



COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE PERRENATOS DE ÍTRIO E
LANTANÍDEOS(III) E O TETRAMETILENOSSULFÓXIDO

Kiyoe Umeda

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 038

DEZEMBRO/1977

**COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE PERRENATOS DE ÍTRIO E
LANTANÍDEOS(III) E O TETRAMETILENOSSULFÓXIDO**

Kiyoe Umeda

**Tese para obtenção do Título de "Doutor em Química
Inorgânica" — Orientador Prof. Dr. Geraldo Vicentini.
Apresentada e defendida em 23 de setembro de 1976,
no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.**

APROVADA PARA PUBLICAÇÃO EM JUNHO DE 1977.

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach - Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Geri

SUPERINTENDENTE

Ricardo Fibreiro Pieroni

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11.049 (Pinheiros)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
SÃO PAULO - BRASIL

ÍNDICE

	Página
I – INTRODUÇÃO	1
I.1 – Objetivos e Apresentação	2
II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1 – Sulfóxidos como Ligantes	3
II.2 – Natureza da Ligação Enxofre Oxigênio	5
II.3 – Dualidade de Comportamento dos Sulfóxidos e Conceito Ácido Base de Lewis	7
II.4 – Compostos de Adição entre Sulfóxidos e Sais de Elementos Lantanídeos e Ítrio	9
II.5 – Compostos Contendo Grupo Perrenato	12
II.6 – Tetrametilenossulfóxido	15
II.6.1 – Propriedades Físico-Químicas do Tetrametilenossulfóxido	16
II.6.2 – Métodos de Preparação	16
II.6.3 – Estudos Espectroscópicos do TMSO	17
III – PARTE EXPERIMENTAL	17
III.1 – Reagentes e Solventes	17
III.2 – Preparações	18
III.2.1 – Carbonatos Básicos de Lantanídeos e de Ítrio	18
III.2.2 – Perrenatos de Lantanídeos e Ítrio Hidratados	18
III.2.3 – Compostos de Adição entre Perrenatos de Lantanídeos e Ítrio com Tetrametilenossulfóxido	18
III.3 – Procedimento Analítico	18
III.3.1 – Determinação Quantitativa dos Lantanídeos e Ítrio	18
III.3.2 – Determinação do Carbono e Hidrogênio	19
III.4 – Caracterização dos Compostos de Adição	19
III.4.1 – Teste de Solubilidade Relativa	19
III.4.2 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	19
III.4.3 – Diagramas de Raios-X (Método do Pó)	19
III.4.4 – Medidas de Condutância Molar	19
III.4.5 – Medidas de Intervalo de Fusão	19
III.4.6 – Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	20
III.4.7 – Termogravimetria (TG)	20
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
IV.1 – Aspectos Gerais e Propriedades dos Compostos de Adição	20

	Página
IV.2 – Dados Analíticos	20
IV.3 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	22
IV.4 – Diagramas de Difração de Raios-X	26
IV.5 – Medidas de Condutância Molar	26
IV.6 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Medidas de Intervalo de Fusão	30
IV.7 – Análises Termogravimétricas	36
V – TABELAS E ABREVIÇÕES	42
ABSTRACT	43
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE PERRENATOS DE ÍTRIO E LANTANÍDEOS (III) E O TETRAMETILENOSSULFÓXIDO

Kiyoe Umeda

RESUMO

No presente trabalho descrevemos a preparação e a caracterização dos compostos de adição entre perrenatos de lantanídeos e ítrio com TMSO de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5 \text{ TMSO}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$ e Y). Estes compostos com aspecto cristalino, são solúveis em água, nitrometano, acetonitrila e piridina, moderadamente solúveis em benzeno e tetracloreto de carbono e praticamente insolúveis em metanol, etanol e éter etílico.

A caracterização dos compostos foi realizada por meio de análises elementares, espectros de absorção na região do infravermelho, difração de raio-X, medidas de condutância molar, medidas de intervalo de fusão, curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análises termogravimétricas.

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e lantanídeos permitiram determinar a composição $\text{Lu}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5 \text{ TMSO}$ para os compostos. O número de ligante fracionário (7,5) pode ser atribuído à existência de um ligante na posição intermediária entre dois íons lantanídeos⁽⁴⁷⁾.

Os espectros de absorção permitiram concluir que os compostos são anidros, não apresentando bandas de água na região de $3500-1500 \text{ cm}^{-1}$. As considerações sobre os deslocamentos negativos das frequências $\nu_{\text{S-O}}$ dos compostos em relação aos ligantes livres, possibilitaram verificar que a coordenação ligante-cátion se dá via oxigênio do grupo sulfóxido. A existência de uma única banda na região de 900 cm^{-1} , mostrou que a simetria T_d do íon perrenato é mantida, indicando que o mesmo não se acha coordenado ao íon lantanídeo central.

As medidas de condutância molar indicaram que os compostos de adição de perrenato de lantanídeos com TMSO se comportam como eletrólitos 1:1 em nitrometano e acetonitrila, devido, provavelmente, à existência de pares iônicos.

Os diagramas de raio-X permitiram verificar que os compostos formam duas séries isomorfas, sendo a primeira compreendida pelos compostos de lantânio ao neodímio e a segunda do samário ao lutécio e inclusive o ítrio.

As curvas de calorimetria exploratória diferencial, as medidas de intervalo de fusão e as análises termogravimétricas permitiram tirar algumas conclusões sobre a temperatura de fusão e a estabilidade térmica dos compostos.

I - INTRODUÇÃO

A química de coordenação dos elementos lantanídicos tem sido intensivamente investigada nestes últimos dez anos, dada a dificuldade de estabelecer um estudo teórico, em virtude do comportamento variável destes elementos frente aos ligantes, com a formação de complexos apresentando diferentes números de coordenação. Em 1965, Moeller e colaboradores⁽⁶²⁾ publicaram uma revisão da química de coordenação dos elementos lantanídicos e ítrio. Entre as espécies complexas os autores consideram os compostos de adição, que são em geral resultantes da substituição parcial ou total das moléculas de água de hidratação por outras espécies de moléculas.

Os elementos lantanídicos diferem dos elementos de transição do bloco-d, pelo fato de apresentarem os elétrons do orbital 4f fortemente blindados pelo octeto $5s^2 5p^6$, de modo que,

praticamente, não participam na ligação. Portanto, a ligação íon-ligante é de caráter eletrostático, embora existam algumas evidências mostrando uma pequena contribuição covalente⁽⁶²⁾.

Os elementos de metais de transição-d apresentam números de coordenação bem definidos em seus complexos, sendo os mais frequentes 4 e 6, enquanto que, os elementos lantanídicos apresentam números de coordenação maiores e variáveis, sendo frequentes números de coordenação 6, 7, 8 e 9 e até mesmo mais elevados como 10 e 12^(62,47), quando os ligantes são pequenos e bidentados. Os números de coordenação dos íons lantanídeos trivalentes dependem do tamanho do raio iônico e da natureza do ligante. A existência de números de coordenação elevados pode ser atribuída ao tamanho dos íons lantanídeos que é relativamente grande. A ampla variação do número de coordenação é consequência da natureza eletrostática da ligação metal-ligante. Observa-se, geralmente um decréscimo no número de coordenação com a contração lantanídica, cujo decréscimo é devido aos efeitos estéricos.

O tipo de interação com caráter eletrostático, propriedade dos elementos lantanídicos, pode ser esperado com ligantes contendo átomos altamente eletronegativos, preferencialmente, aqueles que contêm oxigênio ou nitrogênio como átomo doador. Entretanto, no caso do nitrogênio, a preparação dos complexos deve ser feita em meio anidro⁽³³⁾. Uma revisão completa até 1971, dos compostos de adição de sais de elementos lantanídicos com ligantes orgânicos foi apresentada por Vicentini⁽¹⁰²⁾. O autor, excluindo os hidratos simples, dividiu os compostos em dois grupos. O primeiro e mais importante é o que contém compostos cujos ligantes possuem oxigênio como elemento doador e o segundo os que possuem nitrogênio. Entre os ligantes do primeiro grupo o autor incluiu os sulfóxidos.

Os sulfóxidos em geral são compostos de caráter básico, contendo oxigênio altamente eletronegativo (base dura) e o enxofre fracamente eletronegativo (base mole), nos quais ambos elementos podem agir como nucleófilos. O estudo da química de coordenação dos sulfóxidos com íons metálicos em geral, tem sido intensivamente desenvolvido a partir de 1960, apesar dos primeiros compostos terem sido isolados há 70 anos atrás^(41,42,75). Existe grande número de publicações sobre a química dos sulfóxidos e seus complexos com metais de transição-d, com metais que não pertencem à transição-d e sais de elementos lantanídicos e actinídeos⁽³⁷⁾.

Os compostos de adição entre sais de elementos lantanídicos e sulfóxidos têm sido investigados por muitos autores. Em todos os compostos a coordenação metal-ligante se dá pelo oxigênio do grupo sulfóxido e o número de coordenação varia em função do ânion, do ligante e, em alguns casos em função da contração lantanídica.

Os estudos sistemáticos de preparação e caracterização dos compostos de adição entre sais de elementos lantanídicos trivalentes, contendo diferentes tipos de ânions (ClO_4^- , NO_3^- , NCS^- , Cl^- , PF_6^- e Br^-), com ligante tetrametilenossulfóxido (TMSO) têm sido desenvolvidos por Vicentini e colaboradores^(104,108,111,112,116,119,120).

1.1 – Objetivos e Apresentação

O presente trabalho, em que apresentamos a síntese e caracterização dos compostos de adição entre perrenatos de elementos lantanídicos e TMSO, tem como objetivo dar continuidade aos estudos sistemáticos apresentados por Vicentini e colaboradores, contribuir para a química de coordenação e em particular para o conhecimento dos números de coordenação mais frequentes dos elementos lantanídicos trivalentes e, eventualmente observar algumas diferenças de propriedades que permitam elaborar outros métodos de separação destes elementos.

Após a preparação dos diversos compostos, os quais apresentaram a composição $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5 \text{ TMSO}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$ e Y ; TMSO = tetrametilenossulfóxido) determinada por análise elemental de C, H e Ln, fez-se testes de solubilidade, registro de espectro na região do infravermelho, medidas de condutância em acetronitrila e nitrometano, difração do raio-X (método em pó),

determinação do intervalo de fusão, análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (DSC), cujos resultados possibilitaram a caracterização dos compostos em estudo.

A revisão bibliográfica, que apresentamos a seguir, trata da literatura dos sulfóxidos como ligantes na formação de compostos com íons metálicos em geral; principalmente, os íons de lantanídeos trivalentes e ítrio. Encontram-se também, algumas referências sobre os conceitos de ácidos e bases de Lewis, comportamentos térmicos e espectroscópicos dos íons perrenatos e perrenatos de lantanídeos hidratados e, finalmente algumas considerações sobre o ligante TMSO, pois estes trabalhos foram úteis na interpretação dos resultados obtidos.

II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – Sulfóxidos como Ligantes

Os sulfóxidos são considerados ligantes com alta capacidade de formação de compostos com ácidos e sais de íons metálicos em geral.

Herrman⁽⁴¹⁾, em 1906, isolou o primeiro composto de adição entre dibenzilsulfóxido com ácido clorídrico. Entretanto, os primeiros compostos de coordenação dos sulfóxidos com sais de íons metálicos foram obtidos em 1907^(75,42). Pickard e Kenyon⁽⁷⁵⁾ isolaram o composto do tipo $[(C_6H_5)_2SO]_2CdI_2$ fazendo reagir o iodeto de cádmio com difenilsulfóxido (DPSO), enquanto que Hofmann e Ott⁽⁴²⁾ obtiveram o composto do tipo $(CH_3C_6H_4)_2SOFeCl_3$ pela reação de cloreto férrico com p-toluisulfóxido.

Apesar destes trabalhos iniciais, a química de coordenação dos sulfóxidos só começou a ser intensivamente investigada meio século depois. Mesmo fazendo um breve exame da literatura, podemos constatar que a química de coordenação dos sulfóxidos com íons metálicos é muito vasta e constituiu, portanto, assunto de algumas revisões^(37,46,89,68,116).

Gopalakrishnan e Patel⁽³⁷⁾ em 1968, realizaram um trabalho de revisão com 131 referências, sobre os compostos de coordenação entre os sulfóxidos e elementos de transição-d, elementos que não pertencem à série de transição-d, além dos elementos lantanídicos e actinídicos. Por meio de estudos dos espectros na região do infravermelho, dos espectros eletrônicos de ressonância magnética nuclear e de ressonância eletrônica do spin, foram determinadas algumas propriedades físico-químicas e as estruturas moleculares dos referidos complexos. Os autores apresentaram também, um estudo de possibilidade da coordenação destes íons metálicos por meio do átomo de oxigênio e/ou átomo do enxofre do grupo funcional sulfóxido.

Em 1969, Johnson e Sharp⁽⁴⁶⁾ publicaram uma revisão com 299 referências, tratando da química de coordenação dos sulfóxidos, dando ênfase às sínteses, às reações, aos estudos físico-químicos e às características da formação de pontes de hidrogênio nestes tipos de complexos.

Reynolds⁽⁸⁹⁾, em 1970, publicou um trabalho, com 470 referências, muito completo, sobre a importância do dimetilsulfóxido (DMSO) na Química Inorgânica, englobando suas propriedades físico-químicas, bem como as interações metal-DMSO.

Posteriormente, em 1972, Osório⁽⁶⁸⁾, apresentou uma revisão muito completa sobre os sulfóxidos, na forma de tese de doutoramento sobre compostos de coordenação entre sulfóxidos e elementos de transição-d e, recentemente, Vieira⁽¹¹⁶⁾ apresentou uma revisão sobre os compostos de adição entre os sulfóxidos e elementos lantanídicos.

O presente trabalho, limita-se às consultas sobre os sulfóxidos cíclicos, com um grupamento sulfóxido, e em particular ao TMSO, ligante em estudo. Os complexos com sulfóxidos cíclicos começaram a ser investigados em 1961, quando Francis e Cotton⁽³⁴⁾, apresentaram a preparação e a caracterização dos complexos de percloratos e haletos metálicos (Co, Ni, Cu, Pd e Pt) com TMSO. Verificaram que os complexos com TMSO apresentam características muito semelhantes aos complexos correspondentes formados com DMSO⁽²⁴⁾. Meek e colaboradores⁽⁶⁰⁾ determinaram os parâmetros de campo cristalino para os complexos de estrutura octaédrica de Ni(II) e Co(II) com DMSO e TMSO.

Em 1962, Carlin e colaboradores⁽¹⁸⁾ sintetizaram os compostos de perclorato de Hg(II) do tipo $HgL_2(ClO_4)_2$ com L = TMSO, piridina N-óxidos, DMSO e óxido de tioxano (TSO).

Mais tarde, em 1964, Meek e colaboradores⁽⁵⁹⁾ sintetizaram e caracterizaram alguns complexos de haletos de Cu(II) e Pd(II) com TMSO. Verificaram que a interpretação dos espectros nos compostos com TMSO é mais simples que nos correspondentes compostos com DMSO, em virtude dos mesmos não apresentarem o acoplamento entre as frequências de estiramento ν_{S-O} e de deformação "rocking" do grupamento metila que ocorre nos compostos com DMSO⁽²⁴⁾. No mesmo ano, Matwiyoff e Drago⁽⁵⁸⁾ estudaram os compostos de adição obtidos pela interação dos compostos de fórmula $(CH_3)_3SnCl$, $(C_2H_5)_3SnCl$ e $(C_2H_5)_3PbCl$ com TMSO. Os compostos obtidos apresentaram as composições na proporção 1:1 e fórmulas $(CH_3)_3SnCl.TMSO$, $(C_2H_5)_3SnCl.TMSO$ e $(C_2H_5)_3PbCl_2.TMSO$. Por meio de estudos dos espectros na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear evidenciaram as estruturas destes compostos como sendo de uma pirâmide triangular.

Van Leeuwen e Groeneveld⁽⁹⁹⁾, em 1967, prepararam e caracterizaram muitos compostos de sais de elementos metálicos de transição-d e de alcalinos terrosos com os ligantes TMSO e pentametilenossulfóxido (PMSO). Fazendo observações sobre os espectros na região do infravermelho, os autores, verificaram que os deslocamentos das frequências de estiramento ν_{S-O} nos compostos de TMSO e PMSO apresentam quase os mesmos valores e a coordenação metal-ligante dá-se por meio do oxigênio do grupo sulfóxido para todos os compostos.

Mais tarde, em 1968, Reedijk e colaboradores⁽⁸⁷⁾, estudaram os compostos de fórmula geral $M(TMSO)_6(ClO_4)_n$ com M = Mg, Ca, Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu e Zn; n = 2 ou 3 para as valências dos íons metálicos bivalentes e trivalentes, respectivamente. Fizeram o estudo das bandas das vibrações metal-ligante na região do infravermelho distante e compararam com a série de estabilidade de Irving-Williams⁽⁴⁴⁾. Berney e Weber⁽¹⁰⁾, em 1971, fizeram estudos espectroscópicos dos referidos complexos hexacoordenados, e compararam os valores das frequências da ligação metal-ligante ν_{M-O} com os correspondentes compostos com DMSO. Os autores verificaram que os valores das frequências eram bem próximos, evidenciando um comportamento semelhante entre os ligantes TMSO e DMSO.

Os compostos de adição entre percloratos de escândio, de gálio e de índio com os ligantes TMSO e TSO foram preparados e caracterizados por Vicentini e Lima⁽¹⁰⁴⁾, em 1973. Os dados espectroscópicos na região do infravermelho, dos compostos preparados, de fórmula geral $M(ClO_4)_3L_6$ (M = Ga, Sc, In e L = TSO e TMSO), mostraram que o oxigênio etérico do TSO e o ânion perclorato não se encontram coordenados ao íon central e a ligação metal-ligante ocorre através do oxigênio dos grupos sulfóxidos em ambos ligantes.

Recentemente, Bertan e Madan⁽¹²⁾ isolaram e caracterizaram os compostos de adição de fórmulas $SbCl_2(TMSO)_2$, $BiCl_3(TMSO)_3$, $BiBr_3(TMSO)_3$, $ZnCl_2(TMSO)_{2,5}$, $CdCl_2(TMSO)_{1,5}$ e $HgCl_2(TMSO)_{1,5}$. Verificaram que os compostos de Zn, Cd e Hg(II) apresentaram número de ligantes fracionários. Os autores atribuíram este fato às tendências destes compostos de formarem dímeros ou polímeros.

Brnčićević e Djordjvić⁽¹⁶⁾ prepararam e caracterizaram os compostos de adição de fórmula $M(II)NbO(C_2H_4)_2L_2$ com (M = NH_4 , K e Rb; L = TMSO e DMSO). Por meio de evidências químicas e espectrais, os autores concluíram que a ligação metal-ligante ocorre por meio de oxigênio do grupo

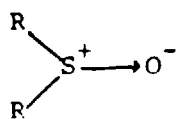
sulfóxido e o número de coordenação sete foi atribuído ao Nb(V) nestes tipos de complexos. Por outro lado, foram isolados, por Kukushkin e colaboradores^(51,53), compostos do tipo $K(PtClCl_3)$, *cis* e *trans*- $PtL(pip)Cl_2$ (pip = piperidina e L = TMSO)⁽⁵¹⁾ e outros do tipo *cis*-(PtL_2Cl_2), *cis*- e *trans*- $Pt(PtLNH_3Cl_2)$ e $PtClAn$ com (L = TMSO e TSO; An = alanina)⁽⁵³⁾.

Compostos com outros sulfóxidos cíclicos também continuam sendo estudados. Edwards e Stritar⁽²⁹⁾ apresentaram uma comunicação sobre os compostos de percloração de uranilo com os ligantes TSO e DMSO e Edwards e colaboradores⁽³⁰⁾ fizeram estudos de compostos de sais de metais de transição-d e de metais que não pertencem a transição-d com TSO. Verificaram que os compostos de percloratos de metais que não pertencem à transição-d, são particularmente interessantes porque fornecem a relação de moléculas dos sulfóxidos ligados aos cátions metálicos centrais dando as informações precisas do número de coordenação dos íons metálicos.

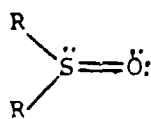
Reedijk e colaboradores⁽⁸⁸⁾ isolaram e caracterizaram os complexos de percloratos e tetrafluoroboratos de metais bivalentes e trivalentes com 1,4-ditiano-l-óxido (DTMSO). O ligante DTMSO é muito interessante no estudo da química de coordenação, porque ambos enxofres do grupo sulfeto e sulfóxido, podem doar pares de elétrons para os íons metálicos. Entretanto, para os compostos de Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Al a coordenação ocorre por meio do oxigênio do grupo sulfóxido. Fleur e Groeneveld⁽³¹⁾ estudaram os compostos do tipo $M(\text{ânion})_2(DTMSO)_n$ onde M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pd e Pt, ânion = Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻ e NCS⁻; n = 2, 3 ou 6. Os compostos foram caracterizados por análises químicas e medidas físicas. Em todos os compostos, com exceção do composto de Pd(II) e Pt(II), o ligante se encontra coordenado ao íon metálico central através do oxigênio. No caso dos compostos de Pd(II) e Pt(II) a coordenação se dá através do enxofre e nos compostos $CuCl_2(DTMSO)_2$ ambos, oxigênio e enxofre, se encontram coordenados.

II.2 – Natureza da Ligação Enxofre-Oxigênio

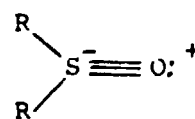
A natureza da ligação enxofre-oxigênio nos sulfóxidos tem sido muito discutida. A dificuldade consiste na atribuição do caráter da ligação S-O do grupamento funcional sulfóxido que pode ser representado como híbrido de ressonância entre as estruturas:



(I)



(II)



(III)

onde R = radical alquila ou arila

com a provável predominância da estrutura (II)⁽²⁴⁾. A estrutura (III) contribui, somente quando um dos orbitais *dr* do enxofre recebe elétrons do orbital *pr* do oxigênio⁽³⁷⁾.

Phillips e colaboradores⁽⁷⁴⁾, fazendo uma comparação qualitativa entre o momento dipolar da ligação enxofre-oxigênio (S-O) dos sulfóxidos e o momento dipolar da dupla ligação S=O sugeriram uma maior contribuição da estrutura (II).

Por outro lado, Barnard e colaboradores⁽⁶⁾ baseados no fato da ligação enxofre-oxigênio apresentar pequena constante de força de ligação nos sulfóxidos e a forte tendência de formar ligações pontes de hidrogênio adjacentes a que a ligação semipolar (II) seria a que mais contribui.

Boice e Oram⁽⁸⁹⁾, com base nos estudos das propriedades físicas dos sulfóxidos, tais como, momento dipolar e constante de força de ligação e evidências espectroscópicas na região do infravermelho, consideraram a predominância do caráter semipolar da ligação enxofre-oxigênio, entretanto, admitindo a possibilidade da contribuição da ligação π . A possibilidade da ligação enxofre-oxigênio S-O nos sulfóxidos ser constituída de uma ligação σ_{S-O} e π formada pela interpenetração dos orbitais 2p e 3d do oxigênio e do enxofre, respectivamente, foi proposta por muitos pesquisadores^(63,21).

A primeira descrição quantitativa usando a teoria de orbitais moleculares, foi feita por Moffitt⁽⁶³⁾. O autor fazendo um estudo comparativo entre alquil-sulfóxidos e diversos compostos contendo o grupamento com ligação enxofre-oxigênio como alquilsulfonas, verificou que o valor da ordem de ligação p_{S-O}^{π} de dialquilsulfóxido (0,82) era bem próximo da dialquilsulfona (0,89). A ordem de ligação no sulfóxido pouco menor que o correspondente na sulfona foi atribuído à carga negativa associada ao oxigênio do grupo S-O, maior nos sulfóxidos que nas correspondentes sulfonas. Este fato foi observado por Barnard e colaboradores⁽⁶⁾ por evidências espectroscópicas no estudo da formação de ponte de hidrogênio. O aumento da polaridade de uma ligação oxigênio-enxofre associado ao decréscimo da ordem de ligação pode ser considerado como um comportamento típico da dupla ligação.

Cumper e Walker⁽²⁶⁾, calculando os momentos dipolares dos sulfóxidos e sulfonas alifáticos, fizeram um estudo comparativo entre os valores calculados para sulfóxidos alifáticos (3,0 D) e os valores tabelados para a dupla ligação ($2,7 \pm 0,2$ D) e para a ligação simples ($4,5 \pm 0,2$ D)⁽²⁶⁾. Concluíram por meio destes resultados, que ocorre uma predominância da dupla ligação com pequeno caráter covalente coordenado, nos sulfóxidos alifáticos.

Apesar destes estudos quantitativos, a dúvida ainda continua. Cilento⁽²¹⁾, fazendo uma revisão sobre os sulfóxidos e as sulfonas, concluiu que a ligação enxofre-oxigênio nos sulfóxidos apresenta predominância de caráter de dupla ligação, sendo mais acentuada nas sulfonas que nos sulfóxidos. Por outro lado, Price e Gillis⁽⁷⁹⁾ consideram a ligação semipolar ($S^{\ominus}-O^{\ominus}$), mas não excluem a possibilidade de uma certa contribuição da ligação π .

A opinião mais aceita pela maioria dos pesquisadores sobre o assunto, foi apresentada por Bellamy⁽⁹⁾, em 1968, que discutiu a ligação S-O, sobre dois aspectos: a participação dos orbitais 3d do enxofre na ligação S-O e a diferença apresentada pela ligação enxofre-oxigênio S-O dos sulfóxidos em relação à dupla ligação carbono-oxigênio C=O do grupo carbonila. Portanto, considerando um modelo em que os átomos de enxofre e oxigênio se unem através de uma ligação $\sigma_{S \rightarrow O}$ fortalecida por uma ligação π entre os orbitais p_{π} preenchido do oxigênio e dos orbitais d_{π} vazios do enxofre, as três ligações ao redor do átomo do enxofre não devem ser coplanares, como o são as ligações no grupo carbonila. Essa falta de coplanaridade faria com que a conjugação entre o grupamento S=O e outras duplas ligações da molécula, fosse menor que a conjugação apresentada pelo grupamento C=O e outras duplas ligações da molécula.

A existência da coplanaridade ou não, das ligações ao redor do átomo do enxofre nos sulfóxidos foi esclarecida por Harrison e colaboradores⁽³⁸⁾, que efetuaram a resolução óptica do sulfóxido do tipo $R_1S(O)R_2$ em que $R_1 \neq R_2$, pelo isolamento de dois isômeros opticamente ativos. Outra contribuição valiosa foi a determinação das estruturas dos sulfóxidos DMSO⁽⁹⁸⁾ e DPSO⁽¹⁾ por meio de difração de raio-X, que permitiram calcular a estrutura piramidal dos sulfóxidos e discutir sobre o comprimento da ligação enxofre-oxigênio.

Thomas e colaboradores⁽⁹⁸⁾, determinando a estrutura de DMSO, obtiveram o comprimento da ligação enxofre-oxigênio ($1,531 \pm 0,0005$ Å) e Abrahams⁽¹⁾ encontrou o comprimento enxofre-oxigênio ($1,42 \pm 0,016$ Å) para o DPSO. Estes resultados permitem concluir que os valores do comprimento S-O estão mais próximos do valor da dupla ligação ($1,44$ Å)⁽²⁾ e mais afastados do valor estimado para a ligação covalente simples ($1,69$ Å)⁽⁹⁰⁾.

Recentemente, por K. Sato⁽¹⁴⁾, assumindo a predominância da dupla ligação enxofre-oxigênio S=O, a estrutura piramidal dos sulfóxidos com simetria C_{2v} , o enxofre rodeado por dez elétrons de valência e a participação do orbital 3d do enxofre na ligação π_{S-O} , fizeram o estudo do espectro fotoelétrico do DMSO. Os autores concluíram, por meio de observações das perturbações que ocorrem nos sulfóxidos, que existem muitas possibilidades para as deslocações dos elétrons. Portanto, o sistema global da ligação S-O nos sulfóxidos é muito complexo e não pode ser tratado como uma parte isolada.

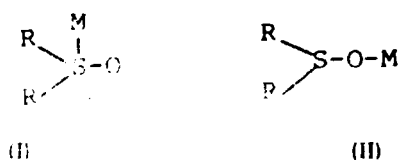
11.3 -- Dualidade de Comportamento dos Sulfóxidos e Conceito Ácido-Base de Lewis

Os sulfóxidos são considerados como substância de caráter básico, possuem constante dielétrica muito elevada (≈ 45) e momento dipolar relativamente grande (≈ 4 D). Essas características conferem aos sulfóxidos alta capacidade de se coordenar aos íons metálicos. Essa coordenação pode ser realizada, tanto por meio do oxigênio ou através do enxofre, do grupamento sulfóxido. Os sulfóxidos contêm oxigênio (base dura) e enxofre (base mole), ambos com pares de elétrons não compartilhados, podendo ambos atuar como doadores de elétrons na formação de complexos com ácidos de Lewis em geral⁽¹⁵⁾.

A identificação do átomo doador é muito importante no estudo da química de coordenação dos sulfóxidos. Existem muitas técnicas que permitam determinar o átomo doador. Por exemplo, difração de raios-X que permite determinar a estrutura cristalina do complexo, espectroscopia na região do infravermelho e visível, espectroscopia de ressonância magnética e absorção de raios-X. Entre estas técnicas, a difração de raios-X é o único método direto, que permite identificar o átomo doador, sem deixar margem de dúvida, entretanto, tal procedimento nem sempre é viável, tornando-se necessário lançar mão de outros métodos indiretos.

A espectroscopia na região do infravermelho, é um método indireto, que permite determinar o efeito da complexação sobre a frequência de estiramento da ligação enxofre-oxigênio. Vários trabalhos surgiram, com intuito de elucidar, se a coordenação dos sulfóxidos e seus compostos se dá por meio do oxigênio e, ou enxofre^(23,24).

As duas possibilidades de coordenação foram esquematizadas, da seguinte maneira:



onde, R = radical arila ou alquila e M = íon metálico.

Os diversos autores^(23,24,25) consideram então, os efeitos possíveis que ocorreriam caso a coordenação se desse, por meio de oxigênio(II) ou enxofre(I). Se a coordenação ocorre pelo oxigênio(II), deve-se considerar a existência de dois efeitos que agem em sentidos opostos: o primeiro, resultante da associação entre os osciladores S-O e M-O, que proporciona um aumento na frequência de estiramento do grupo S-O, em relação ao ligante livre e, o segundo um decréscimo da ordem de ligação $d_{\pi} - p_{\pi}$ enxofre-oxigênio, que ocasiona um decréscimo na frequência de estiramento do grupamento S-O⁽³⁵⁾.

As observações experimentais de Cotton e Francis⁽²³⁾ mostraram que o segundo efeito é predominante, de um modo geral, portanto, ocorre a diminuição da frequência de vibração de estiramento ν_{S-O} do grupo sulfóxido. Assim, se a ligação S-O, tem caráter parcial de dupla ligação⁽³⁶⁾, resultante de uma ligação σ_{S-O} reforçada pela superposição da ligação $p_{\pi} - d_{\pi}$ do oxigênio por meio do enxofre, então com a ligação ao átomo positivo M, há diminuição da retrodoação $p_{\pi} - d_{\pi}$, ocasionando

um abaixamento da ordem de ligação S-O e consequentemente o decréscimo no valor da frequência de estiramento ν_{S-O} . Os mesmos autores⁽²¹⁾ observaram os mesmos efeitos nos compostos de fosfínóxidos, contendo grupamento P-O. Bolster⁽¹⁵⁾ atribui o decréscimo da frequência de estiramento, não só à ordem de ligação P-O, mas também ao decréscimo da polaridade com a aproximação de um íon positivo ao oxigênio do grupo P-O com a formação do composto. Segundo o autor, a energia do modo vibracional da frequência de estiramento não é função apenas da ordem de ligação, mas também de sua polaridade.

Por outro lado, no caso em que a coordenação ocorre por meio do enxofre(II) haverá um aumento no poder retrocedor ($d_p - p_p$), que proporciona um aumento na ordem de ligação enxofre-oxigênio, consequentemente um aumento na frequência da vibração de estiramento ν_{S-O} do grupo sulfóxido.

O conceito de ácido-base de Lewis, quanto à dureza e moleza é muito importante, no estudo da química de coordenação dos íons metálicos em geral, porque com base neste conceito pode-se pressupor o tipo de interação entre as espécies doadoras (bases) e receptoras (ácidos) de elétrons e eventualmente, identificar o átomo doador, quando não houver interferências de efeitos estéricos⁽⁴³⁾.

A moleza e a dureza se referem à estabilidade de complexos e devem ser cuidadosamente distinguidas das forças inerentes aos ácidos e bases de Lewis⁽⁴³⁾. As interações duro-duro são de natureza eletrostática e mole-mole são de natureza covalente. A explicação deste conceito pode ser realizada pelas teorias de orbital molecular e ligação de valência. Assim, as bases têm o orbital com maior energia ocupado e um par de elétrons a serem compartilhados e os ácidos apresentam orbital com menor energia vazio com a possibilidade de receber elétrons. Se a energia entre estes orbitais extremos da base e do ácido for muito grande, a densidade do par de elétrons da base permanece localizada em grande parte na própria base e a ligação do espécie ácido-base ocorre por cargas eletrostáticas (interação duro-duro). Por outro lado, se as duas energias dos orbitais extremos são próximas, os orbitais se sobrepõem perfeitamente e a densidade eletrônica fica simetricamente distribuída, tendendo à formação de ligação por covalência (interação mole-mole).

Pearson⁽⁷¹⁾ considera o enxofre como uma base mole e o oxigênio como base dura e espera que a coordenação ocorra através do enxofre ou do oxigênio, se o íon metálico apresentar característica de ácido mole ou duro, respectivamente.

Encontram-se, na literatura, exemplos de coordenação, tanto por meio de oxigênio, como através do enxofre dos grupos sulfóxidos e também casos muito interessantes de coordenação mista, isto é, algumas moléculas coordenadas através do oxigênio e outras do enxofre, casos que ocorrem, quase sempre, quando há impedimentos estéricos devidos à natureza volumosa do ligante.

A maior parte dos compostos de sais de íons metálicos com sulfóxidos são coordenados pelo oxigênio, entretanto, existem exemplos particularmente interessantes, como no caso dos compostos de sais de íons Pd(II) e Pt(II), cuja coordenação ocorre através do enxofre e oxigênio ou ambos, simultaneamente.

Corton e Francis⁽²³⁾, inicialmente fizeram os estudos dos compostos de sais de íons metálicos com DMSO, em que a coordenação se dá por via oxigênio e em seguida os compostos ordenados pelo enxofre. Por evidência espectroscópicas na região do infravermelho, verificaram que a coordenação nos compostos de elementos metálicos da primeira série de transição-d e nos actinídeos (Th e U) se dá através do oxigênio e no composto de Pd(II) pelo enxofre. Em todos os compostos estudados, com exceção ao Pd(II), houve um deslocamento de ν_{S-O} para regiões de frequências mais baixas em relação ao ligante livre. No composto de Pd(II) houve um deslocamento do estiramento ν_{S-O} para frequência maior do que o correspondente ao ligante livre por um valor de 60 cm^{-1} , cujo resultado possibilitou aos autores a atribuição da ligação do composto de $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ via enxofre.

Em virtude da dificuldade na atribuição das frequências ν_{S-O} em DMSO livre e coordenado, pela presença da banda de vibração "rocking" do grupamento metila, Horrocks e Cotton⁽³⁹⁾ fizeram os estudos espectroscópicos do DMSO simples e DMSO deuterado (DMSO-d₆) e Cotton e colaboradores⁽²⁴⁾ os estudos de DMSO-d₆ coordenado na região do infravermelho. Os autores verificaram que nos compostos deuterados, as bandas "rocking" que aparecem na região de 920 e 1025 cm⁻¹ no DMSO simples, apresentam-se deslocadas de 200 cm⁻¹ para regiões de frequências mais baixas, possibilitando uma atribuição mais precisa da frequência de estiramento ν_{S-O} . No caso dos compostos de Pd(II) e Pt(II) do tipo PdCl₂.2DMSO-d₆ e PtCl₂.2DMSO-d₆ respectivamente, verificaram as frequências de estiramento $\nu_{S-O} = 1116$ cm⁻¹ para o composto Pd(II), $\nu_{S-O} = 1157$ e 1134 cm⁻¹ para o composto de Pt(II), ambas maiores que as do ligante livre, mostrando que a coordenação ocorre via enxofre do grupamento sulfóxido. Este tipo de comportamento dos íons metálicos Pt(II) e Pd(II) é devido às suas características pronunciadas de ácidos moles. O desdobramento dos picos no composto de Pt(II), provavelmente seja devido ao isomerismo rotacional em torno do eixo S-C, cujo efeito foi confirmado por Oku e colaboradores⁽⁴⁶⁾ por evidências espectroscópicas.

Kuskushiki e colaboradores apresentaram os compostos de fórmulas RhCl₃(DMSO)₃⁽⁵⁰⁾ e [RhCl(DMSO)₂(ClO₄)₂]⁽⁵²⁾, os quais mostram, simultaneamente, moléculas do ligante coordenadas pelo enxofre e outras pelo oxigênio.

Price e colaboradores⁽⁸²⁾ obtiveram o primeiro tipo de complexo planar catiônico de Pd(II) com DMSO de fórmula Pd(DMSO)₄X₂ (X = ClO₄⁻ e BF₄⁻), verificaram que o composto na configuração *cis* apresenta o mesmo comportamento do composto de ródio. Uma série de compostos deste tipo (PdL₄)(BF₄)₂ com ligantes diferentes foram estudados e interpretados pelos mesmos autores⁽⁸¹⁾. No caso em que L = DMSO e TMSO, os fatores estéricos impedem que a coordenação dos quatro ligantes se efetue através do enxofre, de modo que dois ligantes se ligam pelo enxofre e outros dois pelo oxigênio, apresentando a configuração *cis*, devido aos efeitos eletrônicos relacionados com a ligação (d_π - d_π) paládio-enxofre. Já nos casos em que L = di-n-propil e di-n-butilsulfóxidos, também os dois ligantes se coordenam pelo enxofre, porém a configuração é *trans*, devido aos impedimentos estéricos de um arranjo *cis*. Por outro lado, quando L = diisoamilsulfóxido, o efeito estérico se torna completamente dominante e a coordenação dos quatro ligantes se dá pelo oxigênio do grupo sulfóxido.

Estes resultados mostram que, o conceito de ácido-base duros e moles⁽⁷⁰⁾, não pode ser obedecido rigorosamente, principalmente nos casos em que há interferências de fatores estéricos.

II.4 – Compostos de Adição entre Sulfóxidos e Sais de Elementos Lantanídicos e Ítrio

O primeiro composto de adição de sais de elementos lantanídicos com DMSO foi isolado e caracterizado por Charles e Ohlmann⁽²⁰⁾ em 1965. O composto foi obtido pela reação do composto Tris(1,3-difenil-1,3-propano-dionato) de európio(III) com DMSO e apresentando a fórmula (C₁₅H₁₁O₂)₃Eu.DMSO. Os autores estudaram, além deste composto, outros compostos do mesmo tipo, com ligantes diferentes visando uma possível aplicação óptica de fluorescência vermelho-alaranjada característica do európio trivalente.

A partir desta data, foram sintetizados e caracterizados numerosos compostos de sais de lantanídeos com o ligante DMSO. Ramalingam e Soundararajan prepararam os compostos de cloretos⁽⁸³⁾ e nitratos⁽⁸⁴⁾ dos elementos com DMSO. Os compostos dos cloretos apresentam a fórmula geral Ln(DMSO)_nCl₃ com n = 4 para lantanídeos leves (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm e Gd) e n = 3 para (Ln = Ho, Yb e Y) e os nitratos a fórmula geral Ln(DMSO)_n(NO₃)₃ com n = 4 para (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm e Gd) e n = 3 para Ln = Y. Os estudos dos espectros na região do infravermelho e as medidas de condutâncias eletrolíticas, foram apresentados pelos mesmos autores⁽⁸⁴⁾, cujos resultados indicaram que os grupos nitratos se encontram coordenados ao íon lantanídeo central. Os compostos de cloretos e nitratos são monômeros e praticamente não eletrólitos em acetonitrila.

Os compostos de lantanídeos contendo ânions percloratos com DMSO, têm sido estudados por Ramalingam e Soundararajan⁽⁴⁹⁾, prepararam e caracterizaram os complexos de

perclorato de lantanídeos com fórmula geral $(Ln)(ClO_4)_3(DMSO)_n$, sendo $n = 8$ para $(Ln = La, Ce, Pr e Nd)$ e $n = 7$ para $(Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho e Y)$. Outros estudos espectroscópicos na região do infravermelho mostraram que os aniões percloratos não se encontram coordenados e a coordenação lantanídeo-ligante se dá por meio do oxigênio do grupo sulfóxido. Kotek⁽⁵⁴⁾ preparou compostos análogos aos anteriores, todavia para todos os elementos da série lantanídica. Os compostos obtidos apresentaram a fórmula geral $Ln(ClO_4)_3(DMSO)_n$ com $n = 8$ para $(Ln = La, Ce, Pr e Nd)$; $n = 7$ para $(Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho e Y)$ e $n = 6$ para $(Ln = Er, Tm, Yb e Lu)$. As análises por método de difração de raios-X mostraram que os compostos formam uma série isomórfica. Iwase e Tada⁽⁴⁵⁾ prepararam os mesmos tipos de compostos com percloratos, entretanto, obtiveram resultados diferentes dos obtidos pelos autores anteriores^(49,54), quanto ao número de ligantes coordenados. Os compostos apresentaram os seguintes números de ligantes: com $n = 8$ para $(Ln = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb)$ e $n = 7$ $(Ln = Dy, Ho, Er, Tm e Lu)$. O estudo de espectros na região do infravermelho mostrou que a coordenação lantanídeo-ligante ocorre por meio do oxigênio do grupo sulfóxido.

Os compostos de lantanídeos com ligante DMSO, contendo ânion nitrato continuaram sendo estudados. Aslanov e colaboradores^(4,5) determinaram as estruturas dos compostos de nitratos de érbio e neodímio, do tipo $Er(NO_3)_3 \cdot 3DMSO$ ⁽⁵¹⁾ e $Nd(NO_3)_3 \cdot 4DMSO$ ⁽⁴⁾, respectivamente. Verificaram que o átomo de érbio está rodeado por 9 átomos de oxigênio, levando a considerar o número de coordenação 9 para Er ⁽⁵¹⁾ e no caso do Nd rodeado por 10 átomos de oxigênio, portanto número de coordenação 10⁽⁴⁾. O composto de nitrato de lantânio foi estudado por Blantary e Manohar⁽¹³⁾, que determinaram a estrutura do composto $La(NO_3)_3 \cdot 4DMSO$, obtendo o número de coordenação 10 para o átomo de lantânio. Os mesmos autores⁽¹³⁾, fizeram o estudo da correlação entre o decréscimo dos números de coordenação com a contração lantanídica e a mudança das estruturas cristalinas nos compostos de nitratos de lantanídeos com DMSO de fórmula geral $Ln(NO_3)_3(DMSO)_n$ com $n = 4$ para $Ln = Sm$ e $n = 3$ para $(Ln = Tb e Tm)$.

Os compostos de DMSO com sais de lantanídeos contendo ânions grandes, tais como, PF_6^- e ReO_4^- , têm sido estudados. Kuya e colaboradores⁽⁵⁵⁾, prepararam e caracterizam os compostos de fórmula $Ln(PF_6)_3 \cdot nDMSO$ ($Ln = (Ln = La-Y; n = 7,0 - 7,5)$). Os autores verificaram, nestes compostos, um decréscimo do número de coordenação ao longo da série lantanídica. Perrier e colaboradores⁽⁷³⁾ apresentaram os compostos de perrenatos de lantanídeos com DMSO, com a fórmula $Ln(ReO_4)_3 \cdot 8DMSO$ ($Ln = La-Lu e Y$). Os compostos mostraram oito ligantes em toda a série lantanídica e a coordenação lantanídeo-ligante se dá por meio do oxigênio do grupo sulfóxido.

Os sais de lantanídeos com DMSO, também continuaram sendo estudados. Sivapulliah e Soundararajan⁽⁸⁵⁾ prepararam os compostos de fórmula $[Ln(DMSO)_9Br_2] Br$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Ho e Y$), fazendo-se o tratamento dos brometos de lantanídeos com DMSO. Os dados dos espectros na região do infravermelho mostraram que a coordenação lantanídeo-ligante se dá via oxigênio do grupo sulfóxido.

Dando continuidade aos trabalhos anteriores com sulfóxidos, Ramalingam e Soundararajan⁽⁸²⁾ prepararam e caracterizaram os compostos de percloratos de lantanídeos e difenilsulfóxido (DPSO), apresentando a fórmula $Ln(DPSO)_6(ClO_4)_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb e Y$). Os resultados de estudos de espectros na região do infravermelho e condutância eletrolítica possibilitaram a atribuição de número de coordenação seis para todos os complexos. Os autores atribuíram o número de coordenação baixo à natureza volumosa do ligante DPSO. Soundararajan⁽⁹⁸⁾ fez o estudo da química de coordenação de muitos ligantes orgânicos, entre eles o DPSO com percloratos de lantanídeos. Verificou que os compostos de percloratos de lantanídeos com DPSO apresentaram um arranjo octaédrico com número de coordenação seis. Recentemente, Serra e Thompson⁽⁹²⁾ apresentaram os resultados de estudos espectroscópicos dos compostos de percloratos e hexafluorofosfatos de lantanídeos com DPSO.

Os compostos de sais de lantanídeos com sulfóxidos cíclicos têm sido, intensivamente, estudados por muitos autores, desde 1966. Edwards e colaboradores⁽³⁰⁾, em 1967, prepararam e caracterizaram os percloratos de lantanídeos com óxido de tioxano (TSO) com as fórmulas $Ce(TSO)_6(ClO_4)_3$ e $Y(TSO)_6(ClO_4)_3$. Observaram que a coordenação lantanídeo-sulfóxido se deu por via oxigênio do grupo sulfóxido.

Devido continuidade ao trabalho anterior, Vicentini e colaboradores, prepararam e caracterizaram os compostos contendo ânions nitratos, percloratos, cloratos, isotiocianatos, hexafluorofosfatos e bromatos com o ligante TSO. Os compostos contendo ânions nitratos e cloratos⁽¹⁰³⁾ com fórmula $\text{Ln}(\text{NO}_3)_n\text{TSO}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr e Nd}$ para $n = 4$) e ($\text{Ln} = \text{Sm, Lu e Y}$ para $n = 3$); $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_n\text{TSO}$ ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$ para $n = 6$), ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu e Gd}$ para $n = 4,5$) e ($\text{Ln} = \text{Tb-Lu e Y}$ para $n = 3,5$), respectivamente. Os resultados das análises dos espectros na região do infravermelho e condutância molar em nitrometano (nitratos) e metanol (cloratos) indicaram que os compostos são anidros e os nitratos se encontravam coordenados aos lantanídeos. Os compostos com TSO, contendo ânions percloratos⁽¹⁰⁶⁾ apresentaram a fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3n\text{TSO}$ com $n = 9$ para ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$), com $n = 8$ para ($\text{Ln} = \text{Eu-Er}$) e $n = 7$ para ($\text{Ln} = \text{Tm-Lu e Y}$). As evidências espectroscópicas na região do infravermelho mostraram que os compostos são levemente higroscópicos, apresentando bandas fracas na região de $1500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ (características de H_2O) e as únicas bandas na região de 1090 cm^{-1} e 620 cm^{-1} , indicaram que a simetria do íon perclorato foi mantida e portanto o ânion não se acha coordenado ao íon lantanídeo central. Os compostos de isotiocianatos⁽¹⁰⁷⁾ de lantanídeos com TSO apresentaram a fórmula $\text{Ln}(\text{NCS})_n\text{TSO}$ ($n = 5$ para $\text{Ln} = \text{La-Dy}$) e ($n = 4$ para Ho-Lu e Y). Verificaram que os ânions isotiocianatos se encontravam coordenados por meio de nitrogênio ao íon de lantanídeo trivalente. Em todos os compostos estudados, os autores verificaram que a coordenação se dá por meio do oxigênio do grupo sulfóxido.

Recentemente, Vicentini e colaboradores⁽¹¹³⁾ apresentaram os compostos de hexafluorofosfatos de lantanídeos com TSO do tipo $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3,7,5\text{TSO}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu e Y}$). Os mesmos compostos foram preparados por Serra e colaboradores⁽⁹³⁾, obtendo-se compostos com oito ligantes, fenômeno que se observa frequentemente nos compostos de adição entre sais de lantanídeos com ligantes orgânicos, em virtude da fraca ligação (lantanídeo-ligante) decorrente da configuração eletrônica e natureza volumosa dos ligantes⁽⁶¹⁾. Os autores concluíram que os ânions PF_6^- não se encontram coordenados ao íon lantanídeo trivalente e a ligação lantanídeo-ligante ocorre via oxigênio do grupo sulfóxido.

Najjar e Vicentini^(64,65) prepararam e caracterizaram os compostos de adição entre percloratos de lantanídeos com os ligantes trans-1,4-ditiano-1,4-dióxido (TDTD)⁽⁶⁴⁾ e 1,4-ditiano-monossulfóxido (DTMSO)⁽⁶⁵⁾. Os compostos obtidos apresentaram as fórmulas $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3,5\text{TDTD}.5\text{H}_2\text{O}$ para $\text{Ln} = \text{La e Ln}(\text{ClO}_4)_3,6\text{TDTD}.3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Tb, Er, Lu e Y}$) e; $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3,8\text{DTMSO}$ ($\text{Ln} = \text{La e Nd}$) e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3,7\text{DTMSO}.2\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Os autores verificaram que em todos os compostos a simetria T_d do íon perclorato foi mantida e a coordenação lantanídeo-ligante se deu via oxigênio do grupo sulfóxido. Os compostos de hexafluorofosfato de lantanídeo com o ligante trans-1,4-ditiano-1,4-dióxido (TDTD) foram preparados e caracterizados por Vicentini e colaboradores⁽¹¹⁴⁾. Os compostos obtidos com a fórmula $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3,4\text{TDTD}.4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu e Y}$), não são higroscópicos, estáveis até 300°C e praticamente insolúveis em solventes usuais exceto em água. Os resultados espectroscópicos na região do infravermelho mostraram bandas de água nas frequências de 3400 e 1660 cm^{-1} e a simetria do íon PF_6^- foi mantida, indicando que ânions PF_6^- não estão coordenados ao íon lantanídeo trivalente.

O estudo sistemático de síntese e caracterização dos compostos de adição entre sais de lantanídeos e o ligante tetrametilenossulfóxido (TMSO) foi iniciado por volta de 1970. Zinner e Vicentini⁽¹¹⁹⁾ obtiveram os compostos de percloratos de lantanídeos com TMSO, apresentando a fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3n\text{TMSO}$ com $n = 8$ para ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$) e $n = 7,5$ para ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er e Y}$). Os compostos são praticamente insolúveis em tetracloreto de carbono e benzeno; pouco solúveis em metanol e clorofórmio e completamente solúveis em acetona e nitrometano. Os resultados de espectros na região do infravermelho dos compostos mostraram um deslocamento na frequência de $\approx 50 \text{ cm}^{-1}$ para regiões de menor frequência em relação ao ligante livre. Nos compostos de metais de transição-d este deslocamento é de $\approx 70 \text{ cm}^{-1}$ ⁽⁹⁹⁾ mostrando que os compostos de percloratos de lantanídeos com TMSO apresentam ordem de ligação diferentes em relação aos correspondentes compostos de metais de transição-d. A existência de duas bandas fortes nas frequências de 1080 cm^{-1} e 620 cm^{-1} indicam que a simetria tetraédrica do íon perclorato é mantida. A formação do composto com número de ligante fracionário $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3,7,5\text{TMSO}$ é interpretado como a existência de uma molécula do ligante na posição intermediária entre dois íons lantanídeos, cuja possibilidade já foi mencionada por Karraker⁽⁴⁷⁾.

Mais tarde, em 1972, Bertan e Madan⁽¹¹¹⁾ prepararam e caracterizaram os compostos de nitrato de lantanídeos com TMSO do tipo $\text{Ln}(\text{TMSO})_n(\text{NO}_3)_3$ com $n = 4$, $\text{Ln} = \text{La}$ e $\text{Ln}_2(\text{TMSO})_n(\text{NO}_3)_6$ com $n = 7$ para ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$), $n = 5$ para ($\text{Ln} = \text{Cd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$). Os compostos foram caracterizados por espectro no infravermelho, condutância molar, peso molecular e raios X pelo método do pó. Os resultados do espectro infravermelho indicaram que em todos os compostos, a coordenação lantanídeo-ligante ocorre por meio do oxigênio do TMSO e todos os nitratos são coordenados ao íon lantanídeo já no estado sólido. Os autores atribuíram o número de coordenação 8 para os íons de lantanídeos e observaram que a coordenação do grupo nitrato muda de monodentado para bidentado ao longo da série lantanídica. Os mesmos tipos de compostos foram estudados por Vicentini e Zinner⁽¹⁰⁸⁾. Estes autores encontraram os compostos com fórmula geral $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3.n\text{TMSO}$ com $n = 4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$), $n = 3,5$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) e $n = 3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y), diferindo em número de ligantes, cujo fenômeno é muito freqüente nos compostos de coordenação de elementos lantanídeos com ligantes volumosos, dada a natureza muito fraca da ligação destes elementos.

Os compostos contendo ânions isotiocianatos do tipo $\text{Ln}(\text{NCS})_3.4\text{TMSO}$ com $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y foram obtidos por Zinner e Vicentini⁽¹²⁰⁾. Por meio de resultados dos espectros no infravermelho e condutância molar, os autores concluíram que o íon SCN^- está coordenado ao íon lantanídeo através do nitrogênio e atribuíram o número de coordenação 7 aos íons lantanídeos nos compostos preparados.

Vicentini e colaboradores⁽¹¹¹⁾ prepararam e caracterizaram os compostos de cloretos de lantanídeos com TMSO do tipo $\text{LnCl}_3.n\text{TMSO}$ com $n = 2$ para ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd), $n = 3$ para ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y). Os compostos de La ao Nd são extremamente higroscópicos, enquanto que os compostos de lantanídeos pesados são menos higroscópicos e pouco solúveis em solventes usuais.

Os compostos contendo ânion hexafluorofosfato foram estudados, recentemente por Vicentini e colaboradores⁽¹¹²⁾. Os compostos apresentaram a fórmula geral $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3.7,5\text{TMSO}$ para todos os lantanídeos $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ e Y . Foram caracterizados por análise elementar, espectro na região do infravermelho, condutância molar e difração de raios-X. Os compostos preparados são pouco higroscópicos e moderadamente solúveis em solventes usuais. As evidências espectroscópicas na região do infravermelho mostraram que os compostos são anidros, não apresentando bandas de água na região de frequência $1500-3600 \text{ cm}^{-1}$ e a simetria octaédrica do íon hexafluorofosfato foi mantida apresentando apenas duas bandas nas frequências de 840 e 560 cm^{-1} .

Os compostos de brometos de lantanídeos com tetrametilenossulfóxido foram, recentemente, estudados por Vieira⁽¹¹⁶⁾. Os compostos apresentaram a fórmula $\text{LnBr}_3.n\text{TMSO}$ com $n = 7$ para ($\text{Ln} = \text{La-Yb}$ e Y) e $n = 6$ para $\text{Ln} = \text{Lu}$. Verificaram que os compostos são anidros, porém muito higroscópicos. Em todos os compostos estudados a coordenação metal-ligante se dá pelo oxigênio do grupo sulfóxido.

11.5 – Compostos Contendo Grupo Perrenato

A química de coordenação dos compostos de sais de íons metálicos com ligantes orgânicos neutros e contendo ânions mononegativos de tamanho grande apresenta grande interesse, em virtude da possibilidade de complexação do metal exclusivamente pelas moléculas orgânicas, dada a baixa capacidade de coordenação destes ânions. Entre estes tipos de ânions podem ser incluídos os perrenatos, os percloratos e os hexafluorofosfatos muito utilizados no estudo da química de coordenação dos elementos lantanídicos.

Os estudos espectroscópicos^(32,22,66,118) e térmicos^(7,8,76-78) dos compostos contendo ânions perrenatos (ReO_4^-) foram realizados por muitos autores. Do ponto de vista espectroscópico o ânion perrenato apresenta muita semelhança com o ânion perclorato⁽⁴⁰⁾.

Fonteyne⁽³²⁾, em 1938, estudou o espectro Raman do ácido perrenico e ion perrenato e apresentou as prováveis estruturas destas espécies. Segundo o autor, o ácido perrenico em solução diluída deve estar na forma ReO_3^+ com a estrutura octaédrica, que se torna levemente deformada no estado sólido.

Mais tarde, em 1954, Claassen e Zielen⁽²²⁾ fazendo o estudo de espectros na região do infravermelho e Raman do ânion perrenato e confrontando com os resultados obtidos do cálculo das forças do campo intermolecular, atribuíram a estrutura tetraédrica ao ânion perrenato. Woodward e Robert⁽¹¹⁸⁾ fazendo os estudos comparativos dos espectros de infravermelho e Raman dos ânions tetróxido de ósmio e tungstato com o ânion perrenato, confirmaram a estrutura tetraédrica destes ânions.

De acordo com os estudos de Claassen e Zielen⁽²²⁾, o íon perrenato apresenta estrutura tetraédrica, com simetria pertencente ao grupo pontual T_d , portanto com nove graus de liberdade vibracionais distribuídos em quatro modos vibracionais normais, conforme Figura 1⁽⁶⁶⁾.

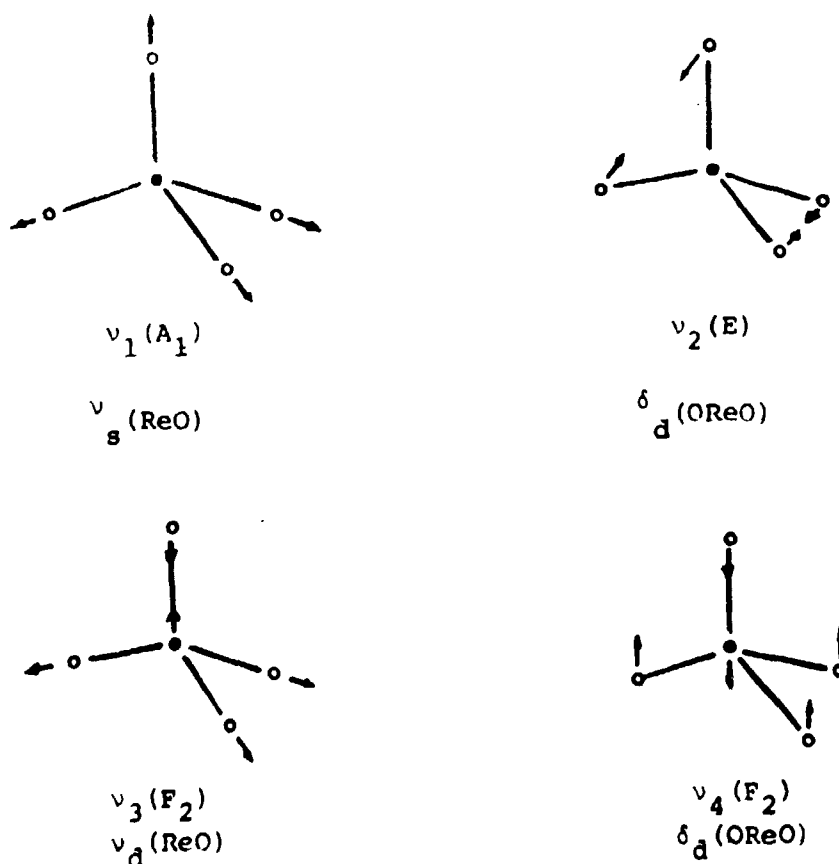


Figura 1 - Modos vibracionais normais do grupo ReO_4^- .

(●) = Rênio; (○) = Oxigênio.

As frequências $\nu_1(F_2) = 918 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_1(F_2) = 331 \text{ cm}^{-1}$ são ativas no infravermelho e todos os quatro modos vibracionais normais são ativos no Raman com as frequências de: $\nu_1(A_1) = 971$, $\nu_2(E) = 350$, $\nu_3(F_2) = 918$ e $\nu_4(F_2) = 331 \text{ cm}^{-1(66)}$.

Havendo a coordenação o íon perrenato muda de iônico para um grupo coordenado, ocasionando um abaixamento da simetria de T_d para C_{3v} ou C_{2v} conforme o número de oxigênios coordenados. O abaixamento da simetria desdobra as vibrações degeneradas ativando as vibrações inativas na região do infravermelho, conforme a correlação para os grupos pontuais apresentada na Tabela I.

Tabela I

Correlação para os grupos pontuais T_d , C_{3v} e C_{2v} ⁽⁶⁶⁾.

Grupo pontual	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	$A_1(R)$	$E(R)$	$F_2(I,R)$	$F_2(I,R)$
C_{3v}	$A_1(I,R)$	$E(I,R)$	$A_1(I,R)+E(I,R)$	$A_1(I,R)+E(I,R)$
C_{2v}	$A_1(I,R)$	$A_1(I,R)+A_2(R)$	$A_1(I,R)+B_1(I,R)+B_2(I,R)$	$A_1(I,R)+B_1(I,R)+B_2(I,R)$

Assim, o número de vibrações normais pode ser aumentado, de dois (simetria T_d) para seis (simetria C_{3v}) se a coordenação ocorrer por meio de um oxigênio do grupo perrenato (monodentado) ou para nove (simetria C_{2v}) se a coordenação ocorrer através de dois oxigênios do grupo perrenato (bidentado), na região do infravermelho.

Em casos em que o íon perrenato não se encontra coordenado, geralmente aparece uma banda única na região de 900 cm^{-1} , porque usualmente a frequência (ν_3) ocorre como uma banda larga e intensa, com máximo não bem definido.

Vicentini e colaboradores⁽¹⁰⁹⁾, fazendo os estudos na região do infravermelho dos perrenatos de lantanídeos com N,N-dimetilacetamida observaram cinco bandas na região de frequência de 900 cm^{-1} : uma banda forte a 917 cm^{-1} ; duas bandas fracas a 993 cm^{-1} e 908 cm^{-1} ; e outras duas bandas não muito intensas a 888 e 867 cm^{-1} . Verificaram um abaixamento de simetria do grupo perrenato com a formação do composto, mostrando que o mesmo se encontra coordenado. Os mesmos autores⁽⁷²⁾ verificaram que nos compostos de perrenatos de lantanídeos com tetrametiluréia de fórmula $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 5\text{TMU}$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$), também o grupo perrenato se acha coordenado, enquanto que nos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 8\text{TMU}$ ($\text{Ln} = \text{Eu-Lu e Y}$) os íons ReO_4^- não estão coordenados.

Posteriormente, Vicentini e Nunes⁽¹⁰⁵⁾ prepararam novos compostos com TMU de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{TMU}$ ($\text{Ln} = \text{La-Sm}$) nos quais parte dos perrenatos não estão coordenados e parte se comporta como ligante bidentado.

Os estudos termoanalíticos dos perrenatos de lantanídeos hidratados foram investigados intensivamente pelos autores soviéticos^(76-78,100,101). Plyushchev e colaboradores⁽⁷⁶⁾ fizeram os estudos termoanalíticos dos perrenatos de cério e seus correspondentes sais hidratados $\text{Ce}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4n_2\text{H}_2\text{O}$. Verificaram, que com o aquecimento à temperatura de $85-140^\circ\text{C}$ estes compostos hidratados se convertem à sais monohidratados do tipo $\text{Ce}(\text{ReO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Continuando o aquecimento à temperatura

de 185-275 °C se obtém o sal anidro $Ce(ReO_4)_3$. À temperatura acima de 450 °C em presença de ar esse sal anidro se decompõe em CeO_2 e Re_2O_7 , com a volatilização gradativa de Re_2O_7 . Estes mesmos autores⁽⁷⁷⁾ fizeram os estudos dos compostos mono- e tetra-hidratados de La. O composto tetra-hidratado $La(ReO_4)_3 \cdot 4H_2O$ é instável e efloresce gradualmente em presença de ar à temperatura ambiente. Com o aquecimento à temperatura de 50 °C, inicia-se a perda de água de hidratação e a 100 °C perde três moléculas de água transformando em mono-hidratado $La(ReO_4)_3 \cdot H_2O$ que é estável até 140 °C. À temperatura acima de 140 °C se obtém o perrenato anidro $La(ReO_4)_3$, que acima de 600 °C se decompõe em La_2O_3 e Re_2O_7 .

Os compostos hidratados de perrenato de lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Y) também foram estudados por Plyushchev e colaboradores⁽⁷⁸⁾. Verificaram que o comportamento térmico dos respectivos compostos hidratados foi análogo aos anteriores^(76,77). Os perrenatos anidros são estáveis até à temperatura de 550 °C, após os quais se decompõe segundo a reação representada por:



Dando continuidade aos estudos anteriores, Varfolomeev e Plyushchev⁽¹⁰⁰⁾ fizeram os estudos térmicos e de raios-X dos compostos hidratados de Tb e Dy, obtendo resultados análogos aos anteriores.

Por outro lado, pesquisadores franceses fizeram os estudos térmicos dos mesmos tipos de compostos de lantanídeos hidratados. Baud e Capestan⁽⁷⁾, inicialmente, estudaram o comportamento térmico dos compostos de alumínio e índio trivalentes do tipo $Al(ReO_4)_3 \cdot 8H_2O$ e $In(ReO_4)_3 \cdot 4,5H_2O$ e em seguida, o composto de La tetra-hidratado⁽³⁾. O comportamento do composto de La tetra-hidratado até a formação do composto anidro $La(ReO_4)_3$ foi análogo aos estudos feitos pelos autores soviéticos⁽⁷⁷⁾ entretanto, o produto de decomposição do sal anidro à temperatura > 500 °C não concordou com os dos trabalhos anteriores⁽⁶⁷⁾. Os autores⁽⁸⁾ franceses admitem a decomposição do sal anidro segundo a reação representada pela equação:



sendo o La_3ReO_8 o óxido estável, até 1000 °C e Re_2O_7 volátil que sublima gradativamente após a sua formação.

O estudo térmico do comportamento dos perrenatos de lantanídeos com ligantes orgânicos é pouco difundido. Vicentini e colaboradores⁽¹⁰⁹⁾ fizeram os estudos termogravimétricos dos compostos de perrenatos de lantanídeos com ligante N,N-dimetilacetamida de fórmula $Ln(ReO_4)_3 \cdot 4DMA$ com (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er e Y; DMA = N,N-dimetilacetamida). Observaram que com o aquecimento à temperatura de 190 °C ocorre a perda de três moléculas de DMA e em seguida a 300 °C perde-se o último ligante, obtendo-se o $Ln(ReO_4)_3$ anidro, que é estável à 300-700 °C. O composto anidro se decompõe acima de 700 °C obtendo-se os óxidos de lantanídeos e Re_2O_7 que volatiliza. Os resíduos obtidos apresentaram valores maiores que os teóricos, fato que levaram os autores⁽¹⁰⁹⁾ a admitirem a formação de ReO_2 como impureza.

11.6 – Tetramilenossulfóxido

A importância dos sulfóxidos baseia-se nas suas características de solvente aprótico e com elevada capacidade de coordenação aos íons metálicos em geral, decorrente de suas propriedades

físico-químicas muito favoráveis, tais como: alto momento dipolar, moderadamente alta constante dielétrica e viscosidade⁽⁵⁷⁾. Entre os sulfóxidos o DMSO é mais conhecido⁽⁸⁹⁾, pela sua importância como solvente.

II.6.1 -- Propriedades Físico-Químicas do Tetrametilenossulfóxido

O TMSO apresenta um comportamento muito semelhante ao DMSO⁽³⁴⁾. Apesar da sua semelhança, existem poucas referências sobre suas propriedades. Casteel e Sears⁽¹⁹⁾ determinaram propriedades físico-químicas de dez sulfóxidos cíclicos à temperatura de 25-125°C, a partir dos compostos de procedências Phillips Petroleum Co., Crown Zellerbach Corporation e Aldrich Chemical Co. As propriedades foram determinadas após um tratamento cuidadoso de purificação. Os resultados das propriedades de TMSO se encontram na Tabela II.

Os valores numéricos das propriedades físico-químicas decrescem gradualmente com o aumento da temperatura, tornando-se mais acentuado à temperatura > 75°C.

Tabela II

Propriedades físico-químicas do TMSO⁽¹⁹⁾.

Temperatura (°C)	Constante dielétrica medidos a 1 MHz	Viscos (cP)	Densidade (g/cm ³)	Índice refração
25	42,86	5,252	1,1682	1,5192
30	42,04	4,697	1,1637	1,5168
40	40,48	3,809	1,1548	1,5130
50	38,92	3,154	1,1460	1,5087
75	35,38	2,109	1,1243	—
100	32,28	1,505	1,1023	—
125	29,46	1,132	1,0802	—

O TMSO apresenta ponto de ebulição entre 105-107°C à pressão de 15 mm Hg⁽⁹¹⁾, momento dipolar 4,17 Debye⁽¹⁹⁾ e basicidade $pK_{BH^+} = 1,34$ ⁽²⁷⁾. Entre os sulfóxidos cíclicos o TMSO apresenta maior basicidade e maior capacidade de oxidação, dada a estrutura que apresenta a posição favorável do grupo S=O axial em relação aos outros sulfóxidos cíclicos que apresentam o grupo S=O radial^(27,28).

II.6.2 - Métodos de Preparação

Existem muitos métodos para a preparação dos sulfóxidos. Podem ser obtidos pela oxidação dos seus respectivos sulfetos com agentes oxidantes (H_2O_2 ou N_2O_4) ou oxidado pelo próprio DMSO⁽⁹¹⁾.

O TMSO pode ser preparado pelos seguintes métodos:

Método A⁽⁹⁴⁾ Consiste na oxidação do sulfeto de tetrametileno em acetona sob condições de refluxo a 30°C, suportando a pressão de 100-157°C e pressão de 15 mm Hg.

Método B⁽⁹⁷⁾. O sulfeto de tetrametileno é submetido à baixa temperatura em presença do peróxido de hidrogênio a 30%. A mistura é agitada continuamente durante uma hora a baixa temperatura e em seguida é destilada, após permanecer em repouso durante uma noite.

Método C⁽⁹¹⁾. O TMSO pode ser obtido pela oxidação do sulfeto de tetrametileno com dimetilsulfoxido (em excesso 50%) por aquecimento durante várias horas a temperatura de 160-175°C. O DMSO em excesso é removido por destilação. Este método apresenta a vantagem de não haver a formação das correspondentes sulfonas.

II.6.3 – Estudos Espectroscópicos do TMSO

A molécula de TMSO tem quatorze átomos e portanto apresenta 36 modos vibracionais normais. As tentativas de suas atribuições pelos estudos de espectros na região do infravermelho e Raman foram efetuadas por muitos autores^(10,48) que entretanto, não chegaram a uma conclusão satisfatória. Klæboe⁽⁴⁸⁾, após muitas tentativas de atribuição, admitiu, como sendo um anel enrugado com simetria C_2 . Verificou que o TMSO apresenta, na região do infravermelho e Raman, espectros com bandas muito intensas correspondente ao grupo S-O, em torno da frequência de 1023 cm^{-1} . Cairns e colaboradores⁽¹⁷⁾ verificaram que essas bandas são sensíveis aos solventes.

Por outro lado, Berney e Weber⁽¹⁰⁾ acreditam que a estrutura mais aceita do TMSO seria com a simetria C_1 , argumentando que se a simetria C_2 ⁽⁴⁸⁾ por Klæboe foi aceita, haverá necessidade de admitir que o oxigênio, o enxofre e o carbono- α são coplanares, contrariando o suporte experimental da configuração piramidal dos sulfóxidos^(1,98). Os autores⁽¹⁰⁾ verificaram que os espectros na região do infravermelho em solvente Nujol apresentaram um pico intenso à frequência de 1022 cm^{-1} e no Raman dois picos às frequências de 663 e 633 cm^{-1} , ambos polarizados, que foram interpretados como duas frequências de vibração de estiramento C-S.

III – PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – Reagentes e Solventes

Os óxidos utilizados para a preparação dos carbonatos de lantanídeos foram de 99,9% de pureza e de procedência da Sigma Chemical Co., com as seguintes composições: M_2O_3 ($M = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y}$), Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 . No caso de cério foi utilizado cloreto hidratado de Ce(III). Este foi obtido percolando uma solução de sulfato de Ce(III), em coluna contendo Amberlite IR 120 H⁺. Em seguida o Ce(III) foi eluído por meio de ácido clorídrico, a solução foi evaporada e o cloreto de Ce(III) hidratado foi lavado com éter etílico e mantido em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro.

Os perrenatos de sódio e de potássio usados para a obtenção do ácido perrênico foram de procedência da K & K Laboratories Inc. com 99,9% de pureza.

Tetrametilenossulfóxido, ligante usado na preparação dos compostos de adição, foi de procedência da K & K Laboratories Inc. O ligante antes de ser usado foi destilado à pressão de 1 a 2 mmHg e à temperatura de ca. 120°C .

A resina trocadora de íons utilizada para a transformação do perrenato de sódio de tetraamônio em ácido perrênico, foi a espécie catiônica Amberlite IR 120 H⁺ (X8; 0,4) $1,62\text{ mm}^2/\text{d}$, procedência Rohm and Haas Co.

Os solventes utilizados para a medida de condutância molar dos compostos foram o acetoneitrila e o nitrometano, apresentando condutância específica em torno de $4,0 \times 10^{-6} \text{ mho.cm}^{-1}$ e $2,2 \times 10^{-6} \text{ mho.cm}^{-1}$, respectivamente, foram ambos de procedência da Aldrich Chemical Co. Inc. O metanol e o etanol absolutos utilizados para a cristalização do composto foram de grau analítico e de procedência da E. Merck.

Os demais reagentes e solventes que foram utilizados no decorrer do trabalho, foram todos de grau analítico e de várias procedências.

III.2 – Preparações

III.2.1 – Carbonatos Básicos de Lantanídeos e de Ítrio

Os carbonatos básicos de lantanídeos e de ítrio, exceto cério, foram obtidos dissolvendo-se os óxidos correspondentes com ácido clorídrico e fervendo-se a solução com uréia até pH 7. O produto foi separado por filtração e lavado com água até eliminar todo o cloreto. No caso do carbonato de cério foi feito o mesmo tipo de tratamento, porém, perdendo-se do cloreto correspondente.

III.2.2 – Perrenatos de Lantanídeos e Ítrio Hidratados

Os perrenatos de lantanídeos e ítrio hidratados foram obtidos pelo tratamento de uma suspensão aquosa dos respectivos carbonatos básicos, em excesso, com uma solução de ácido perênico. Este ácido foi obtido pela percolação lenta de uma solução de perrenato de potássio ou sódio através de uma coluna de resina catiônica Amberlite IR-120 H*. A solução de perrenatos de lantanídeos formada foi evaporada lentamente, em banho-maria até a cristalização dos perrenatos hidratados, que em seguida foram secados em dessecadores a vácuo contendo cloreto de cálcio anidro.

III.2.3 – Compostos de Adição entre Perrenatos de Lantanídeos e Ítrio com Tetrametilenossulfóxido

Cerca de 1 g dos respectivos perrenatos de lantanídeos e ítrio foram dissolvidos em aproximadamente 5 ml de metanol ou etanol absoluto. Em seguida adicionou-se o ligante tetrametilenossulfóxido, lentamente, atritando as paredes do recipiente com bastão de vidro. O produto cristalizou em presença de excesso do ligante. Após a cristalização, o produto foi separado por decantação da solução lavado com metanol e em seguida mantido no dessecador a vácuo em presença de cloreto de cálcio, até massa constante.

III.3 – Procedimento Analítico

III.3.1 – Determinação Quantitativa dos Lantanídeos e Ítrio

Para a determinação quantitativa dos íons lantanídeos foram utilizados dois métodos: o gravimétrico que consiste na precipitação direta com solução de ácido oxálico, seguida de filtração em papel de filtro quantitativo e calcinação do oxalato formado, em mufla à 900°C , até massa constante⁽¹¹⁶⁾ e o método volumétrico que consiste na titulação com EDTA, usando alaranjado de ortoxilenol como indicador, conforme técnica descrita por Lyle e Rahman⁽¹¹⁶⁾. Os íons lantanídeos (La-Sm) foram determinados pelo método gravimétrico e os íons de Éritro por titulação com EDTA, dada a dificuldade na determinação pelo método gravimétrico de pequenas quantidades de amostras dos compostos preparados.

III.3.2 - Determinação do Carbono e Hidrogênio

O carbono e o hidrogênio foram determinados no Laboratório de Microanálises do Instituto de Química - USP. O aparelho utilizado modelo-240 da Perkin-Elmer Elemental Analyzer - USA. O método consiste em determinar os gases nos produtos da combustão.

III.4 - Caracterização dos Compostos de Adição

III.4.1 - Teste de Solubilidade Relativa

A verificação da solubilidade relativa dos compostos, em diversos solventes, foi realizada qualitativamente, à temperatura ambiente, tomando-se pequenas quantidades de amostras em tubos de ensaio e acrescentando o solvente gradativamente. Os testes foram feitos com solventes de diferentes graus de polaridade foram: água, acetonitrila, nitrometano, metanol, etanol, nitrobenzeno, piridina, benzeno, éter etílico, tetracloreto de carbono e acetona.

III.4.2 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região de frequência de 4000 a 400 cm^{-1} , foram obtidos por meio de um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 337, usando-se suspensões das substâncias em Nujol e colocadas entre janelas de brometo de potássio. Os espectros foram registrados à temperatura ambiente e usando como referência bandas características de poliestireno (1028, 1944 e 1601 cm^{-1}).

III.4.3 - Diagramas de Raio-X (Método do Pó)

Os diagramas de raio X dos compostos obtidos foram obtidos por meio de um aparelho "NORELCO" da Philips Eletronic Instruments, provido de um registrador automático, com o uso de radiação Cu-K α . A partir dos diagramas fez-se a avaliação das posições das linhas, atribuindo-se sempre à linha mais intensa de cada difratograma o valor numérico dez. Os ângulos medidos (2θ) foram convertidos às distâncias interplanares com o uso da tabela "Tables for Conversion of X-ray Diffraction Angles to Interplanar Spacing" Ed. National Bureau Standard, USA (1950).

III.4.4 - Medidas de Condutância Molar

As medidas de condutância molar foram realizadas empregando-se soluções aproximadamente milimolares do composto nos solventes nitrometano e acetonitrila, à temperatura de $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$, utilizando uma ponte de condutividade constituída de um galvanômetro (A. C.) de ponteiro, nº 2370 e uma caixa de resistência nº 4760, ambos de procedência da Leeds and Northrup Co. A célula de condutividade utilizada, também de mesma procedência, com a constante $K_c = 0,1070, \text{cm}^{-1}$, foi previamente determinada por meio da solução aquosa de cloreto de potássio. A temperatura foi mantida à $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ por meio de um banho termostaticado Ultratermostat Uniwersalny, modelo UTU, de procedência polonesa.

III.4.5 - Medidas de Intervalo de Fusão

Os intervalos de fusão foram determinados no aparelho "Melting Point Apparatus" da Fisher Johns, provido de termômetro de graduação mínima $0,5^\circ\text{C}$. Pequenas quantidades das amostras foram colocadas entre lâminulas de vidro, observando-se o início e o final da fusão. Todas as amostras dos compostos foram aquecidas cuidadosamente, com a relação de aquecimento de 2,4 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

III.4.6 – Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de calorimetria exploratória diferencial ou curvas DSC, foram obtidas no aparelho Shimadzu DT 20B do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). As condições de operação foram: intervalo de temperatura: 0 a 600°C, massa da amostra ca. 5 mg, referência α -Al₂O₃, atmosfera ar, relação de aquecimento 10°C/min, velocidade do papel 5 mm/min e sensibilidade \pm 50 μ V.

III.4.7 – Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas do perrenato de cério hidratado e de todos os compostos de adição preparados foram obtidas em aparelho da Delta Therm, modelo D-4000 16, acoplado à balança John RH. As amostras foram submetidas a um aquecimento programado, com relação de aquecimento 5°C/min e velocidade do papel 25 mm/50°C e o intervalo de temperatura de 25-800°C. As curvas foram obtidas em meio ar atmosférico e a pressão normal, com amostras de cerca de 8 mg. As correções de impulso sobre o cadinho de platina foram consideradas: à 25°C = 0,1 mg, à 500°C = 0,2 mg, à 750°C = 0,3 mg e à 850°C = 0,4 mg. Estas curvas foram reduzidas a uma escala de 2:1, em relação aos originais, em máquina Xerox.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – Aspectos Gerais e Propriedades dos Compostos de Adição

Os compostos de adição obtidos pela reação dos perrenatos de lantanídeos e ítrio com tetrametilenossulfóxido apresentaram aspecto de um pó granulado, cristalino e de cores mais claras que os correspondentes sais de elementos lantanídicos trivalentes hidratados.

Os compostos são pouco higroscópicos e anidros, pois não apresentam bandas características de água no espectro na região do infravermelho nas frequências de cerca de 1600 a 3500 cm⁻¹. Os testes de solubilidade mostraram que todos os compostos são solúveis em água, acetonitrila, nitrometano e piridina; moderadamente solúveis em nitrobenzeno, benzeno e tetracloreto de carbono; pouco solúveis em excesso de álcoois etílico e metílico e insolúveis em éter etílico. No caso do solvente nitrometano a solubilização é completa, entretanto, nos compostos de lantanídeos do grupo leve (La-Sm), verifica-se a formação de uma emulsão branca logo após a solubilização dos compostos. Nota-se uma interação entre o soluto e o solvente, havendo, com o tempo, a precipitação de substâncias cristalinas, que deverão ser objeto de uma investigação futura. Este fenômeno químico, também foi observado em compostos de perrenato de lantanídeos e tetrametiluréia⁽⁷²⁾. Todos os compostos apresentam baixa temperatura de fusão, cujos valores variam no intervalo de 110 a 180°C.

IV.2 – Dados Analíticos

Os dados analíticos de carbono, hidrogênio e lantanídeos apresentados na Tabela III, possibilitaram a determinação da composição Ln(ReO₄)₃.7,5TMSO (Ln = La-Lu e Y), proposta para os compostos obtidos. Esta composição com número de ligantes 7,5 foi confirmada por análises termogravimétricas, cujos resultados serão apresentados em IV.7.

Nestes compostos, aparentemente, não houve nenhuma variação no número de coordenação com o aumento progressivo do número atômico dos íons lantanídeos. O mesmo fato foi verificado por Perrier e colaboradores⁽⁷³⁾ nos compostos de perrenatos de lantanídeos com dimetilóxido e por Vicentini e colaboradores⁽¹¹²⁾ nos compostos de hexafluorotostato de lantanídeos e tetrametiluréia.

Tabela III

Resultados analíticos dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5\text{TMSO}$

Ln	Análise (%)					
	Lantanídeos		Carbono		Hidrogênio	
	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	Teór.	Exp.
La	8,31	8,10	21,75	21,91	3,62	3,77
Ce	8,39	8,05	21,73	21,84	3,62	3,73
Pr	8,47	8,10	21,72	21,70	3,62	3,68
Nd	8,60	8,02	21,68	21,80	3,61	3,81
Sm	8,95	8,65	21,60	21,81	3,60	3,68
Eu	9,02	8,97	21,58	21,48	3,60	3,70
Gd	9,31	9,27	21,51	21,56	3,68	3,71
Tb	9,40	9,48	21,49	20,79	3,58	3,86
Dy	9,59	9,51	21,44	21,91	3,57	3,75
Ho	9,72	9,33	21,41	21,88	3,56	3,62
Er	9,84	9,84	21,38	21,49	3,56	3,99
Tm	9,93	9,82	21,36	21,42	3,56	3,83
Yb	10,15	9,97	21,31	21,56	3,55	3,83
Lu	10,26	10,14	21,29	21,17	3,54	3,84
Y	5,48	5,40	22,41	22,83	3,71	3,81

Em geral, nos compostos de lantanídeos com ligantes orgânicos, as forças de repulsão entre os metais tornam-se mais significativas com o decréscimo do raio iônico (contração lantanídica), conseqüentemente, o número de coordenação decresce ao longo da série lantanídica⁽⁴⁷⁾. Entretanto, este fato nem sempre é obedecido, porquanto o número de coordenação depende do compromisso entre a neutralização da carga positiva dos íons lantanídicos e a acomodação dos ligantes na esfera de coordenação de tal maneira que a repulsão entre os mesmos seja a menor possível. Este compromisso pode ser estabelecido com predominância de um ou de outro efeito.

IV.3 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Nos compostos de adição entre os sais de elementos lantanídicos e sulfóxidos, as bandas de absorção de interesse na região do infravermelho, são as correspondentes aos modos vibracionais de estiramento S=O. Nos ligantes livres (sulfóxidos) essas bandas se encontram na região de $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ^(35,9). Nos sulfóxidos, os elementos enxofre e oxigênio do grupo S-O apresentam pares de elétrons, portanto a ligação π deste grupo pode ser O=S do tipo $p_{\pi} - d_{\pi}$, relativamente fraca, apresentando baixa frequência, comparativamente ao grupamento C-O⁽³⁵⁾.

A Tabela IV mostra os valores numéricos das frequências mais significativas, na região do infravermelho, para o ligante livre e para todos os compostos de adição, aque sintetizados. As Figuras 2 a 4 apresentam os espectros na região do infravermelho do TMSO livre e dos compostos de adição do cátion perrenato, respectivamente.

A banda característica do grupo S-O do TMSO livre, se encontra à frequência de 1020 cm^{-1} , de acordo com o que é apresentado na literatura⁽¹⁰⁾, cujas bandas são sensíveis aos solventes⁽¹⁷⁾.

Os compostos não apresentam bandas de água na região de frequências $3550-3200 \text{ cm}^{-1}$ e $1630-1600 \text{ cm}^{-1}$ ⁽⁶⁶⁾, evidenciando que os mesmos são anidros, apesar de terem sido obtidos a partir dos perrenatos hidratados.

Os resultados dos valores numéricos das frequências de estiramento ν_{S-O} de todos os compostos preparados, Tabela IV, mostram que com a formação dos compostos, observa-se um deslocamento para regiões de frequência mais baixas ($30-50 \text{ cm}^{-1}$) em relação ao ligante livre. Estes deslocamentos das bandas para regiões mais baixas indicam como vimos que a coordenação se dá via oxigênio do grupo sulfóxido. O mesmo comportamento foi observado em todos os compostos de adição entre sais de elementos lantanídicos e sulfóxidos, conforme revisão bibliográfica apresentada no item 2.4. O deslocamento negativo da frequência de estiramento ν_{S-O} , em relação ao ligante livre, pode ser atribuído ao decréscimo na ordem da ligação π ⁽⁶³⁾ e ao decréscimo da polaridade^(16,35). Sendo a ligação S-O nos sulfóxidos resultante de uma ligação σ_{S+O} e reforçada pela superposição da ligação π do tipo $p_{\pi} - d_{\pi}$ do oxigênio ao enxofre O=S, com a coordenação ao cátion positivo há uma diminuição da retrodoação, conseqüentemente, um abaixamento da ordem de ligação S-O. A ligação S-O nos sulfóxidos, usualmente apresenta a polaridade S⁺-O⁻. Com a aproximação de um átomo positivo, os elétrons tendem a fluir do átomo de oxigênio, no sentido de neutralizar a carga do átomo positivo, ocasionando o decréscimo na polaridade⁽³⁵⁾.

Nos compostos de lantanídeos contendo ânions perrenatos, as bandas mais significativas na região do infravermelho se encontram nas frequências em torno de 900 cm^{-1} ⁽⁶⁶⁾. Os resultados numéricos das frequências obtidas nos espectros dos compostos de perrenatos em estudo (Tabela IV) mostraram a existência de uma única banda na região de 900 cm^{-1} em todos os compostos. Estes dados permitem concluir que a simetria T_d do íon perrenato foi mantida após a formação dos compostos, indicando que os íons perrenatos não se acham coordenados ao íon lantanídeo trivalente central no estado sólido⁽⁶⁶⁾.

Tabela IV

Freqüências observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5\text{TMSO}$ e do ligante TMSO

Ln	$\nu_{\text{S-O}}$ (cm^{-1})	$\text{ReO}_4^- \nu_3$ (cm^{-1})
La	970	900
Ce	970	900
Pr	972	902
Nd	975	902
Sm	965	900
Eu	970	900
Gd	980	908
Tb	972	900
Dy	975	900
Ho	976	905
Er	975	903
Tm	975	902
Yb	970	900
Lu	970	900
Y	975	900
TMSO	1020	—

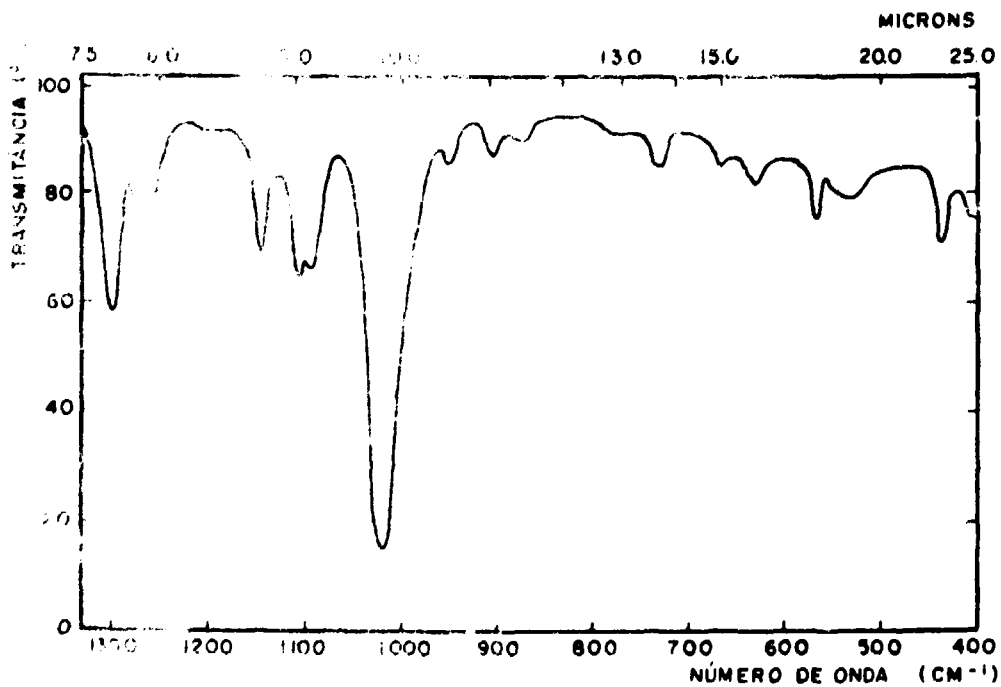


Figura 2 - Espectro de absorção na região do infravermelho do tetrametilenossulfóxido (TMSO) em solução de NaCl.

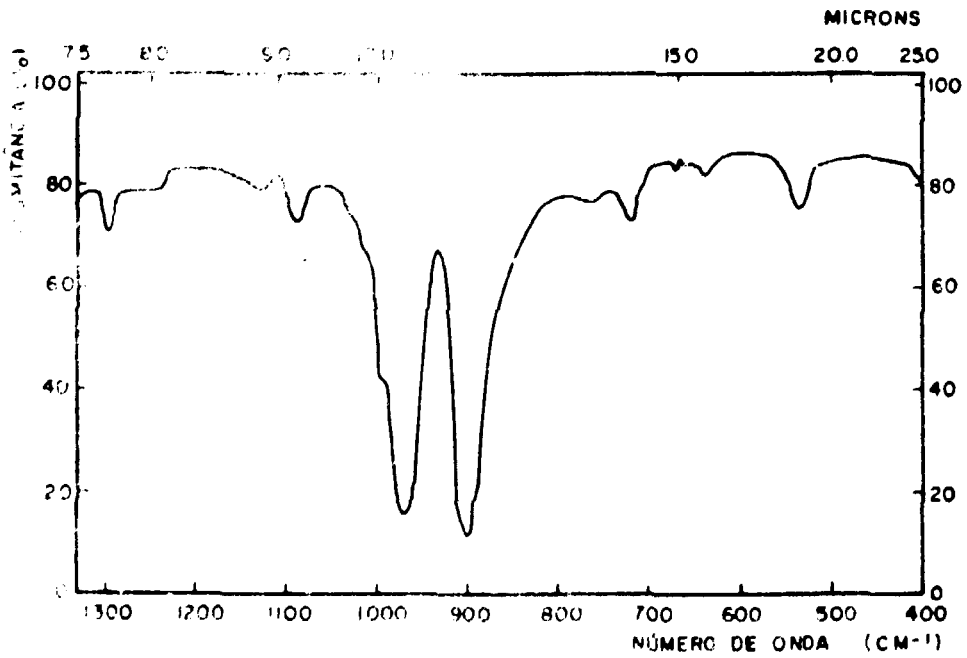
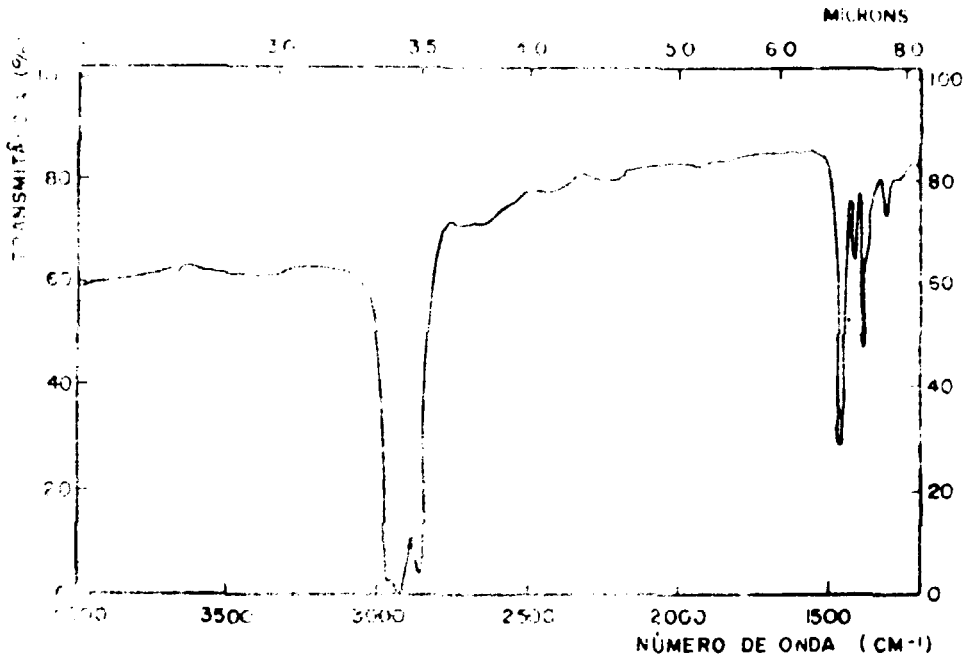


Figura 3 - Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de fórmula $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_{1.75}$ TMSO em emulsão de Nujol.

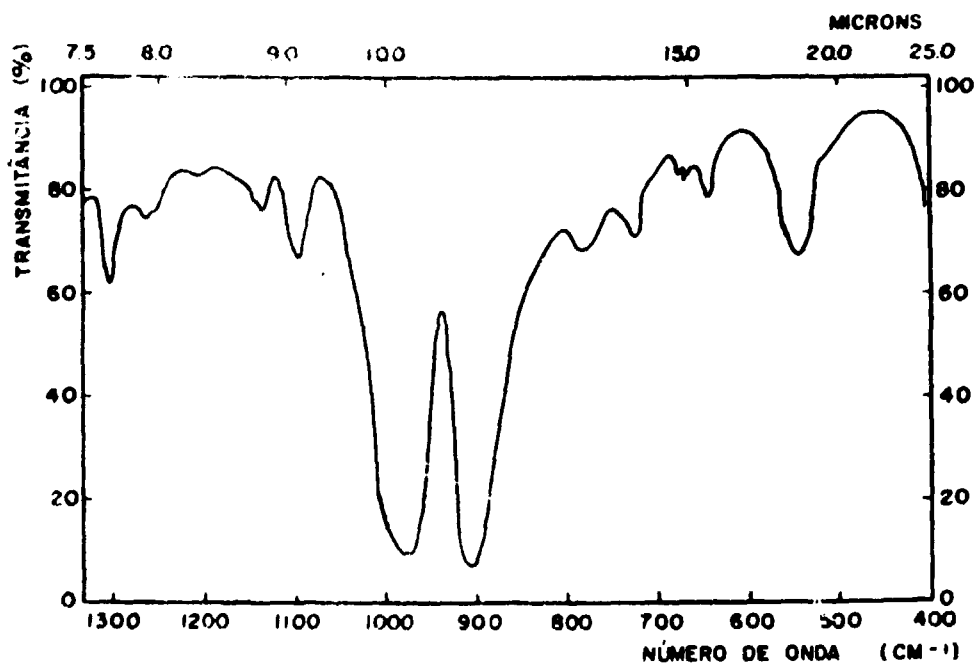
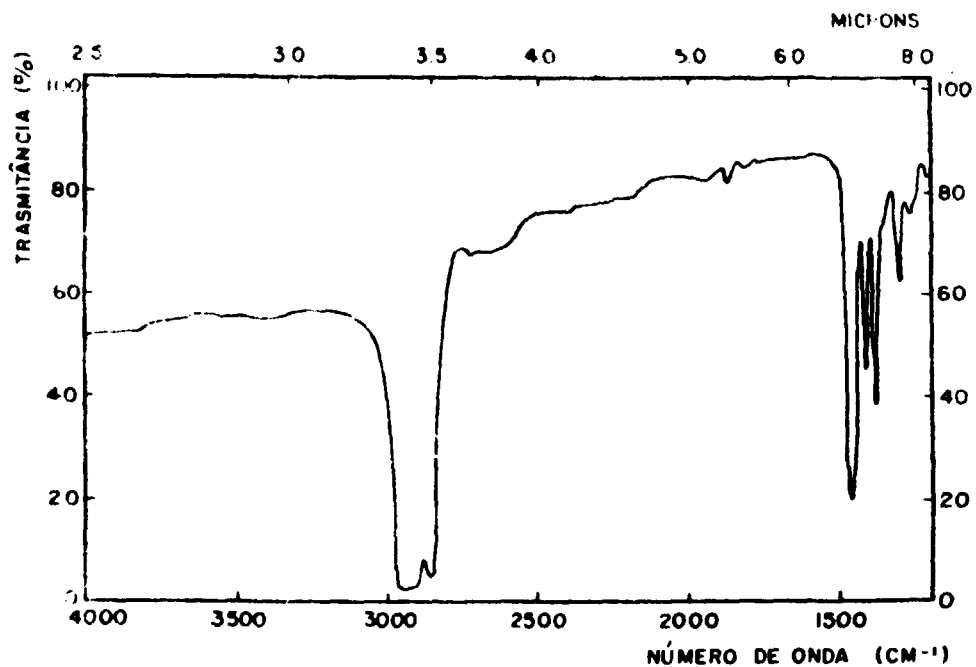


Figura 4 - Espectro de absorção na região do infravermelho do composto de fórmula $\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5 \text{TMSO}$ em emulsão de Nujol.

IV.4 - Diagramas de Difração de Raios X

Com a finalidade de caracterizar os compostos e de verificar a existência do isomorfismo, muito frequente nos compostos de lantanídeos⁽⁴⁷⁾, determinou-se os difratogramas de raios X pelo método do pó, de todos os compostos preparados. Estes compostos são sólidos cristalinos e permitem a observação satisfatória do fenômeno de difração de raios X.

Os diagramas apresentados nas Tabelas V e VI foram elaborados, considerando as intensidades relativas das linhas (I/I_0) e as distâncias interplanares (d). A conversão dos ângulos medidos (2θ) em distâncias interplanares (d) foi efetuada com o uso de tabela, conforme mencionado no item III.4.3. Este tipo de tabela pode ser obtido substituindo $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ para radiação de cobre $K\alpha_1$ na equação de Bragg⁽⁶⁹⁾.

As análises das distâncias interplanares (d) e as intensidades relativas das linhas (I/I_0) dos diagramas e pela comparação dos difratogramas entre si possibilitaram agrupar os compostos preparados em duas séries isomorfas, a saber: a primeira série compreende os compostos do lantânio ao neodímio e a segunda os compostos do samário ao lutécio e o ítrio. As diferenças observadas nos valores numéricos das intensidades relativas, principalmente, para os compostos de lantânio ao neodímio, são provavelmente, provenientes da falta de homogeneidade das amostras.

IV.5 - Medidas de Condutância Molar

As medidas das condutâncias molares dos compostos de adição aqui preparados, foram efetuadas em nitrometano e acetonitrila. Os resultados numéricos das condutâncias molares (Λ_m) das diversas espécies obtidas em soluções aproximadamente milimolares estão apresentados na Tabela IX.

Em termos qualitativos, os solventes com alta constante dielétrica, fraca capacidade doadora e baixa viscosidade são preferidos nas medidas de condutividade eletrolítica⁽³⁶⁾. Com tais características o nitrometano, a acetonitrila e o metanol são especificamente úteis, como podemos observar na Tabela VII. O metanol apesar de suas propriedades favoráveis para medidas de condutância, é pouco usado, por causa dos problemas solvolíticos e dissociativos que pode apresentar.

Considerando os valores obtidos por diversos pesquisadores para grande número de compostos de coordenação, Geary⁽³⁶⁾ estabeleceu faixas aceitáveis para tipos de eletrólitos em vários solventes orgânicos, cujos valores numéricos para os solventes nitrometano e acetonitrila se encontram na Tabela VIII.

Os resultados numéricos das condutâncias molares (Λ_m) de todos os compostos preparados, Tabela IX, foram determinados considerando as faixas aceitáveis para os tipos de eletrólitos nos solventes nitrometano e acetonitrila (Tabela VIII).

Observando-se os resultados da Tabela IX, verifica-se que os compostos apresentam um comportamento de eletrólitos 1:1 em nitrometano e acetonitrila. Não foi possível determinar as condutâncias dos compostos de lantânio ao samário em nitrometano, em virtude da formação de uma emulsão branca, mesmo em baixa concentração do composto. Aliás, este fenômeno já foi observado no teste de solubilidade. O comportamento de eletrólitos 1:1 em nitrometano e acetonitrila, indicam que um dos ânions perrenatos se encontra na forma iônica e os outros dois, provavelmente, se associam ao cátion formando pares iônicos⁽⁷²⁾.

O comportamento normal dos compostos de adição de sais de elementos lantanídicos com ligantes orgânicos neutros, em solventes acetonitrila, nitrometano e metanol, é de 1:3⁽³⁶⁾, entretanto, no caso dos compostos de perrenatos de lantanídeos com ligantes orgânicos frequentemente se comporta como eletrólitos 1:1^(72, 105).

Tabela V

Diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5\text{TMSO}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$).

La		Ce		Pr		Nd	
I/I_0	d(Å)	I/I_0	d(Å)	I/I_0	d(Å)	I/I_0	d(Å)
0,8	28,9	1,3	28,9	0,9	28,9	-	-
0,9	25,5	1,3	25,5	-	-	1,4	25,5
-	-	1,0	20,3	0,7	20,5	0,7	20,7
0,9	10,6	0,8	10,5	0,6	10,7	0,5	10,7
0,6	7,19	2,2	7,24	2,7	7,19	4,0	7,21
10	6,84	1,4	0,80	1,5	6,79	1,3	6,83
0,8	6,21	2,7	6,21	7,5	6,21	10	6,21
1,6	6,09	3,0	6,05	5,1	6,04	6,4	6,03
1,1	5,96	10	5,96	10	5,99	6,0	5,92
1,0	4,93	1,8	4,90	0,6	4,91	2,0	4,78
1,1	4,77	1,3	4,76	0,6	4,75	1,5	4,75
-	-	-	-	1,2	4,63	4,9	4,65
0,6	4,61	1,4	4,61	1,3	4,60	-	-
2,2	4,51	1,5	4,55	2,3	4,56	2,1	4,56
-	-	1,8	4,50	-	-	8,2	4,51
0,8	4,40	2,1	4,47	1,0	4,48	-	-
0,7	4,34	1,9	4,34	-	-	1,8	4,36
0,6	4,24	2,1	4,24	0,5	4,21	2,3	4,25
0,3	3,96	5,2	4,01	0,5	4,03	5,2	4,00
-	-	1,2	3,96	2,8	3,96	-	-
1,2	3,81	1,2	3,81	0,7	3,79	-	-
0,7	3,72	0,9	3,70	0,6	3,70	-	-
0,7	3,63	1,1	3,64	1,3	3,63	5,2	3,58
-	-	1,2	3,54	0,5	3,53	-	-
0,8	3,50	1,1	3,52	0,9	3,50	2,4	3,51
0,6	3,47	1,1	3,47	1,6	3,47	2,9	3,48
1,1	3,43	3,3	3,45	2,7	3,43	4,2	3,44
-	-	1,5	3,42	-	-	2,5	3,40
0,7	3,33	1,1	3,33	2,8	3,34	-	-
2,4	3,29	1,8	3,29	0,7	3,27	1,2	3,29
0,7	3,11	0,9	3,09	-	-	0,5	3,11
0,6	2,71	0,8	2,70	1,9	2,73	1,5	2,73
0,7	2,66	0,8	2,67	0,9	2,67	0,6	2,67
0,4	2,61	-	-	0,8	2,63	1,2	2,61
-	-	1,4	2,59	1,6	2,59	-	-
0,7	2,53	0,9	2,53	0,7	2,54	-	-
0,8	2,40	1,1	2,41	0,9	2,39	-	-
0,7	2,35	0,6	2,35	0,7	2,37	0,6	2,35
1,8	2,26	0,9	2,25	1,2	2,25	0,8	2,25

Tabela VI

Diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5\text{TMSO}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$)

Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
I/I_0	I/I_0	I/I_0	I/I_0	I/I_0	I/I_0	I/I_0	I/I_0	I/I_0	I/I_0	I/I_0
d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)	d(Å)
-	2,5 27,1	-	3,8 27,1	1,6 27,1	2,0 27,1	-	2,2 27,1	2,4 26,9	1,5 27,1	-
2,1 21,1	2,0 21,1	1,0 21,7	-	-	1,8 21,7	-	1,5 21,4	-	1,3 21,6	-
2,1 19,8	2,0 19,9	0,8 19,4	2,4 19,8	-	-	0,8 19,9	1,4 19,8	-	1,3 19,4	-
1,7 18,2	-	-	1,5 18,1	0,5 19,2	1,7 18,8	-	1,1 19,0	1,0 19,0	0,9 18,2	1,1 18,6
1,7 16,9	1,0 16,2	0,8 16,9	-	0,4 16,5	-	0,6 16,7	1,4 16,8	1,1 16,8	0,7 16,2	-
-	1,0 13,9	0,4 14,1	1,2 14,1	0,4 14,1	0,5 14,8	-	0,8 14,1	-	0,6 14,7	0,7 14,7
1,8 11,3	1,4 11,2	2,0 11,2	-	1,9 11,2	1,5 11,2	1,4 11,0	1,9 11,0	1,7 11,2	0,7 11,7	-
3,8 10,3	3,4 10,2	2,4 10,2	0,8 10,7	1,90 10,2	2,1 10,2	2,5 10,2	0,9 10,2	3,2 10,2	1,3 10,2	0,8 10,5
-	-	1,5 9,91	1,5 8,99	-	2,2 9,93	2,9 10,0	2,9 9,95	-	1,0 9,91	0,9 9,97
-	2,6 9,54	-	-	1,4 9,65	1,1 9,48	2,1 9,75	3,2 9,56	1,7 9,82	-	4,7 9,54
-	1,4 9,24	1,1 9,24	2,9 9,24	1,8 9,32	-	1,7 9,15	1,1 9,15	1,6 9,32	-	3,5 9,36
1,6 9,31	0,9 8,14	-	1,1 8,22	-	1,7 8,14	-	0,9 8,14	1,7 8,12	0,6 8,22	1,1 8,12
3,1 8,07	0,8 8,07	1,6 8,07	0,7 8,07	1,4 8,01	-	1,6 8,08	-	-	-	-
2,8 7,53	3,2 7,56	5,2 7,57	-	-	5,1 7,58	-	6,3 7,52	4,2 7,60	4,2 7,60	4,20 7,57
1,9 7,44	3,6 7,46	-	2,6 7,39	6,7 7,49	-	4,8 7,49	4,1 7,39	-	-	2,0 7,39
2,3 6,62	-	2,3 6,67	1,5 6,67	2,3 6,82	3,2 6,67	2,5 6,67	-	-	1,1 6,63	2,2 6,62
9,0 6,21	4,9 6,21	1,9 6,22	1,1 6,21	0,9 6,29	1,6 6,28	1,4 6,29	2,7 6,20	-	-	-
4,9 6,12	8,1 6,12	7,2 6,13	5,0 6,10	-	7,7 6,17	-	-	-	-	-
2,4 6,05	7,3 6,04	4,8 6,06	6,2 6,05	4,8 6,06	2,6 6,06	8,2 6,06	7,1 6,04	5,8 6,04	3,4 6,12	4,0 6,13
10 5,82	6,1 5,80	5,6 5,81	-	-	4,1 5,84	7,3 5,79	-	8,4 5,80	3,3 5,80	4,2 6,05
3,1 5,69	5,9 5,69	8,2 5,74	2,4 5,73	-	6,5 5,73	6,5 5,73	5,1 5,73	8,1 5,73	3,0 5,73	2,5 5,73
2,9 5,60	4,9 5,65	6,9 5,65	3,6 5,66	6,2 5,65	5,6 5,66	5,6 5,66	6,7 5,60	4,8 5,65	2,2 5,65	1,8 5,65
1,8 5,53	3,6 5,58	3,1 5,55	7,9 5,58	-	-	2,6 5,51	6,2 5,52	2,5 5,55	-	1,5 5,58
1,6 5,19	1,7 5,19	1,7 5,19	1,3 5,19	0,9 5,22	0,9 5,19	1,3 5,19	1,1 5,16	5,3 5,19	4,2 5,25	3,1 5,14
1,4 4,91	1,2 4,99	1,7 4,96	1,5 4,91	1,6 4,97	1,0 4,99	1,1 4,96	1,5 4,91	2,2 4,91	0,5 4,95	2,3 4,92
2,2 4,77	3,4 4,75	4,0 4,73	-	2,2 4,73	4,3 4,75	4,1 4,72	3,9 4,81	5,1 4,78	1,7 4,80	3,4 4,80
4,9 4,35	10 4,32	10 4,30	10 4,30	10 4,34	10 4,30	10 4,30	10 4,29	10 4,33	10 4,32	10 4,34

continua

CONTINUED

Sm	Er	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
λ/λ_0 d(Å)	λ/λ_0 d(Å)	λ/λ_0 d(Å)	λ/λ_0 d(Å)	λ/λ_0 d(Å)	λ/λ_0 d(Å)	λ/λ_0 d(Å)	λ/λ_0 d(Å)	λ/λ_0 d(Å)	λ/λ_0 d(Å)	λ/λ_0 d(Å)
1.7 4.23	1.6 4.23	2.2 4.23	1.4 4.16	4.4 4.18	1.64 4.14	1.7 4.20	—	1.7 4.21	4.4 4.21	4.0 4.14
—	2.1 4.06	3.0 4.06	—	—	3.1 4.07	2.0 4.10	2.9 4.06	3.6 4.06	1.0 4.10	3.9 4.02
3.8 4.03	2.1 4.03	6.1 3.99	2.2 4.04	3.9 4.03	5.6 4.00	3.4 4.03	3.4 4.03	—	2.6 4.01	5.3 3.99
2.7 3.96	3.4 3.96	3.1 3.96	—	2.6 3.96	3.0 3.96	5.3 3.96	5.6 3.96	5.3 3.96	—	2.1 3.97
2.1 3.92	2.8 3.94	—	3.9 3.93	—	1.8 3.90	3.6 3.93	2.8 3.89	1.5 3.89	0.9 3.89	2.1 3.92
2.4 3.79	1.9 3.79	2.3 3.77	3.6 3.74	1.9 3.75	2.4 3.79	2.2 3.76	2.2 3.76	1.9 3.79	0.6 3.79	3.1 3.79
1.8 3.67	1.0 3.65	1.5 3.67	1.5 3.64	3.0 3.64	1.3 3.67	1.7 3.64	1.8 3.64	1.9 3.65	—	3.1 3.67
1.7 3.52	1.1 3.58	1.2 3.58	2.7 3.52	1.7 3.56	2.0 3.50	1.6 3.54	2.7 3.58	—	—	2.6 3.52
2.1 3.47	2.6 3.47	2.4 3.47	2.8 3.47	2.3 3.47	2.7 3.46	3.9 3.43	3.1 3.46	3.5 3.48	1.2 3.48	2.6 3.47
2.5 3.39	3.8 3.39	3.1 3.39	4.1 3.39	2.8 3.39	3.2 3.40	3.8 3.39	3.4 3.39	9.3 3.40	—	7.1 3.40
2.3 3.37	1.2 3.32	1.5 3.32	7.0 3.27	1.4 3.34	2.2 3.37	—	—	2.1 3.32	—	2.9 3.34
2.0 3.25	1.2 3.22	1.7 3.21	2.6 3.24	1.9 3.33	1.2 3.25	1.8 3.28	2.0 3.28	2.5 3.19	1.6 3.16	1.6 3.21
1.9 3.12	2.2 3.16	1.7 3.12	2.3 3.19	1.7 3.14	1.3 3.16	2.5 3.13	1.7 3.18	1.8 3.13	0.7 3.14	2.8 3.11
1.7 3.07	1.2 3.09	2.3 3.03	2.0 3.03	1.5 3.05	1.7 3.03	1.7 3.03	1.1 3.01	1.5 3.01	0.8 3.01	1.9 3.05
2.0 2.95	1.0 2.99	1.7 2.95	1.8 2.97	1.9 2.97	1.3 2.95	2.0 2.97	1.6 2.97	2.5 2.97	0.7 2.96	1.9 2.99
1.6 2.80	1.4 2.80	1.9 2.81	1.5 2.81	1.8 2.80	—	—	1.4 2.87	1.7 2.84	0.9 2.86	1.7 2.85
1.0 2.74	1.5 2.74	—	—	1.3 2.76	1.7 2.79	1.6 2.77	1.5 2.78	1.9 2.77	0.5 2.79	2.0 2.76
1.7 2.64	1.7 2.64	2.0 2.65	1.4 2.65	2.6 2.67	1.7 2.65	1.6 2.63	1.8 2.63	1.8 2.65	0.5 2.66	—

Tabela VII

Algumas constantes físicas importantes em medidas de condutividade eletrolítica⁽³⁶⁾.

Solvente	Constante dielétrica (25°C)	Viscosidade $\text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (30°C)	Conduct. esp. mho. cm^{-1}
Nitrometano	35,9	0,595	$6,56 \times 10^{-7}$
Acetonitrile	36,2	0,325	$5,9 \times 10^{-8}$
Metanol	32,6	0,54	$1,5 \times 10^{-9}$

Tabela VIII

Intervalos sugeridos para os valores de condutância molar (Λ_m) dos diferentes tipos de eletrólitos, em concentração (ca. 0,001 M)⁽³⁶⁾.

Solvente	Tipo de eletrólito	Intervalo de Λ_m ($\text{mho. cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Nitrometano	Não-eletrólitos	abaixo de 75
	Eletrólitos 1:1	75-95
	Eletrólitos 1:2	150-180
	Eletrólitos 1:3	220-280
	Eletrólitos 1:4	290-330
Acetonitrile	Não-eletrólitos	abaixo de 120
	Eletrólitos 1:1	120-180
	Eletrólitos 1:2	220-300
	Eletrólitos 1:3	340-420

Tabela IX

Dados sobre as condutâncias eletrolíticas molares dos compostos de composição $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5\text{TMSO}$ em solventes nitrometano e acetonitrila

Composto de	Nitrometano		Acetonitrila	
	C(mM)	Λ_m (mho . cm ² . mol ⁻¹)	C(mM)	Λ_m (mho . cm ² . mol ⁻¹)
La	-	-	1,05	166
Ce	-	-	0,857	171
Pr	-	-	0,997	169
Nd	-	-	0,971	172
Sm	-	-	0,97	170
Eu	0,997	82,5	0,997	188
Gd	0,999	84,6	1,07	175
Tb	0,939	86,1	1,06	195
Dy	0,927	88,4	0,927	177
Ho	0,965	83,8	0,965	179
Er	0,950	91,7	0,926	180
Tm	0,975	90,5	1,00	182
Yb	0,921	94,7	0,904	186
Lu	0,990	101,0	1,04	185
Y	1,08	104,0	1,06	173

- não determinado

IV.F - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Medidas de Intervalo de Fusão

As curvas DSC dos compostos de perrenatos de lantanídeos com TMSO (Figuras 5 a 9), em primeira aproximação, apresentam algumas semelhanças entre si, que permitem separá-las em dois grupos: o primeiro, constituído pelas curvas dos compostos de lantânio ao neodímio e o segundo do gadolínio ao lutécio e ítrio. As curvas correspondentes aos compostos de samário e európio apresentam diferenças significativas em relação às outras, sendo que a do samário exhibe pico fortemente exotérmico em torno de 420°C e na do európio este mesmo pico se encontra deslocado na região de temperaturas mais baixas (350°C).

O exame detalhado das curvas DSC dos compostos, possibilita a observação de dois picos endotérmicos bem definidos a temperaturas inferiores a 100°C nos compostos de lantânio ao neodímio, cuja intensidade diminui ao longo da série lantanídica, tornando-se insignificantes em alguns lantanídeos a partir do composto de samário. Esses picos endotérmicos talvez possam ser considerados como provenientes de rearranjos cristalinos. É interessante salientar que nenhuma alteração foi observada a essas temperaturas, quando da determinação dos intervalos de fusão e nem mesmo se verificou perdas de massa nas análises termogravimétricas, conforme podemos observar no Item IV.7.

Comparando os valores numéricos de medidas de intervalo de fusão (Tabela X) e o início do pico endotérmico nas curvas DSC na região de 110°C com as curvas termogravimétricas, observa-se que justamente nesta região de temperatura ocorre, simultaneamente, uma evaporação parcial do ligante acompanhada de fusão do composto, porquanto nesta temperatura inicia-se a perda de massa em termogravimetria.

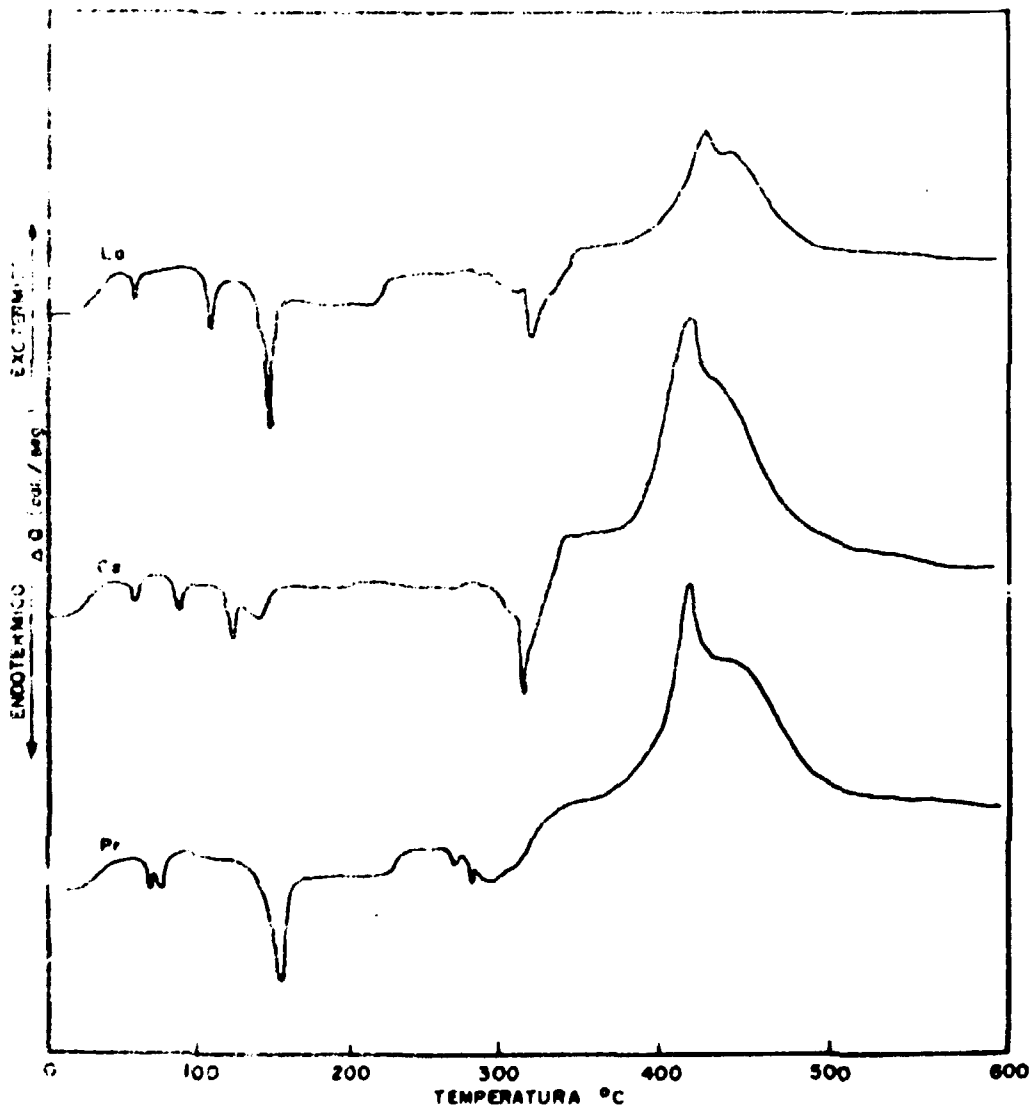


Figura 5 - Curvas DSC dos compostos com fórmula geral $\text{Ln}(\text{HfO}_4)_3 \cdot 7,5\text{TMSO}$ (Ln = La, Ce, Pr).

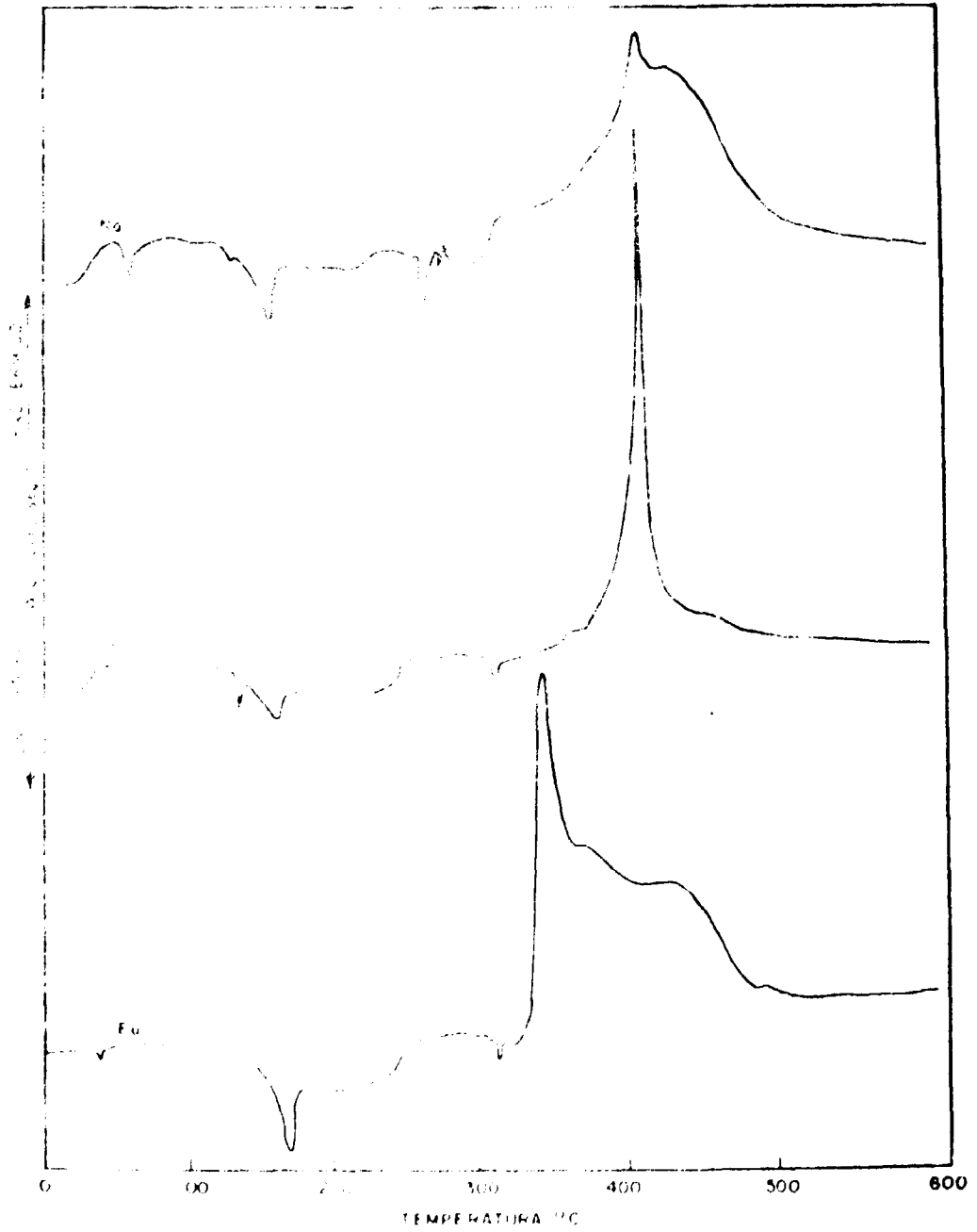


Figura 6 Curvas DSC dos compostos com fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5\text{TMSO}$ (Ln = Nd, Sm, Eu)

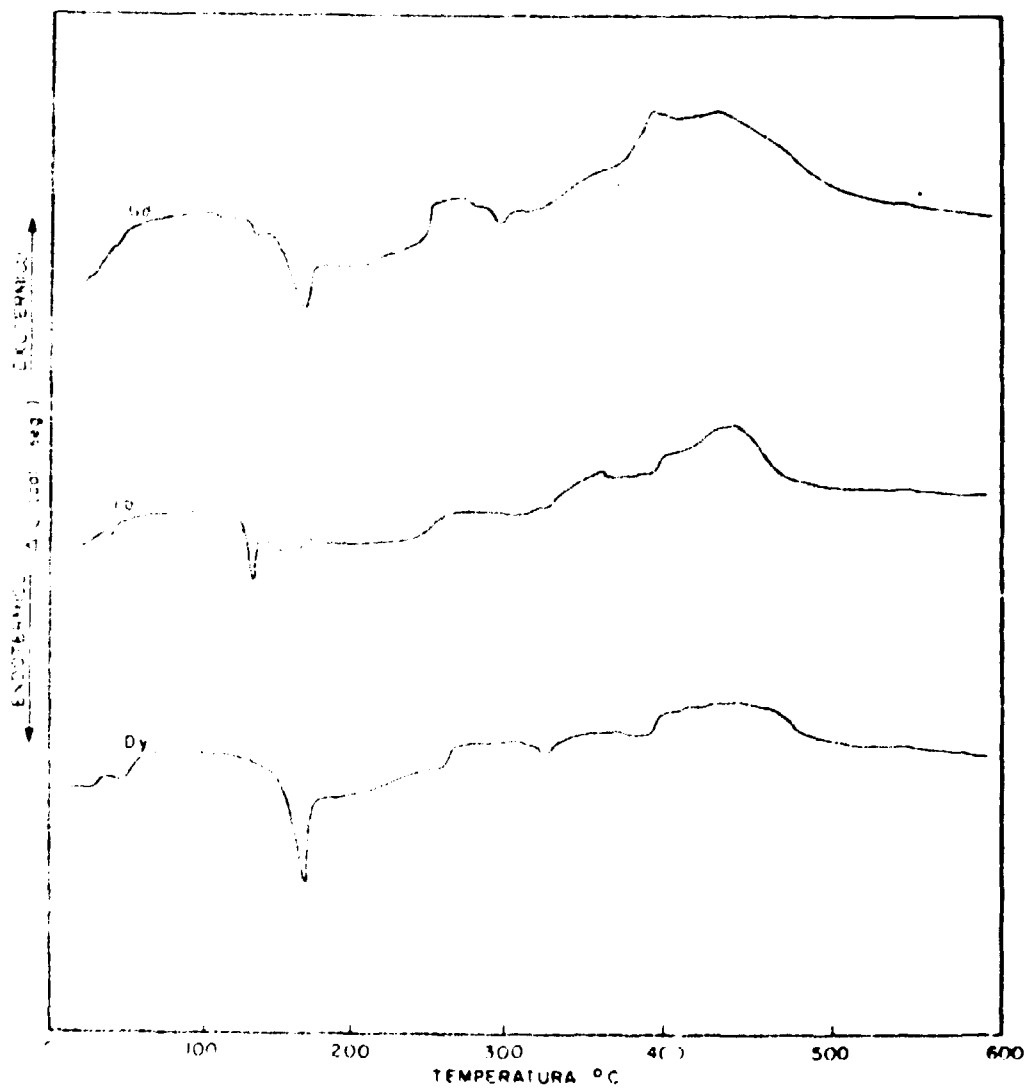


Figura 7 - Curvas DSC dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5\text{TMSO}$ (Ln = Gd, Tb, Dy).

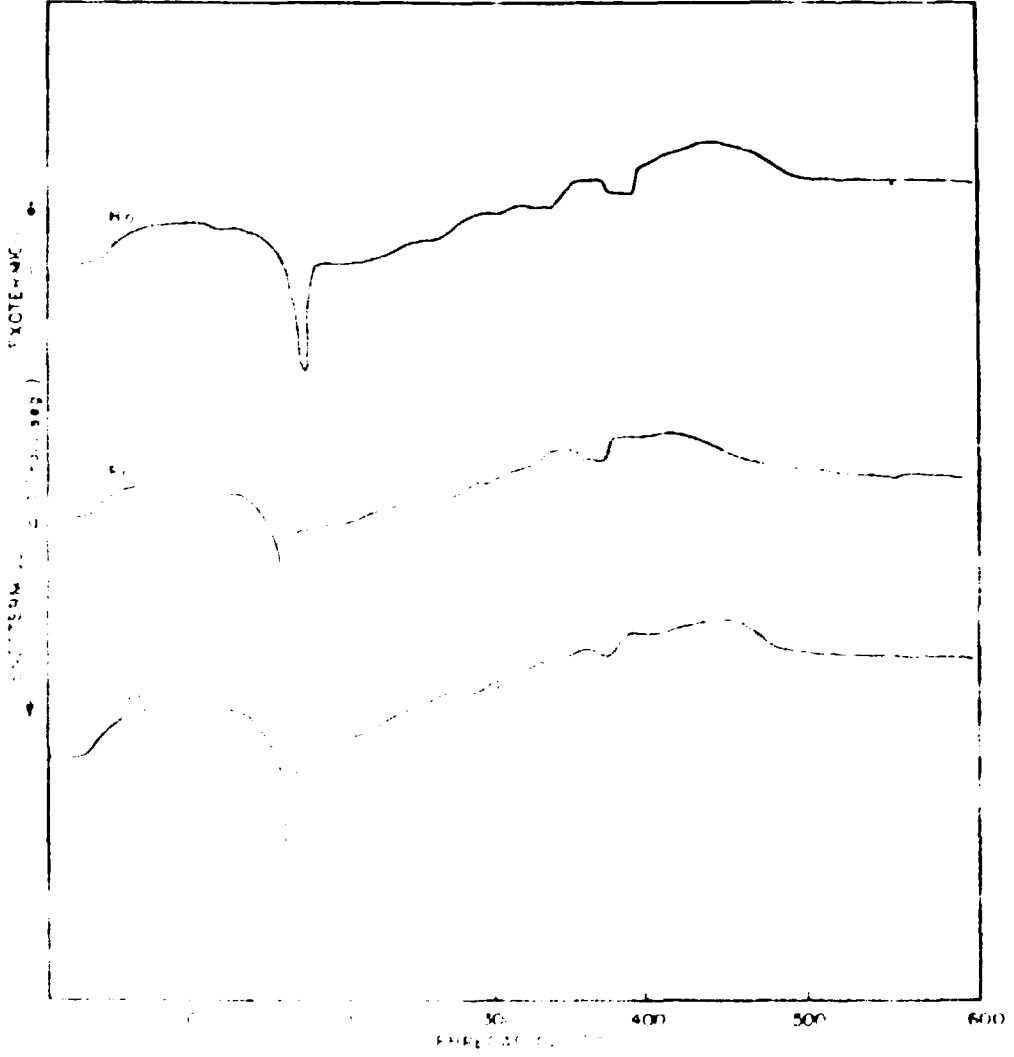


Figure 3. XPS spectra of the rhenium compounds $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7.5\text{TMSO}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$)

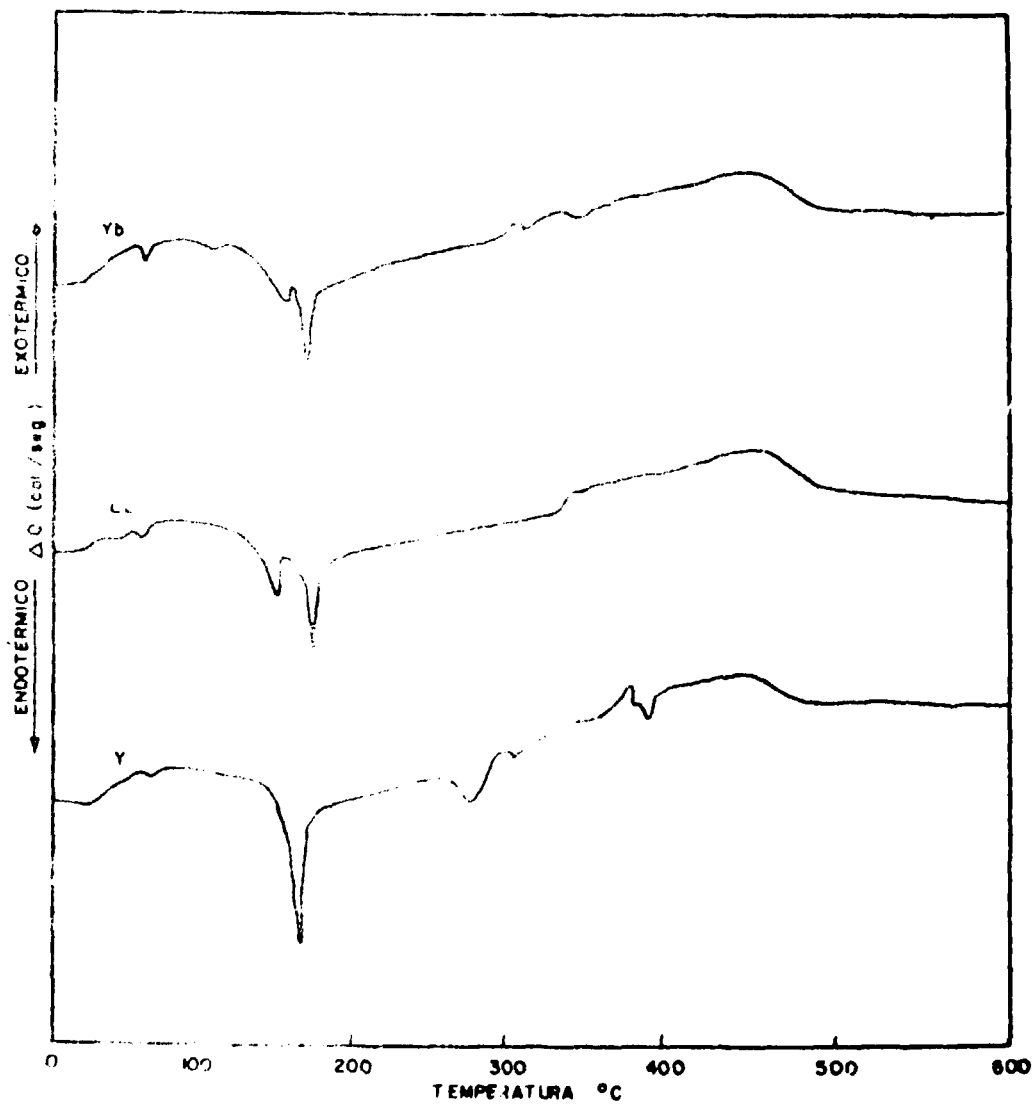


Figura 9 Curvas DSC dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5\text{TMSO}$ (Ln = Yb, Lu e Y).

Tabela X

Intervalos de fusão observados para os compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$

Ln	Intervalo de fusão com decomposição ($^{\circ}\text{C}$)
La	118-125
Ce	117-123
Pr	114-125
Nd	114-126
Sm	123-134
Eu	129-133
Gd	132-139
Tb	117-130
Dy	125-135
Ho	128-140
Er	122-134
Tm	127-140
Yb	128-138
Lu	130-143
Y	117-130

As curvas DSC dos compostos de lantânio ao európio apresentam um pico endotérmico no intervalo de temperatura 250-350 $^{\circ}\text{C}$, seguido de um outro fortemente exotérmico a 350-500 $^{\circ}\text{C}$. O pico endotérmico que apresenta um máximo a 320 $^{\circ}\text{C}$, bem definido para os compostos de lantânio ao neodímio, corresponde a perda de parte de ligante, evidenciada por análises termogravimétricas. O pico exotérmico que apresenta um máximo na região de 420 $^{\circ}\text{C}$, é bem definido para os compostos de lantânio ao neodímio, muito intenso no composto de samário e pouco definido nos compostos de lantanídeos do grupo pesado, corresponde à pirólise do composto⁽¹¹⁷⁾

IV.7 - Análises Termogravimétricas

Com a finalidade de observar o comportamento térmico dos compostos de adição, foram efetuadas as análises termogravimétricas do perrenato de cério e de todos os compostos preparados.

A curva termogravimétrica de perrenato de cério hidratado, Figura 10, permite observar que até a temperatura de 200 $^{\circ}\text{C}$ ocorre a perda de todas as moléculas de água de hidratação, obtendo-se o perrenato de cério anidro. Este composto é estável até cerca de 500 $^{\circ}\text{C}$, quando inicia-se a decomposição. De acordo com os autores Plyushchev e Varfolomeev⁽¹⁷⁶⁾, à temperatura de 500 $^{\circ}\text{C}$ inicia-se a decomposição com a volatilização de Re_2O_7 , o qual sublima lentamente e restando como resíduo o dióxido de cério (CeO_2).

As curvas termogravimétricas mostram que, em todos os compostos preparados, com o aquecimento à aproximadamente 100 $^{\circ}\text{C}$ inicia-se a perda de massa por evaporação do ligante. À medida que aumenta a temperatura observa-se uma perda gradativa de massa, observando-se na região de 175 $^{\circ}\text{C}$ um patamar pouco definido. As figuras 11 e 12 são curvas correspondentes aos compostos de lantânio, neodímio e samário, elementos do grupo leve e itérbio, lutécio e ítrio do grupo pesado, respectivamente.

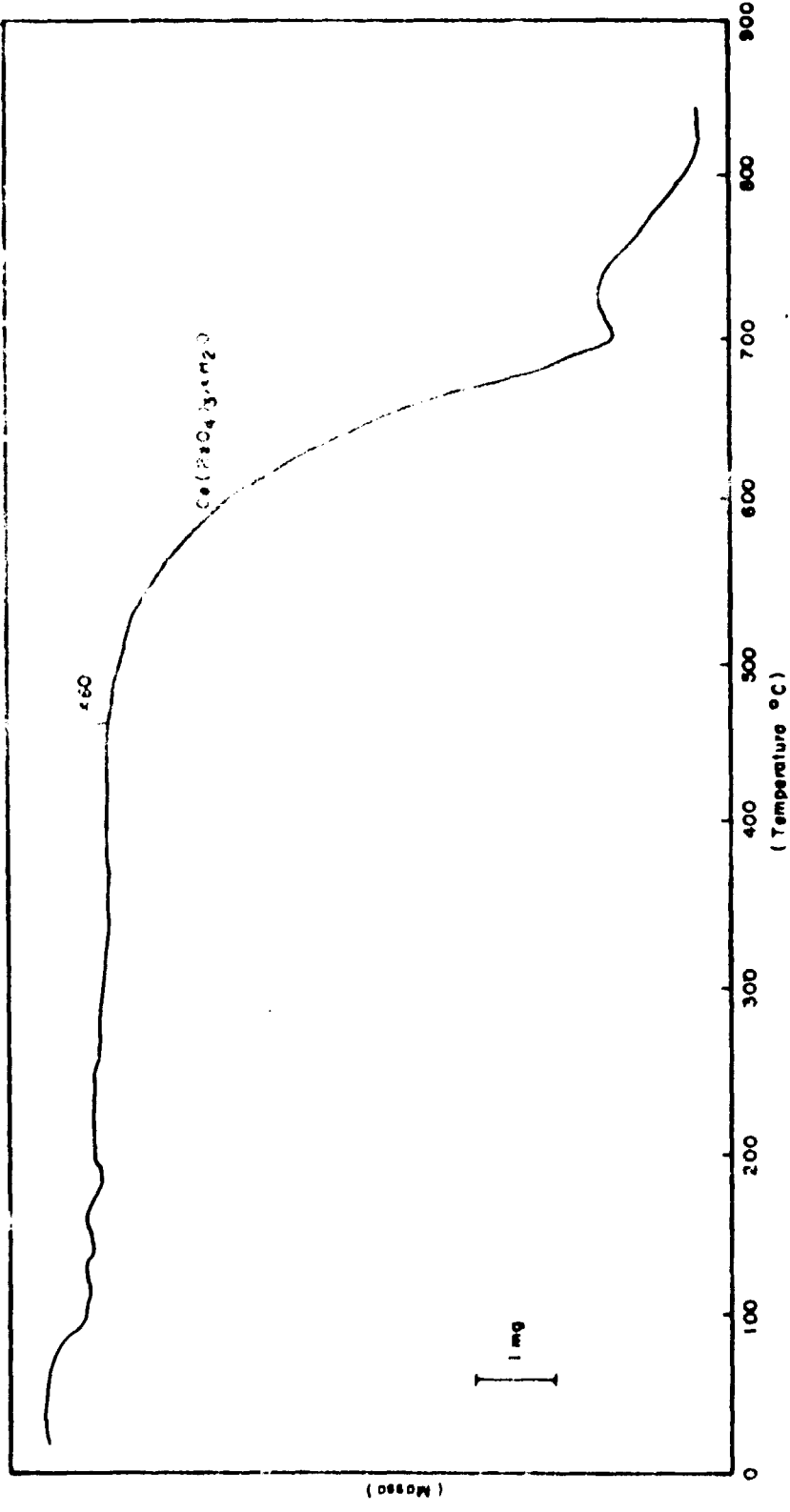


Figure 10 — Curva termogravimétrica do composto de perrenato de cério hidratado.

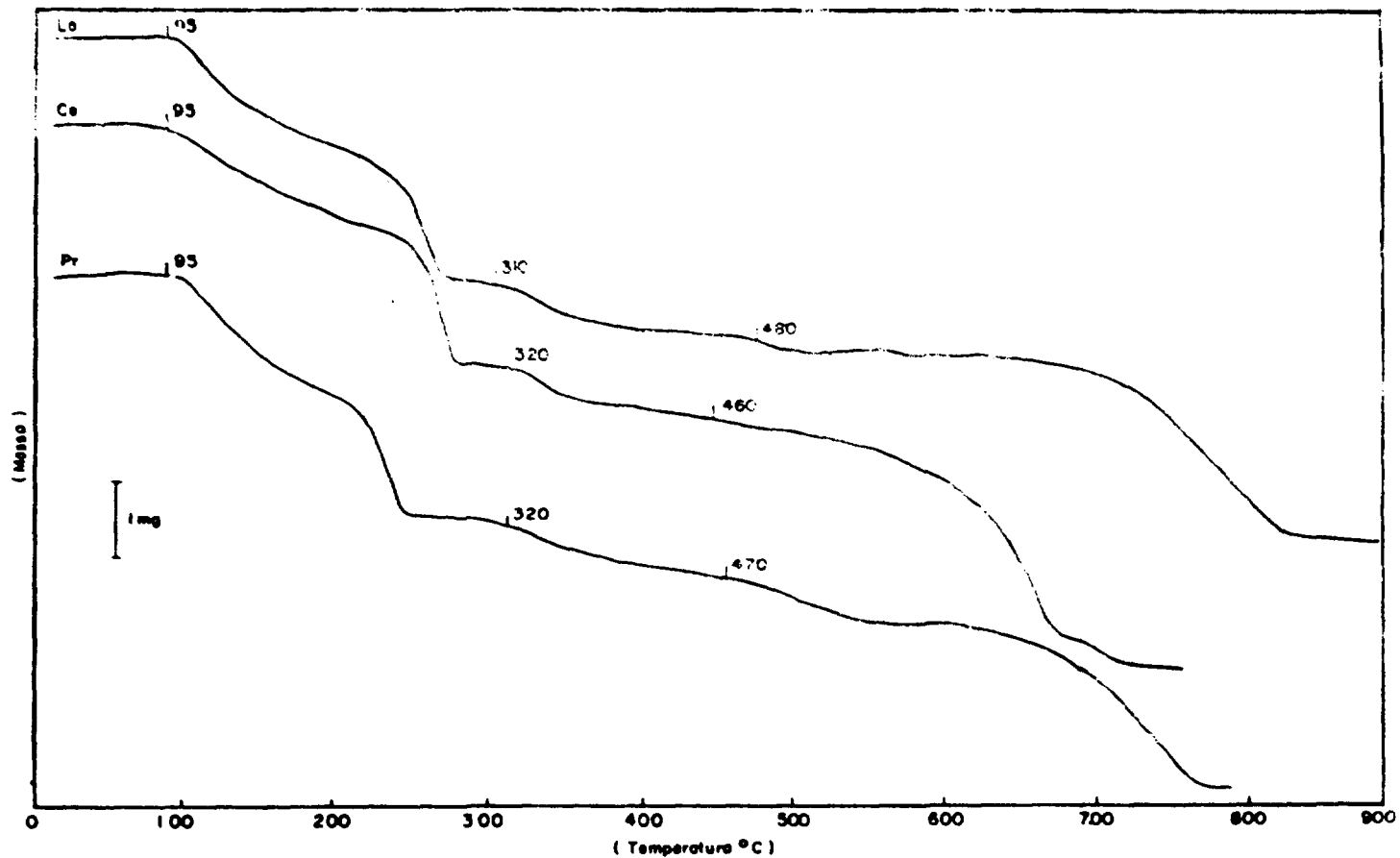


Figura 11 – Curvas termogravimétricas dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5\text{TMSO}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ e Pr).

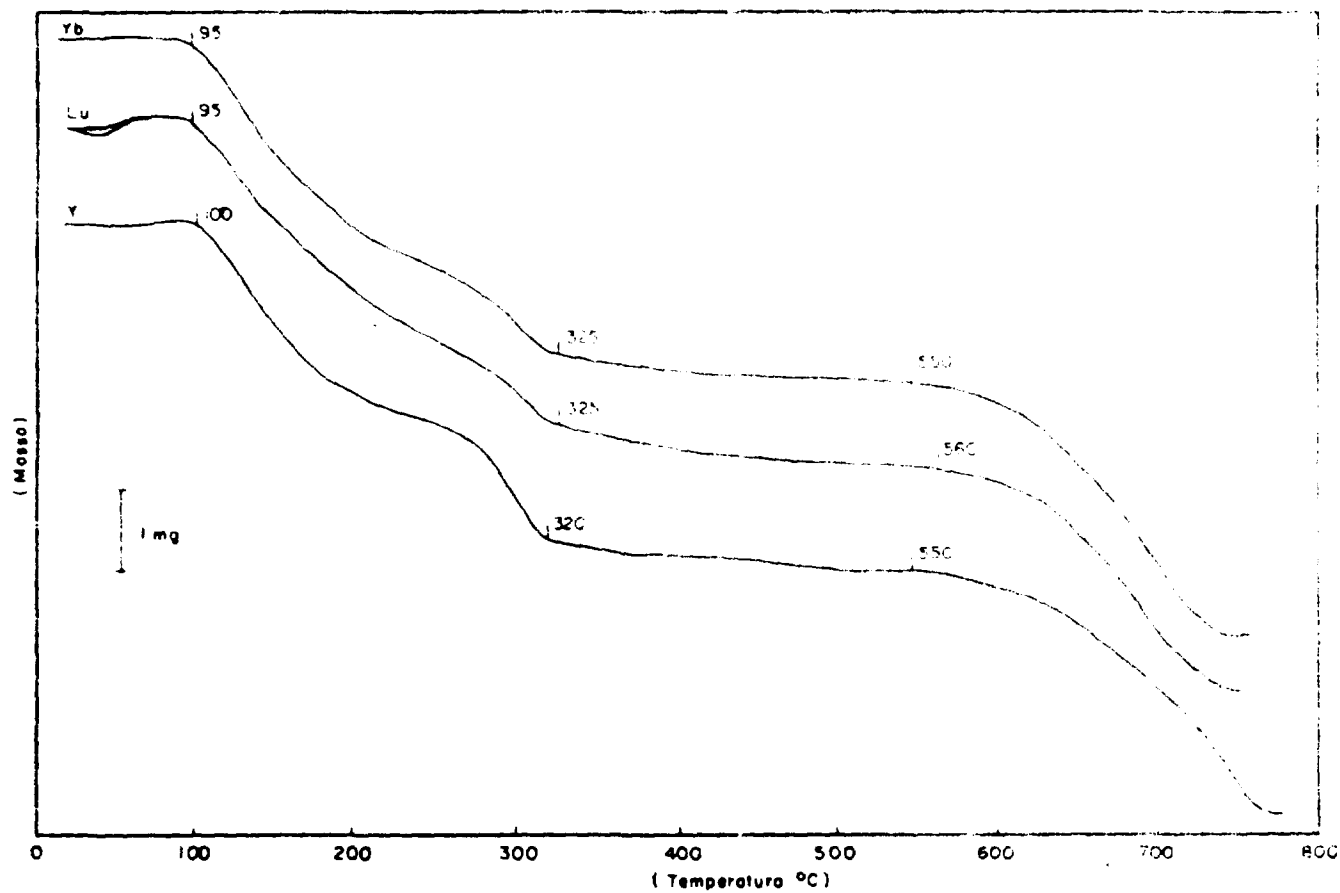


Figura 12 – Curvas termogravimétricas dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7.5\text{TMSO}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y).

Para os compostos de adição contendo lantanídeos mais leves as curvas termogravimétricas apresentam um patamar bem definido na região de 300°C, cujas temperaturas correspondem aos picos máximos de decomposição nas curvas DSC. Os resultados de cálculos experimentais apresentados na Tabela XI, mostram que até a temperatura de ca. 320°C ocorre a perda de 6 ligantes e os restantes 1,5 ligantes até 500°C. À medida que aumenta a massa atômica do cátion central, este patamar torna-se cada vez menos definido, transformando-se, nos compostos de lantanídeos pesados, em um único patamar inclinado na região de 300-580°C. Os resultados dos cálculos experimentais mostraram, que para os compostos contendo lantanídeos pesados ocorre a perda de 7 ligantes até à temperatura de ca. 320°C e o restante ligante a 560°C. Esses resultados permitem deduzir que nos compostos contendo lantanídeos leves 1,5 ligantes estão mais fortemente ligados ao cátion central.

Tabela XI

Resultados das análises termogravimétricas à temperatura de 200 a 600°C dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5\text{TMSO}$.

Ln	Massas iniciais (mg)	Perda de ligante em percentagem (m/m)				Massas de Resíd. (mg)
		Região 250-350°C (6 a 7 TMSO)		Região 450-580°C (7,5 TMSO)		
		Teór.	Exp.	Teór.	Exp.	
La	8,38	37,4	39,1	46,8	46,5	1,06
Ce	8,74	37,4	36,6	46,7	46,3	1,00
Pr	8,53	37,4	38,1	46,7	46,0	1,15
Nd	8,78	37,3	37,0	46,6	46,1	1,00
Sm	8,90	37,2	37,1	46,4	46,0	1,18
Eu	8,70	37,1	37,4	46,4	46,5	1,08
Gd	8,76	37,0	37,1	46,3	46,2	1,20
Tb	8,72	43,1	43,6	46,2	46,3	1,30
Dy	8,46	43,0	43,1	46,1	46,1	1,02
Ho	8,60	42,9	42,8	46,0	45,9	1,20
Er	8,46	42,9	42,6	45,9	45,5	1,05
Tm	8,34	42,9	43,2	45,9	45,2	1,41
Yb	8,90	42,8	43,3	45,8	45,5	1,40
Lu	8,70	42,7	43,7	45,8	45,9	1,32
Y	8,24	45,5	46,1	48,7	48,5	0,73

Em todos os compostos aqui estudados, observa-se que à temperatura de ~ 580°C ocorre a perda de 7,5 ligantes, conforme resultados da Tabela XI, levando a formação de perrenato de lantanídeo. Estes resultados confirmam as atribuições do número de TMSO igual a 7,5 para estes compostos.

Acima da temperatura de 580°C ocorre a decomposição destes perrenatos de lantanídeos em dois tipos de óxidos, sendo um deles volátil, Re_2O_7 e o outro constituindo o resíduo, cuja composição é assunto de muitas controvérsias. Os autores franceses⁽⁸⁾, admitem a formação de óxidos duplos do tipo Ln_2ReO_8 , e, por outro lado, os autores soviéticos^(76-78,100,101) admitem a formação de óxidos do tipo $\text{CeO}_2 \cdot \text{Pr}_6\text{O}_{11}$, Tb_4O_7 e Ln_2O_3 para óxidos de lantanídeos com estado de oxidação +3.

Os resultados apresentados na Tabela XII, foram obtidos considerando os resíduos formados pelos óxidos simples conforme os autores soviéticos e óxidos duplos de acordo com os autores franceses.

As análises dos resultados mostraram que os valores experimentais se aproximavam mais dos óxidos simples. As pequenas diferenças encontradas entre os valores teóricos e experimentais podem ser atribuídas à provável formação de ReO_3 como impureza de acordo com Vicentini e colaboradores⁽¹¹⁰⁾ ou a não volatilização completa de Re_2O_7 à 800°C. Com a finalidade de verificar esta última possibilidade, foram feitos alguns experimentos, tomando pequenas quantidades (alguns miligramas) de amostras dos compostos preparados e aquecendo-se a 900°C durante 24 horas em mufla, fazendo-se a pesagem em intervalos de 4 horas, até obter uma massa constante. Os valores das massas apresentados eram bem próximos aos dos óxidos simples, porém os resíduos apresentaram tonalidades amarelas em relação as de óxidos simples correspondentes (Ln_2O_3).

Tabela XI.

Resultados de análises termogravimétricas (TG) à temperatura de 800°C dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 7,5\text{TMSO}$.

Ln	Massas teóricas Resíduo (mg)	Resíduos anidridos (% m/n)		Experi- mentais	Massas iniciais (mg)
		Teóricos			
		Simples (76-78, 100-101) (Ln_2O_3 , Ln_2O_7 e Ln_xO_y) [*]	Duplos (8) (Ln_3ReO_8) ^{**}		
La	1,08	9,8	14,0	12,7	8,38
Ce	1,00	10,4	—	11,4	8,74
Pr	1,15	10,1	—	13,9	8,53
Nd	1,00	10,0	14,9	11,4	8,78
Sm	1,18	10,4	15,2	13,3	8,90
Eu	1,08	10,4	15,2	12,4	8,70
Gd	1,20	10,7	15,5	13,7	8,76
Tb	1,30	11,3	—	14,9	8,72
Dy	1,02	11,6	15,8	12,1	8,46
Ho	1,20	11,1	15,9	13,9	8,60
Er	1,05	11,2	16,0	12,4	8,46
Tm	1,43	11,3	16,1	15,9	8,34
Yb	1,20	11,6	16,3	15,7	8,90
Lu	1,32	11,7	16,4	15,2	8,70
Y	0,73	7,0	12,3	8,9	8,24

* Ln_2O_3 = óxidos de lantanídeos trivalentes; $\text{LnO}_2 = \text{CeO}_2$

$\text{Ln}_x\text{O}_y = \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ e Tb_4O_7

** Ln_3ReO_8 = óxidos duplos de rênio e lantanídeos trivalentes

(—) não determinado

V - TABELAS E ABREVIACES

DPSO	Difenilossulfido
DMSO	Dimetilsulfido
DMA	N,N-Dimetilacetamida
DSC	Calorimetria exploratria diferencial
DTMSO	1,4-ditiano-monosulfido
EDTA	cido etileno diaminotetractico
PMSO	Pentametenossulfido
TDTD	Trans-1,4-ditiano-1,4-dixido
TMSO	Tetrametenossulfido
TMU	N,N,N',N'-Tetrametiluria
TSO	xido de tioxano

ABSTRACT

Adducts of cerium(III) perchlorates with tetramethylene sulfoxide were prepared and characterized. These compounds with general formulae $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7.5\text{TMSO}$ (X, Y, Z and V) are crystalline and soluble in water, acetonitrile, nitromethane, pyridine, slightly soluble in benzene, carbon tetrachloride and practically insoluble in methanol, ethanol and ethyl ether.

The compounds were characterized by elemental analysis, infrared spectra, molar conductance measurements, X-ray powder patterns, differential scanning calorimetry curves, melting temperature interval measurements and thermogravimetric analysis.

Elemental chemical analysis data on carbon, hydrogen and nitrogen allowed to determine the suggested formula $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7.5\text{TMSO}$, which was confirmed by thermogravimetric analysis. The fractional number of ligands 7.5 may be interpreted in terms that one ligand lies in an intermediate position between two perchlorate ions⁽⁴⁷⁾.

The infrared spectra demonstrate bands denoting that the compounds are anhydrous. According to the infrared data, the considerable shifts of the S-O stretching mode to lower frequencies in relation to the free ligand, are indicative of coordination through the sulphoxide oxygen. Only one band at $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ was observed for the perchlorate indicating that the C_4v symmetry was conserved. Consequently, we may conclude that the perchlorate ions do not coordinate to the central cerium(III) ion.

Electrolytic conductance data showed that all compounds behaved as 1:1 electrolytes in nitromethane and acetonitrile indicating the existence of ions pairs.

X-ray powder patterns showed that perchlorate adducts are formed by two series of isomorphous substances. The first series corresponds to complexes of cerium to neodymium and the second of samarium to lutetium and yttrium.

Differential scanning calorimetry curves, melting temperature interval measurement the thermogravimetric analysis data allowed to take some conclusions about melting temperature and thermic stability of compounds.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRAHAMS S. C. The crystal structure of diphenyl sulfoxide. *Acta crystallogr.*, Cambridge, **10**:417-22, 1957.
2. ALLEN, P. W. & SUTTON, B. F. Tables of interatomic distances and molecular configurations obtained by electron diffraction in the gas phase. *Acta crystallogr.*, Cambridge, **3**:46-72, 1950.
3. ANDERSEN K. K. Synthesis of (+)ethyl-p-tolyl-sulfoxide from (+)methyl-p-toluene sulfinate. *Tetrahedron Lett.*, London, (3):93-5 1962.
4. ASLANOV, L. A. et alii. Structure of aneodymium nitrate complex with dimethyl sulfoxide $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMSO}$. *Zh. strukt. Khim.*, Moskva, **12**:1112-3, 1971 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., **76**:64755b, 1972.
5. ... et alii. Structure of the coordination sphere of the erbium atom in a dimethyl sulfoxide complex of erbium nitrate. *Zh. strukt. Khim.*, **12**(6):1113, 1971 apud *Chem. Abstr.*, Easton Pa., **76**:64754a, 1972.
6. BARNARD, D. et alii. Valence vibration frequencies and hydrogen bond formation of sulfoxide and sulphone groups. Absorption spectra and structure of organic sulphur compounds. 5. *J. chem. Soc.*, London, **1949**:2442-54, 1949.
7. BAUD, G. & CAFESTAN, M. Composés oxygénés du rhénium-VII et du lanthane. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris (12):4685-90, 1967.

8. BAUDY, G. & CAPESTAN, M. Les propriétés de l'europium divalent. *Bull. Soc. chim. Fr.*, Paris, 19:3608-11, 1966.
9. BELLAMY, I. J. *Advances in infrared group frequencies*. Bungay, Engl., Methuen, 1968.
10. BERNY, Y. C. M. & WERT, R. F. H. Complexes of sulfoxides. 4. Vibrational spectra of tetramethylene sulfoxide complexes. *Inorg. chim. Acta*, Padua, 5:275-80, 1971.
11. BERTIAN, P. D. & MADAN, S. K. Vibrational spectral studies of tetramethylene sulfoxide complexes of lanthanide nitrates. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 34:3081-7, 1972.
12. _____ & MADAN, S. K. Vibrational spectral studies of the molecular adducts of $SbCl_3$, $SbBr_3$, $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$ and $HgCl_2$ with tetramethylene sulfoxide. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 30:983-7, 1974.
13. BEAUDARY, J. P. & MANOHAR, R. Crystal structure of the dimethyl sulfoxide complex of lanthanum nitrate ($La(NO_3)_3 \cdot 3Me_2SO$). *Indian J. Chem.*, 9:275-6, 1971 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 4:147495-1971.
14. BOCK, H. & SCHÜDKI, B. An sulfoxide bond. *Angew. Chem., int. Edn.*, New York, 11:436-7, 1972.
15. BLEUER, M. W. G. *The coordination chemistry of unichosphine oxides and related compounds*. Leiden, Dtl., 1972. (Ph.D. Thesis).
16. BRNČIČEV, M. & DJURĐEVIĆ, C. Coordination complexes of niobium and tantalum. 15. Sulfoxide complexes of oxobis(oxalato) niobates-V. *J. chem. Soc., Dalton Trans.*, London, 2:165-8, 1974.
17. CAIENS, T. et alii. Infrared studies with sulphoxides. 1. The S=O stretching absorption of some simple sulphoxides. *Spectrochim. Acta*, Berlin, 20:31-4, 1964.
18. CARLIN, R. F. et alii. Six coordinate mercury-II. *Inorg. chem.*, Washington, D. C., 1:182-4, 1962.
19. CASTEEL, J. P. & SEARS, P. G. Dielectric constants, viscosities and related physical properties of 10 liquid sulfoxides and sulfones at several temperatures. *J. chem. Engng Data*, Washington, D. C., 19:176-200, 1974.
20. CHARLES, B. G. & GELMANN, R. C. Europium dibenzoylmetide adducts. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 7:319-27, 1965.
21. CILENTO, G. The expansion of the sulfur outer shell. *Chem. Rev.*, Baltimore, 60:147-67, 1960.
22. CLAASSEN, H. H. & ZIELEN, A. J. Structure of the perrhenate ion. *J. chem. Phys.*, Lancaster, Pa., 22:707-9, 1954.
23. COTTON, F. A. & FRANCIS, R. Sulfoxides as ligands. 1. Preliminary survey of dimethyl sulfoxides complexes. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 82:2986-91, 1960.
24. _____ et alii. Paper 2. Infrared spectra of some dimethyl sulfoxides complexes. *J. phys. Chem.* (Ithaca, N. Y.), 64:1534-6, 1960.
25. _____ et alii. The effect of complex formation by phosphine oxides on their P=O stretching frequencies. *J. chem. Soc.*, 1960:2199-203, 1960.

26. CUMPER, C. W. N. & VALETTI, J. A comparison of the dipole moments of sulphides, sulphoxides and sulfoxines. *Trans. Faraday Soc.*, London, 52:193-9, 1956.
27. CURCE, R. et al. Basic properties of cyclic sulphides and sulphoxides. *J. chem. Soc., Perkin Trans. 1*, London (4):241-4, 1973.
28. CURCE, R. et al. Ring-size effects in the oxidation and reduction of some cyclic sulphoxides. *J. chem. Soc., Perkin Trans. 1*, London, (4):408-12, 1975.
29. EDWARDS, J. O. & SEIFAR, J. A. Danyl ion coordination. *Science, N. Y.*, 142:1651, 1963.
30. FANTAUZZI, G. et al. Coordination compounds with thioxane oxide and thiacyclonhexane oxide as ligands: their use in determination of coordination number to oxygen ligands for no transition metal cations. *Inorg. Chim. Acta*, Padova, 1:360-4, 1967.
31. FLEUB, A. de M. & HUGENVELD, W. L. Complexes with ligands containing the S=O group. 9. 1,4-dithiane thioaminoxide and its salts to metal(II) halides, isothiocyanates and nitrates. *Recl. Trav. chim. Pays-Bas*, Leyden, 9:317-30, 1972.
32. FORTNEY, R. Raman spectra and the structure of perhenic acid and of the perhenate ion. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, New York, *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 32:4076^d, 1938.
33. FOSBERG, J. H. & MOULLEN, T. Tris- and tetrakis(ethylene-amine) chelates of tripositive lanthanide ions. *Ann. chem. Soc.*, Easton, Pa., 90:1932, 1968.
34. FRENCH, R. & COTTON, F. A. Complexes of tetrahydrothiophen oxide. *J. chem. Soc.*, London, 1:212075-81, 1961.
35. FROST, R. The effect of coordination on ligand group frequencies. In: _____. *Vibrating molecules: an introduction to the interpretation of infrared and Raman spectra*. London, Chapman and Hall, 1971, p. 182-96.
36. GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in inorganic solvents for the characterization of coordination compounds. *Coord. chem. Rev.*, Amsterdam, 7:81-122, 1971.
37. GOPALAKRISHNAN, J. & PATEL, C. C. Coordination compounds of sulphoxides. *J. scient. ind. Res.*, New Delhi, 27:475-91, 1968.
38. HARRISON, F. W. B. et al. The dependence of rotatory power on chemical constitution. 29. The resolution of sulphoxide into their optically active forms. *J. chem. Soc.*, London, 1926:2075-90, 1926.
39. HARRUCKS, JR., W. D. & COTTON, F. A. Infrared and Raman and normal coordinate analysis of dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfoxide-d₆. *Spectrochim. Acta*, Berlin, 17:134-47, 1961.
40. HATHAWAY, B. J. & UNDERHILL, A. E. The infrared spectra of some transition-metal perchlorates. *J. chem. Soc.*, London, 1961:3091-6, 1961.
41. HERMANN, F. Ueber spaltende Wirkung des Chlorwasserstoffs. *Ber. dt. chem. Ges.*, Berlin, 39:812-6, 1906.
42. HOFMANN, K. A. & OTT, K. Zur Kenntnis der Sulfoxide und Sulfine. *Ber. dt. chem. Ges.*, Berlin, 40:4930-6, 1907.
43. HUHEFY, J. E. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. New York, Harper & Row, 1972.

44. IRVING, H. & WILLIAMS, R. J. P. The stability of transition metal complexes. *J. chem. Soc.*, London, 1953:3192-9, 1953.
45. IWASE, A. & TADA, S. Complexes of lanthanide perchlorates with dimethyl sulfoxide. *Nippon Kagaku Kaishi*, (1):60-3, 1973 and *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 78:91973u, 1973.
46. JOHNSON, C. R. & SHARP, J. C. The chemistry of sulfoxides for the period 1961-1966. *Quart. Rep. Sulfur Chem.*, Santa Monica, Calif., 4:1-77, 1969.
47. KARRAKER, D. G. Coordination of trivalent lanthanide ions. *J. chem. Education*, Easton, Pa., 47:424-30, 1970.
48. KLAEBØE, P. The vibrational spectra of tetramethylene sulfoxide. *Acta chem. Scand.*, København, 22(1):309-71, 1968.
49. KRISHNAMURTHY, V. M. & SUDHAKARAJAN, S. Dimethyl sulfoxide complexes of rare earth perchlorates. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 29:917-21, 1967.
50. KUKUSHKIN, Y. N. & RUBTSOVA, O. D. A complex of rhodium(III) with three molecules of dimethyl sulfoxide. *Russ. J. Inorg. Chem.*, London, 14:1115-6, 1969.
51. _____ et alii. Properties of tetramethylene sulfoxide as a platinum(II) ligands. *Zh. neorg. Khim.*, 17(4):1078-82, 1972 *Russ. apud Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 77:13410y, 1972.
52. _____ et alii. Rhodium(III) compound containing five molecules of dimethyl sulfoxides. *Russ. J. Inorg. Chem.*, London, 15:1032-3, 1970.
53. _____ et alii. Synthesis and study of the acid properties of platinum(II) aquo complexes containing cyclic sulfoxides. *Zh. Inorg. Khim.*, 19(1):146-9, 1974 *Russ. apud Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 80:77728c, 1974.
54. KUTEK, F. Chemistry of the rare earths elements. 43. Coordination compounds of the lanthanides perchlorates with the dimethyl sulfoxide. *Czech. Chem. Commun.*, 33(4):1341-5, 1968 *Germ. apud Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 63:110918s, 1968.
55. KUYA, M. K. et alii. Hexafluorophosphate as a noncoordinating anion in lanthanide complexes. 1. Dimethyl sulfoxide complexes. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 37(9):1998-9, 1975.
56. LYLE, S. J. & BALMAN, M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons. 1. A comparison of direct methods. *Talanta*, London, 10:1177-82, 1963.
57. MARTIN, D. et alii. The solvent dimethyl sulfoxide. *Angew. Chem., int. Edn*, New York, 6:318-34, 1967.
58. MATWIYOFF, N. A. & DRAGO, R. S. Coordination compounds of organotin and organolead halides. *Inorg. Chem.*, Washington, D. C., 3:337-43, 1964.
59. MEEK, D. W. et alii. Reactions of tetramethylene sulfoxide with copper(II) and palladium(II) halides. *J. inorg. Chem.*, Wash., 3:1637-8, 1964.
60. _____ et alii. Spectrochemical studies of dimethyl sulfoxides tetramethylene sulfoxide, and pyridine N-oxide as ligands with nickel(II), chromium(III) and cobalt(II). *Inorg. Chem.*, Washington, D. C., 1:285-9, 1962.
61. MOELLER, T. *The chemistry of the lanthanides*. New York, Reinhold, 1963.

62. _____ et alii. The coordination chemistry of yttrium and the rare earth metals ions. *Chem. Rev.*, Baltimore, **66**:149, 1966.
63. MOFFITT, W. The nature of the sulfur-oxygen bond. *Proc. R. Soc., London*, **A-200**:409-28, 1950.
64. NAJJAR, E. & VICENTINI, G. Cyclic sulphoxides as ligands. 5. Adducts between some lanthanide perchlorates and trans-1,4-dithiane-1,4-dioxide (TDTD) *Inorg. nucl. Chem. Lett.*, Oxford, **9**:577-82, 1973.
65. _____ & VICENTINI, G. Adducts of lanthanide perchlorates and 1,4-dithiane monosulphoxide (DMSO). *Ann. Acad. bras. Ciênc.*, Rio de Janeiro, **46**(1):18-21, 1974.
66. NAKAMOTO, K. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. 2ed. New York, Wiley-Interscience, 1970.
67. OKA, M. et alii. Conformation and S-O stretching absorptions of simple sulfoxides. *Bull. chem. Soc. Japan*, Tokyo, **42**:2944-7, 1969.
68. OSÓRIO, V. K. *1. Coordenação de 2,2'-sulfínildietanol com alguns metais de transição*. São Paulo, 1972 (Tese de doutoramento).
69. PARRISH, W. & MACK, M. *Data for X-ray analysis: charts for solution of Bragg's equation*. Irvington and Hudson, N. Y., Philips Laboratories, 1963.
70. PEARSON, R. G. Acids and bases: hard acids prefer to associate with hard bases and soft acids with soft bases. *Science, N. Y.*, **151**:172-7, 1966.
71. _____. Hard and soft acids and bases. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., **85**:3533-9, 1968.
72. PERRIER, M. & VICENTINI, G. N,N,N',N'-tetramethylureia (TMU). Adducts of the lanthanide perhenates. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **33**:2497-501, 1971.
73. _____ et alii. Coordenação de perhenatos de elementos lantanídios com dimetilsulfóxido (DMSO). *Ciênc. Cult.*, São Paulo, **27**, suppl:108, 1975. [Suppl., 27a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 9 a 16 de julho de 1975, Belo Horizonte].
74. PHILLIPS, G. M. et alii. An investigation of the occurrence of the co-ordinate or dative link by electric dipole-moment measurements. *J. chem. Soc.*, London, **1945**:146-62, 1945.
75. PICKARD, R. H. & KENYON, J. Contributions to the chemistry of oxygen compounds: the compounds of cineol, diphenylsulphoxides, nitroso-derivates, and the carbamides with acids and salts. *J. chem. Soc.*, London, **91**:896-905, 1907.
76. PLYUSHCHEV, V. E. & VARFOLOMEEV, M. B. Cerium perhenate and its crystalline hydrates. *Khim. i Tekhnol.*, **8**(3):361-6, 1965 Russ. apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., **63**:15789e, 1965.
77. _____ & VARFOLOMEEV, M. B. Lanthanum perhenates. *Russ. J. inorg. Chem.*, London, **10**:55-8, 1965.
78. _____ et alii. Synthesis and certain properties of lower crystallohydrates of yttrium lanthanum and lanthanoid perhenates. *Dokl. Akad. nauk SSSR*, **150**(1):105-8, 1963 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., **59**:6013q, 1963.
79. PRICE, C. C. & GILLIS, R. G. Spectra and molecular refraction for some unsaturated sulfites, sulfoxides and sulfones. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., **75**:4750-3, 1953.

80. PRICE, G. C. & OAE, S. *Sulfur Dioxide* (New York, 1968).
81. PRICE, J. H. et alii. Palladium-II and platinum-II alkyl sulfoxide complexes: examples of sulfur-bonded, mixed sulfur- and oxygen-bonded and totally oxygen-bonded complexes. *Inorg. chem.*, Washington, D. C., 11:1280-4, 1972.
82. _____ et alii. Sulphur and oxygen coordination sites in cationic palladium-II. Sulphoxide complexes: an entirely oxygen-bonded complex. *J. chem. Soc., D*, London, 1970:1377-8, 1970.
83. RAMALINGAM, S. K. & SOUNDARARAJAN, S. Adducts of lanthanon chlorides with dimethyl sulfoxide. *Curr. Sci.*, 35(9):233, 1966 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 65:3308f, 1966.
84. _____ & SOUNDARARAJAN, S. Dimethyl sulfoxide complexes of lanthanide and yttrium nitrates. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, 29:1753-8, 1967.
85. _____ & SOUNDARARAJAN, S. Diphenyl sulphoxide complexes of lanthanide and yttrium perchlorates. *Bull. Chem. Soc. Japan*, Tokyo, 41:106-10, 1968.
86. _____ & SOUNDARARAJAN, S. Rare earth nitrate complexes of dimethyl sulfoxide. *Curr. Sci.*, 35:2155-6, 1966 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 66:25590t, 1967.
87. REEDIJK, J. et alii. Complexes of ligands containing S=O. 6. Metal-ligand vibrations in complexes of tetramethylene sulfoxide. *Recl. Trav. chim. Pays-Bas Belg.*, Leyde, 87:1073-8, 1968.
88. REEDIJK, J. et alii. Complexes with ligands containing S=O. 8. Metal solvates with the ligand 1,4-dithiane monosulfoxides. *Recl. Trav. chim. Pays-Bas Belg.*, Leyde, 88:1115-31, 1969.
89. REYNOLDS, W. L. Dimethyl sulfoxide in inorganic chemistry. *Prog. inorg. Chem.*, London, 12:1-99, 1970.
90. SCHOMAKER, E. & STEPHENSON, D. P. Some revisions of the covalent radii and the additivity rule for the lengths of partially ionic single covalent bonds. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 63:37-40, 1941.
91. SEARLES JR., S. & HAYS, H. R. Oxidation of organic sulfides with dimethyl sulfoxide. *J. org. Chem.*, Washington, D. C., 23:2028-9, 1968.
92. SEREA, O. A. & THOMPSON, L. C. Rare earth complexes with diphenyl sulfoxide. In: KEVANE, J. C. & MOELLER, T., eds. *Proceedings of the tenth rare earth research conference, April 30-May 3 1973, Carefree, Arizona*. Tempe, Arizona State Univ., 1973. (CONF-730402-PI-2). v. 1, p.325-41.
93. _____ et alii. Hexafluorofosfato as a non-coordinating anion in lanthanide complexes. 2. Thioxane oxide complexes. *Inorg. chim. Acta*, Padua, 17:135-8, 1976.
94. SHRINER, R. L. et alii. The preparation and properties of certain sulfoxides and sulfones. *J. Am. chem. Soc.*, Easton, Pa., 52:2060-9, 1930.
95. SIVAPULLAIAH, P. V. & SOUNDARARAJAN, S. Dimethyl sulfoxide complexes of rare earth bromides. *Curr. Sci.*, 44(11):374-6, 1975 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 83:90132k, 1975.
96. SOUNDARARAJAN, S. Coordination chemistry of the rare earths. *Proc. Chem. Symp.*, 1st. 23-26 Sept. 1969 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., 74:37901y, 1971.

97. TARBULE, D. S. & WEAVER, C. The condensation of sulfoxides with p-toluenesulfonamide and substituted acetamides. *J. Am. chem. Soc.*, **63**:2939-42, 1941.
98. THOMAS, R. et alii. The molecular and crystal structure of dimethyl sulfoxide (H₃C)₂SO. *Acta crystallogr.*, Cambridge, **21**:1220, 1966.
99. VAN LEEUWEN, P. W. N. M. & GROENEVELD, W. L. Complexes of ligands containing S=O. 3. Tetramethylene sulfoxide and pentamethylene sulfoxide; Jahn-Teller effect in infrared spectra. *Recl. Trav. chim. Pays Bas Belg.*, Leyde, **86**:721-30, 1967.
100. VARFOLOMEEV, M. B. & PLYUSHCHEV, V. E. Europium and gadolinium perchlorates. *Zh. neorg. Khim.*, **12**(2):353-8, 1967 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., **66**:101144t, 1967.
101. _____ & PLYUSHCHEV, V. E. Terbium and dysprosium perchlorates. *Khim. i Khim. Technol.*, **10**(2):123-7, 1967 apud *Chem. Abstr.*, Easton, Pa., **67**:39669h, 1967.
102. VICENTINI, G. *Compostos de adição entre nitratos e percloratos dos elementos lantanídicos e N,N,N',N'-tetrametil-malonamida*. São Paulo, 1971. (Tese de livre-docência).
103. VICENTINI, G. & GARLA, L. C. Cyclic sulphoxides as ligand. 3. Adducts of lanthanide nitrates and chlorides with thioxane oxide (TSO). *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **35**:3973-9, 1973.
104. _____ & LIMA, W. N. Addition compounds of scandium, gallium and indium perchlorates with thioxane-oxide and tetramethylene sulfoxide. *Anais Acad. bras. Ciênc.*, Rio de Janeiro, **45**:219-22, 1973.
105. _____ & NUNES, D. J. S. New addition compounds of some lanthanide perchlorates and N,N,N',N'-tetramethylurea (TMU). *Anais Acad. bras. Ciênc.*, Rio de Janeiro, **46**:5-8, 1974.
106. _____ & PERRIER, M. Cyclic sulphoxides as ligands. 4. Adducts between lanthanide perchlorates and thioxane-oxide (TSO). *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **36**:77-9, 1974.
107. _____ & VIEIRA, A. M. S. _____ 8. Adducts of lanthanides isothiocyanates and thioxane-oxide(TSO). *Anais Acad. bras. Ciênc.*, Rio de Janeiro, **45**:371-6, 1973.
108. _____ & ZINNER, L. B. _____ 2. Adducts between lanthanide nitrates and tetramethylene sulfoxide (TMSO). *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **35**:215-22, 1973.
109. _____ et alii. Anhydrous N,N-dimethylacetamide adducts of some lanthanide perchlorates. *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **31**:825-32, 1969.
110. _____ et alii. Anhydrous N,N-dimethylacetamide adducts of some lanthanum salts. *Anais Acad. bras. Ciênc.*, Rio de Janeiro, **39**:149-52, 1967.
111. _____ et alii. Cyclic sulfoxides as ligands. 7. Adducts between lanthanide chlorides and tetramethylene sulphoxide (TMSO). *Anais Acad. bras. Ciênc.*, Rio de Janeiro, **45**:353-7, 1973.
112. _____ et alii. _____ 10. Hexafluorophosphates adducts of tetramethylene-sulphoxide(TMSO). *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **37**:607-9, 1975.
113. _____ et alii. _____ 11. Adducts of lanthanide hexafluorophosphates and thioxane-oxide(TSO). [A ser publicado em *Anais Acad. bras. Ciênc.*].
114. _____ et alii. _____ 12. Adducts of lanthanide hexafluorophosphates and triis 1,4 dithiane 1,4 dioxide (TDID). *J. inorg. nucl. Chem.*, London, **37**:2021-3, 1975.

115. VICKERY, R. C. Analytical chemistry of the rare earths. Oxford, Pergamon, 1961.
116. VIEIRA, A. M. S. *Compostos de adição entre os brometos dos elementos lantanídeos e os ligantes óxido de tioxano e tetrametilenossulfóxido*. São Paulo, 1975. (Tese de doutoramento).
117. WENDLANDT, W. W. M. *Thermal methods of analysis*. 2.ed. New York, Wiley, 1974. (Monographs on analytical chemistry and its applications, 19).
118. WOODWARD, L. A. & ROBERTS, H. I. The Raman and infrared absorption spectra of osmium tetroxid?: relation to the structure of the perrhenate and tungstate ions in aqueous solutions. *Trans. Faraday Soc.*, London, 52:615-8, 1956.
119. ZINNER, L. B. & VICENTINI, G. Cyclic sulphoxides as ligands. 1. Adducts between lanthanide perchlorates and tetramethylene sulfoxide (TMSO). *Inorg. nucl. chem. Lett.*, Oxford, 7:967-72, 1971.
120. _____ & VICENTINI, G. _____ 6. Lanthanides isothiocyanate adducts of tetramethylene sulfoxide (TMSO). *Anais Acad. bras. Ciênc.*, Rio de Janeiro, 45:223-6, 1973.

