

IV - SUMMARY

The reaction between lanthanide perchlorates and yttrium with tetramethylphthalamide (TMPA) was studied, and compounds of the general formula $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{TMPA}$ have been isolated.

The addition compounds prepared have a fine powder aspect and are faintly colored when compared to the corresponding hydrated lanthanide ions; they are not hygroscopic and generally soluble in polar solvents.

The compounds were characterized by analysis of their components, infra-red spectra, molar conductances in nitromethane and nitrobenzene, X ray powder patterns and thermal analysis.

Infra-red spectra showed that the compounds are anhydrous and that the ligand is bonded to the lanthanide ion through the carbonyl oxygen. The perchlorate ion shows tetrahedral symmetry in all compounds.

Conductance measurements indicated that the addition compounds are 1:3 electrolytes in nitromethane and nitrobenzene.

According to X rays patterns, the compounds were grouped in three isomorphous groups. The first group contains the compounds from lanthanum to neodymium; the second, compounds from samarium to holmium and yttrium and

the third, the compounds of thulium and ytterbium. The
• compound of lutetium does not belong to any of the groups
mentioned.

The thermal gravimetric analysis for some
compounds showed decomposition at about 250 °C followed by
explosion around 405 °C .

V- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RYABCHIKOV, D.I. e TERENT'EVA, E.A. - C.R. Acad. Sci. USSR, 51, 291 (1946) - Chem. Abstr., 40, 6362 (1946).
2. RYABCHIKOV, D.I. e TERENT'EVA, E.A. - Izv. Akad. NAUK. USSR, Otd. Khim. Nauk., 44 (1949) - Chem. Abstr., 43, 4969 (1949).
3. MARSH, J.K. - J. Chem. Soc., 577 (1950).
4. MARSH, J.K. - J. Chem. Soc., 1337 (1951).
5. DUTT, N.K. - J. Indian Chem. Soc., 28, 533 (1951) - Chem. Abstr., 46, 4945 (1951).
6. DUTT, N.K. e MUKHERJEE, H.G. - J. Indian Chem. Soc., 30, 272 (1953) - Chem. Abstr., 47, 12091 (1953).
7. DUTT, N.K. e GOSWAMI, N. - J. Indian Chem. Soc., 30, 275 (1953) - Chem. Abstr., 48, 1194 (1954).
8. KRISHNAURTHY, V.N. e SOUNDARARAJAN, S. - Proc. Indian Acad. Sci., 65, 158 (1967) - Chem. Abstr., 67, 15437 (1967).
9. SAURO, L.J. e MOELLER, T. - J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 953 (1968).
10. ZAITSEV, B.E., IVANOV, E.B.N., GRIDASOVA, R.K. e VAL'KARSEL, G., - Teor. Eksp. Khim., 7, 266 (1971) - Chem. Abstr., 74, 55927 (1971).
11. BASHIOUM, R.D., DIECK, R.L. e MOELLER, T. - Inorg. Nucl. Chem. Lett., 2, 773 (1973)
12. MOELLER, T. e GALASYN, V. - J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 259 (1960).
13. MOELLER, T. GALASYN, V. e XAVIER, J. - J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 259 (1960).
14. KRISHNAMURTY, S.S. e SOUNDARARAJAN, S. - J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1689 (1966).
15. KRISHNAMURTY, S.S. e SOUNDARARAJAN, S. - Curr. Sci. (India) 35, 389 (1966) - Chem. Abstr., 65, 14817 (1966)

16. KRISHNAMURTY, S.S. e SOUNDARARAJAN, S. - Curr. Sci. (India), 38, 16 (1969) - Chem. Abstr., 70, 63649 (1969)
17. KRISHNAMURTY; S.S. e SOUNDARARAJAN, S. - Can. J. Chem., 47, 995 (1969)
18. BULL, W.E., MADAN, S.K. e WILLIS, J.E. - Inorg. Chem. 2, 303 (1963)
19. MOELLER, T. e VICENTINI, G. - J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1477 (1965)
20. VICENTINI, G. e CARVALHO FILHO, E. - J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2987 (1966)
21. VICENTINI, G., PERRIER, M., PRADO, J.C. e NAJJAR, R. An. Acad. Brasil. Ciênc., 39, 149 (1967)
22. VICENTINI, G. e PRADO, J.C. - Ciênc. e Cult., 19, 687 (1967)
23. VICENTINI, G. e NAJJAR, R. - Inorg. Nucl. Chem., 30, 2771 (1968)
24. VICENTINI, G., PERRIER, M. e PRADO, J.C. - J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 825 (1969)
25. VICENTINI, G., NAJJAR, R. e AIROLDI, C. - An. Acad. Brasil. Ciênc., 41, 375 (1969)
26. MILLER, W.V. e MADAN, S.K. - J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2785 (1968)
27. MILLER, W.V. e MADAN, S.K. - J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 3287 (1968)
28. NIEDZIELSKY, R.J. e HORVATH, J.C. - J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1271 (1968)
29. CANNERI, G. - Gazz. Chim. Ital., 53, 33 (1925) - Chem. Abstr., 19, 2175 (1925)
30. CONDORELLI, G. e SEMINARA, A. - Boll. Sedute Accad. Gioenia, Sci. Natur. Catania, 2, 87 (1967) - Chem. Abstr. 69, 83012 (1968)

31. ALIEVA, Z.F., AGASHKIN, O.V. e SULAIMANKULOV, K. - Izv. Akad. Nauk. Kirg. SSR, 38 (1970) - Chem. Abstr., 74, 93912 (1971)
32. ALIEVA, Z.F. e SULAIMANKULOV, K.S. - Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Khim., 20, 16 (1970) - Chem. Abstr., 74, 91815 (1971)
33. SULAIMANKULOV, K., ALIEVA, Z.F. e AGASHKIN, O.V. - Zh. Neorg. Khim., 16, 1169 (1971) - Chem. Abstr., 74, 146922 (1971)
34. SEMINARA, A., MASUMECI, A. e CONDORELLI, G. - Ann. Chim. (Rome), 59, 978 (1969) - Chem. Abstr., 72, 62363 (1970)
35. SEMINARA, A. e CONDORELLI, G. - Ann. Chim. (Rome), 59, 990 (1969) - Chem. Abstr., 72, 62357 (1970)
36. BURGESS, C.M. e TOOGOOD, G.E. - Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7, 761 (1971)
37. VICENTINI, G., PERRIER, M. e NAJJAR, R.R. - An. Acad. Brasil. Ciênc., 42, 439 (1970)
38. GIESBRECHT, E. e KAWASHITA, M. - J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2461 (1970)
39. PERRIER, M., e VICENTINI, G. - J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2497 (1971)
40. SANTANA NUNES, D.J. - "Sôbre os compostos de adição entre perrenatos de lantanídeos e a N,N,N',N' tetrametilurêia" Dissertação de Mestrado. Instituto de Química USP. São Paulo 1973
41. KAWASHITA, M. - "Compostos de adição entre percloratos de elementos lantanídicos e tetrametilurêia (TMU)" Tese de Doutorado. Instituto de Química USP. São Paulo 1972
42. ZINNER, B.L. - "Compostos de coordenação entre percloratos de elementos lantanídicos com hexametilfosfortriamida (HMPA)" Tese de Doutorado. Instituto de Química USP. São Paulo 1970

43. DURNEY, M.T. e MARIANELLI, R.S. - Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6, 89 (1970)
44. VICENTINI, G. - "Compostos de adição entre nitratos e percloratos dos elementos lantanídeos e a N,N,N',N' tetrametilmalonamida" Tese de livre docência - Instituto de Química USP. São Paulo, 1971
45. AMIM, M.I. - "Compostos de adição entre cloretos dos elementos lantanídeos e a N,N,N',N' tetrametil-malonamida (THMA)" Dissertação de Mestrado. Instituto de Química USP. São Paulo 1972.
46. LOZANO, D.O.P. - "Compostos de adição entre percloratos dos elementos lantanídeos e de Itrio e os ligantes difenilfosfinamida e N,N dimetil-difenilfosfinamida". Tese de Doutorado. Instituto de Química USP. São Paulo 1972.
47. KOSTENBAUDER, H.B. e HIGUCHI, T. - J. Amer. Pharm. Assoc., 45, 518 (1956)
48. WEYGAND, F. e TIETJEN, D. - Chem. Ber., 84, 625, (1951)
49. BRAUN, J. e KAISER, W. - Ber. Dtsch. Chem. Ges., 55, 1305 (1922)
50. GOPPINGER, G.M. - J. Amer. Chem. Soc., 76, 1372 (1954)
51. SCHINDLBAUER, H. - Monatshefte fur Chemie., 99, 1799 (1968)
52. VICKERY, R.C. - "Analytical Chemistry of rare earths", pag. 60 Pergamon Press, Oxford, 1961.
53. LYLE, S.J. e RAHMAN, M.M. - Talanta 10, 1177 (1963)
54. NIEDERL, J.B. e SOZZI, J.A. - "Microanálisis elemental orgánico", pag. 184, 2º E, Buenos Aires, 1958
55. COTTON, F.A. e col. - J. Amer. Chem. Soc., 83, 4157 (1961)
56. GEARY, W.J. - Coord. Chem. Rev., 2, 81 (1971)

57. LIPPARD, S.J. - "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 8 pag. 109-193, Interscience (1967)
58. KARRAKER, D.G. - J. Chem. Educ., 47, 424 (1970)
59. DYER, J.R. - "Aplicações da Espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos" pag. 53. Editora da Universidade de São Paulo (1969)
60. MILLER, F.A. e WILKINS, C.H. - Anal. Chem., 24, 1253 (1952)
61. WOODWARD, D.A. - Trans. Faraday Soc., 54, 1271 (1958)
62. HATHAWAY, B.J. e UNDERHILL, A.E. - J. Chem. Soc., 3091 (1961)
63. ROSS, S.E. - Spectrochim. Acta, Part A 18, 225 (1962)
64. VICENTINI, G. e PERRIER, M. - Inorg. Nucl. Chem. Lett., 5, 957 (1969)
65. WYBOURNE, B.C. "Spectroscopic Properties of Rare Earths Interscience" (1965)
66. MOELLER, T. e Col., - Chem. Rev., 65, 1 (1965)
67. JOERGENSEN, K., - Prog. Inorg. Chem., 4, 73 (1962)
68. MISUMI, S. e col., - Coord. Chem. Rev., 3, 189 (1968)
69. SINHA, S.P. e SCHMIDTRE, H. - Mol. Phys., 10, 7 (1965)
70. MISUMI, S. e SAKAI, F. - Inorg. Chim. Acta., 3, 308 (1969)
71. JOERGENSEN, K. e JUDD, B. - Mol. Phys., 8, 21 (1964)
72. JUDD, B.R. - J. Chem. Phys., 44, 839 (1966)
73. GRUEN, D.M. e DE KOCK, C.W. - J. Chem. Phys., 45, 455 (1966)
74. CHOPPIN, G.R., HENRIE, D.E. e BUIJS, K. - Inorg. Chem., 5, 1743 (1966)
75. BUKIETYNSKA, K. e CHOPPIN, G.R. - J. Chem. Phys., 52, 2875 (1970)

76. PEACOCK, R.D. - Chem. Phys. Lett., 10, 134 (1971)
77. CHOPPIN, G., HENRY, D. e BUIJS, K. - Inorg. Chem., 5, 1743 (1966)
78. SINHA, S.P. - Europium, Springer - Verlag (1967)