

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARCUS VINÍCIUS LISBOA MOTTA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS  
TERMOANALÍTICOS  
DOS CLOROACETATOS DE LANTANÍDEOS (III)  
COM A 2-PIPERIDINONA**

Vitória  
2010

MARCUS VINÍCIUS LISBOA MOTTA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS  
TERMOANALÍTICOS  
DO CLOROACETATO DE LANTANÍDEOS (III)  
COM A 2-PIPERIDINONA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química, na área de Química Inorgânica. Orientador:  
Prof. Dr. Elias Meira da Silva.

Vitória  
2010

# **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS TERMOANALÍTICOS DO CLOROACETATO DE LANTANÍDEOS (III) COM A 2-PIPERIDINONA**

MARCUS VINÍCIUS LISBOA MOTTA

Dissertação de mestrado submetido ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química, área de Química de Síntese e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 23 de fevereiro de 2010

---

**Prof. Dr. Elias Meira da Silva – Orientador**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

---

**Prof. Dr. Ademir Oliveira da Silva**  
**Universidade Federal do Rio Grande do Norte**

---

**Prof. Dr. Milton Koiti Morigaki**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

A Deus,  
pela minha vida.

**A Deus Pai, pelas  
oportunidades  
que sempre foram presentes de  
Seu inesgotável amor e carinho.**

**Aos meus pais, pela minha  
formação.**

**A minha esposa Marisa, pelo  
amor, carinho e incentivo em  
todos os momentos.**

**A meus filhos Rafael e Miguel  
pela paciência e motivação.**

- 
- **Ao professor Dr. Elias Meira da Silva, pela orientação, incentivo e motivação.**
  - **Aos Químicos Emanuel José Bassani Muri e Antônio Augusto Lopes Marins (Guto), pela amizade, pelas dicas e pela obtenção do espectro de absorção na região do visível.**
  - **Ao Químico Renzo Corrêa Silva pela obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho, pelas curvas termogravimétricas, pelas curvas de DSC e pelos dados de CHN.**
  - **Ao LABPETRO por fornecer os equipamentos que possibilitaram a realização deste trabalho.**
  - **Aos professores e funcionários da PPGQUI, pela atenção e serviço prestado.**
  - **A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.**

**Meus sinceros agradecimentos.**

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado a síntese, caracterização e estudos termoanalíticos dos compostos de adição dos cloroacetatos de lantanídeos (III) com a 2-piperidinona.

Os complexos obtidos foram analisados por titulação complexométrica com EDTA e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio e foram caracterizados por condutividade eletrolítica molar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do visível para o complexo de neodímio em solução de dimetilformamida e estudos de análise térmica: Análise Termogravimétrica (TG e DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Os compostos são sólidos, ligeiramente higroscópicos, solúveis em água e dimetilformamida (DMF). Os valores de condutância eletrolítica molar, medidas à 25°C e em solução de DMF, indicaram comportamento não-eletrólitos, em solução de dimetilformamida.

Nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos de adição analisados, a frequência de estiramento do ligante ( $\nu_{\text{CO}}$ ) e a frequência de estiramento assimétrica do carboxilato ( $\nu_{\text{assCOO}}$ ) se deslocaram para frequências de menores energias, indicando que a coordenação do ligante ocorreu através do oxigênio do grupo carbonila.

No espectro de absorção na região do visível, para o complexo de neodímio, foi determinada a força do oscilador (P), a qual indicou uma pouca influência do solvente nas transições hipersensitivas  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ ,  $^2G_{5/2}$  e na região da transição  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  do íon  $\text{Nd}^{3+}$ . Os valores obtidos a partir das curvas termogravimétricas (TG/DTG) informaram que os complexos quando aquecidos, sofrem fusão sem

decomposição, exceto para o complexo de neodímio, que apresenta decomposição durante a sua fusão. As curvas DSC, apresentaram picos com características endotérmicas e exotérmicas, ligadas respectivamente à fusão e decomposição dos complexos.

Palavras chave: Lantanídeos, Cloroacetatos, Lactamas.

---

**ABSTRACT**

This work was carried out the synthesis, characterization and studies thermoanalytical of the complexes of chloroacetates of the lanthanides (III) with the 2-piperidinone.

The complexes were characterized and analyzed by complexometric titration with EDTA, elemental analysis, molecular conductivity, in the infrared spectroscopy data, in the visible absorption spectro of neodymium compound and thermal analysis (TG/DTG e DSC) for all compounds.

The compounds are crystalline solids and slightly, soluble in water and dimethylformamide. Conductance measurements in the dimethylformamide indicate a non-eleetrolytes behaviour.

Infrared spectra showed shifts to lower frequencies of  $\nu_{\text{CO}}$  plus  $\nu_{\text{assCOO}}$ . According to the shifts and splitting observed in the Infrared spectra we suggest that the lactam is bonded through the carbonyl oxygen.

The Oscilater Power from the electronic absorption of the solution neodymium compound, indicate poor interaction between electronic transitions:  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ ,  $^2G_{5/2}$  and  $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$  of the neodymium ion and dimethylformamide.

Thermogravimetric curves (TG / DTG) reported that the complex when heated, undergo fusion without decomposition, except for the complex of neodymium, which presents decomposition during the fusion. The profile of the thermal decomposition of these complexes can be divided into two steps for all the complexes. Peaks have been observed in the DSC curves, with features endothermic and exothermic, related to the merger and decomposition of the complex.

Key words: Lanthanides, Chloroacetates, Lactams.

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 2.1 - Energias relativas aproximadas das configurações $4f^{n-1} 5d 6s^2$ .	4
Figura 2.2 - Densidade eletrônica em função da distância ao núcleo para os orbitais 4f, 5s e 5p.	7
Figura 2.3 - Conjunto de Orbitais f para os elementos da série lantanídica.	8
Figura 4.1 – Híbridos de ressonância para o ligante 2-piperidinona.	16
Figura 5.1 – Fluxograma representando as etapas de síntese do complexo.	22
Figura 5.2 – Fluxograma das Etapas Envolvendo a Síntese e a Caracterização dos Complexos.	23
Figura 6.1 – Espectro de Absorção na Região do Infravermelho da 2-Piperidinona.	42
Figura 6.2 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho do Sal Hidratado de Lantânio de fórmula $\text{La}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e do Composto de Adição de Lantânio de fórmula $\text{La}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	44
Figura 6.3 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho do Sal Hidratado de Cério de fórmula $\text{Ce}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e do Composto de Adição de Cério de fórmula $\text{Ce}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	45
Figura 6.4 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho do Sal Hidratado de Neodímio de fórmula $\text{Nd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e do Composto de Adição de Neodímio de fórmula $\text{Nd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	46
Figura 6.5 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho do Sal Hidratado de Praseodímio de fórmula $\text{Pr}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e do Composto de Adição de Praseodímio de fórmula $\text{Pr}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	47

---

Figura 6.6 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho do Sal Hidratado de Samário de fórmula $\text{Sm}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e do Composto de Adição de Samário de fórmula $\text{Sm}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	48
Figura 6.7 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho do Sal Hidratado de Európio de fórmula $\text{Eu}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e do Composto de Adição de Európio de fórmula $\text{Eu}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	49
Figura 6.8 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho do Sal Hidratado de Gadolínio de fórmula $\text{Gd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e do Composto de Adição de Gadolínio de fórmula $\text{Gd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	50
Figura 6.9 - Espectro de Absorção na Região do Visível do Composto de Adição de $\text{Nd}^{3+}$ em Solução de Dimetilformamida.	63
Figura 6.10 - Curva TG/DTG para o Composto de $\text{La}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	73
Figura 6.11 - Curva TG/DTG para o Composto de $\text{Ce}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	73
Figura 6.12 - Curva TG/DTG para o Composto de $\text{Pr}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	74
Figura 6.13 - Curva TG/DTG para o Composto de $\text{Nd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	74
Figura 6.14 - Curva TG/DTG para o Composto de $\text{Sm}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	75
Figura 6.15 - Curva TG/DTG para o Composto de $\text{Eu}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	75
Figura 6.16 - Curva TG/DTG para o Composto de $\text{Gd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	76
Figura 6.17 - Aplicação das técnicas DSC e DTA para Compostos Inorgânicos.	78
Figura 6.18 - Curva DSC do Complexo $\text{La}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	84
Figura 6.19 - Curva DSC do Complexo $\text{Ce}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	85
Figura 6.20 - Curva DSC do Complexo $\text{Pr}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	85
Figura 6.21 - Curva DSC do Complexo $\text{Nd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	86
Figura 6.22 - Curva DSC do Complexo $\text{Sm}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	86
Figura 6.23 - Curva DSC do Complexo $\text{Eu}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	87

---

Figura 6.24 - Curva DSC do Complexo  $\text{Gd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

88

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 - Configurações eletrônicas e termos espectroscópicos dos átomos e íons lantanídeos (III).	5
Tabela 2.2 - Valores das energias de ionização, os potenciais de redução padrão e raios iônicos para os elementos da série lantanídica.	6
Tabela 3.1 - Modos de coordenação dos íons carboxilatos.	10
Tabela 4.1 - Algumas propriedades da 2-piperidinona.	18
Tabela 4.2 - Revisão Bibliográfica – Compostos lantanídicos contendo lactamas e íons cloroacetatos.	19
Tabela 5.1 – Reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos lantanídicos.	24
Tabela 6.1 – Dados Analíticos para os Compostos de Fórmula Geral $\text{Ln}(\text{H}_2\text{ClCCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ ( Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd) .	33
Tabela 6.2 - Principais propriedades de solventes não aquosos usados em medidas de condutividade e suas vantagens.	35
Tabela 6.3 - Intervalo de condutância molar dos diferentes tipos de eletrólitos para concentração da ordem de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em solução de dimetilformamida.	36
Tabela 6.4 – Condutância Eletrolítica Molar em solução de Dimetilformamida para os Complexos de Fórmula Geral $\text{Ln}(\text{H}_2\text{CClCCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ ( Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd) .	37
Tabela 6.5 - Frequências de vibrações ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros dos sais de cloroacetatos de lantanídeos hidratados na região do infravermelho.	40

---

Tabela 6.6 - Algumas frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de absorção da 2-piperidinona na região do infravermelho.	43
Tabela 6.7 – Frequências de Vibrações ( $\text{cm}^{-1}$ ) Observadas nos Espectros dos Compostos de Adição Cloroacetatos de Lantanídeos com a 2-piperidinona na Região do Infravermelho para os compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	51
Tabela 6.8 - Bandas dos Espectros de Absorção e Coloração dos Íons $\text{Ln}^{3+}$ .	55
Tabela 6.9 – Transições Hipersensitivas dos Íons $\text{Ln}^{3+}$ .	60
Tabela 6.10: Força do Oscilador do Complexo $\text{Nd}(\text{H}_2\text{ClCCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ na Região Hipersensitiva $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}, ^2\text{G}_{5/2}$ .	64
Tabela 6.11 – Propriedades Físicas Medidas e Técnicas Relacionadas, em Análise Térmica.	66
Tabela 6.12 – Intervalo de Fusão dos Compostos de Adição.	70
Tabela 6.13 – Dados Relativos às Perdas de Massa em Função da Elevação da Temperatura Obtida a partir das Curvas Termogravimétricas.	71
Tabela 6.14 – Caráter exotérmico e endotérmico dos picos DSC ( ou DTA) de acordo com a sua origem física, segundo Gordon.	79
Tabela 6.15 – Caráter exotérmico e endotérmico dos picos DSC ( ou DTA) de acordo com a sua origem química, segundo Gordon.	80
Tabela 6.16 – Principais aplicações de técnica analítica DSC.	81
Tabela 6.17 – Valores dos intervalos de temperatura e dos picos endotérmico e exotérmico para os complexos sintetizados de fórmula geral: $\text{Ln}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .	84

**SUMÁRIO**

Resumo	VI
Abstract	VIII
Lista de Figuras	IX
Lista de Tabelas	XII
1 - Introdução e Objetivos	1
1.1 - Referências Bibliográficas	2
2 - Considerações Gerais sobre os lantanídeos	3
2.1 - Referências Bibliográficas	9
3 - Considerações Gerais sobre o Ácido Cloroacético e Ânion cloroacetato	10
3.1 - Referências Bibliográficas	14
4 - Considerações Gerais sobre as aminas Cíclicas	15
4.1 - Referências Bibliográficas	20
5 - Parte Experimental	21
5.1- Solventes e Reagentes	24
5.2 - Sínteses	25
5.2.1 - Preparação dos Carbonatos Básicos de Lantanídeos (III) Hidratados	25
5.2.2 - Preparação dos Cloroacetatos de Lantanídeos Hidratados	26
5.2.3 - Preparação dos Compostos de Adição com o ligante 2-piperidinona.	26
5.3 - Caracterização dos Compostos de Adição	27
5.3.1 - Análise Quantitativa dos Íons Lantanídeos (III)	27
5.3.2 - Testes de Solubilidade	27

---

5.3.3 -	Análise Quantitativa de Carbono, Hidrogênio e Oxigênio	28
5.3.4 -	Medidas de Condutância Eletrolítica	28
5.3.5 -	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	28
5.3.6 -	Espectros de Absorção na Região do Visível	29
5.3.7 -	Medidas de Intervalos de Fusão	29
5.3.8 -	Termogravimetria (TG)	29
5.3.9 -	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	29
5.4 -	Referências Bibliográficas	30
6 -	Resultados e Discussão	32
6.1-	Aspectos Gerais Sobre os Compostos de Adição	32
6.2 -	Dados Analíticos e Estequiométricos	33
6.3 -	Medidas de Condutância Eletrolítica	33
6.4 -	Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	38
6.4.1-	Características Vibracionais do Ânion Cloroacetato	39
6.4.2 -	Características Vibracionais do Ligante 2-Piperidinona	40
6.4.3 -	Discussão Sobre os Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos Compostos de Adição	43
6.5 -	Espectros de Absorção na Região do Visível	54
6.5.1 -	Considerações Espectroscópicas Sobre os Íons $\text{Ln}^{3+}$	56
6.5.2 -	Considerações Sobre os Espectros de Absorção do Íon $\text{Nd}^{3+}$	62
6.5.3 -	Análise do Espectro de Absorção do Composto de Adição de Neodímio em solução de dimetilformamida	62
6.6 -	Análise Térmica	65
6.6.1 -	Considerações Gerais Sobre Análise Térmica	65
6.6.2 -	Termogravimetria (TG)	67

---

6.6.2.1 -	Termogravimetria Derivada (DTG)	69
6.6.2.2 -	TG/DTG para os Complexos de Adição de Lantanídeos (III)	70
6.6.3 -	Calorimetria Exploratória Diferencial	77
6.6.3.1 -	Curvas DSC dos Compostos de Adição	82
6.7 -	Considerações Finais	88
6.8 -	Referências Bibliográficas	91
7 -	Perspectivas Futuras	95

## 1- Introdução e Objetivos

O presente trabalho está inserido dentro da área da Química de Coordenação dos elementos químicos que fazem parte da série lantanídica, o qual foi iniciado por VICENTINI e colaboradores [1].

Foi estudada a síntese, caracterização e o comportamento térmico dos compostos de adição obtidos pela reação entre os sais cloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados e o ligante 2-piperidinona.

Os compostos foram analisados através de procedimentos micro analíticos e caracterizados através de várias técnicas instrumentais tais como: medidas condutância eletrolítica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos complexos, sais e ligante, determinação do ponto de fusão, espectroscopia de absorção na região do visível do composto de neodímio, análise termogravimétrica, análise termogravimétrica derivada e calorimetria exploratória diferencial.

Os procedimentos e técnicas desenvolvidos neste trabalho permitiram estudar os possíveis modos de coordenação do ânion  $\text{H}_2\text{CICCOO}^-$  e a sua interação com o ligante 2-piperidinona. Os estudos de análise térmica permitiram avaliar o perfil da decomposição térmica dos compostos preparados.

### **1.1 – Referências Bibliográficas**

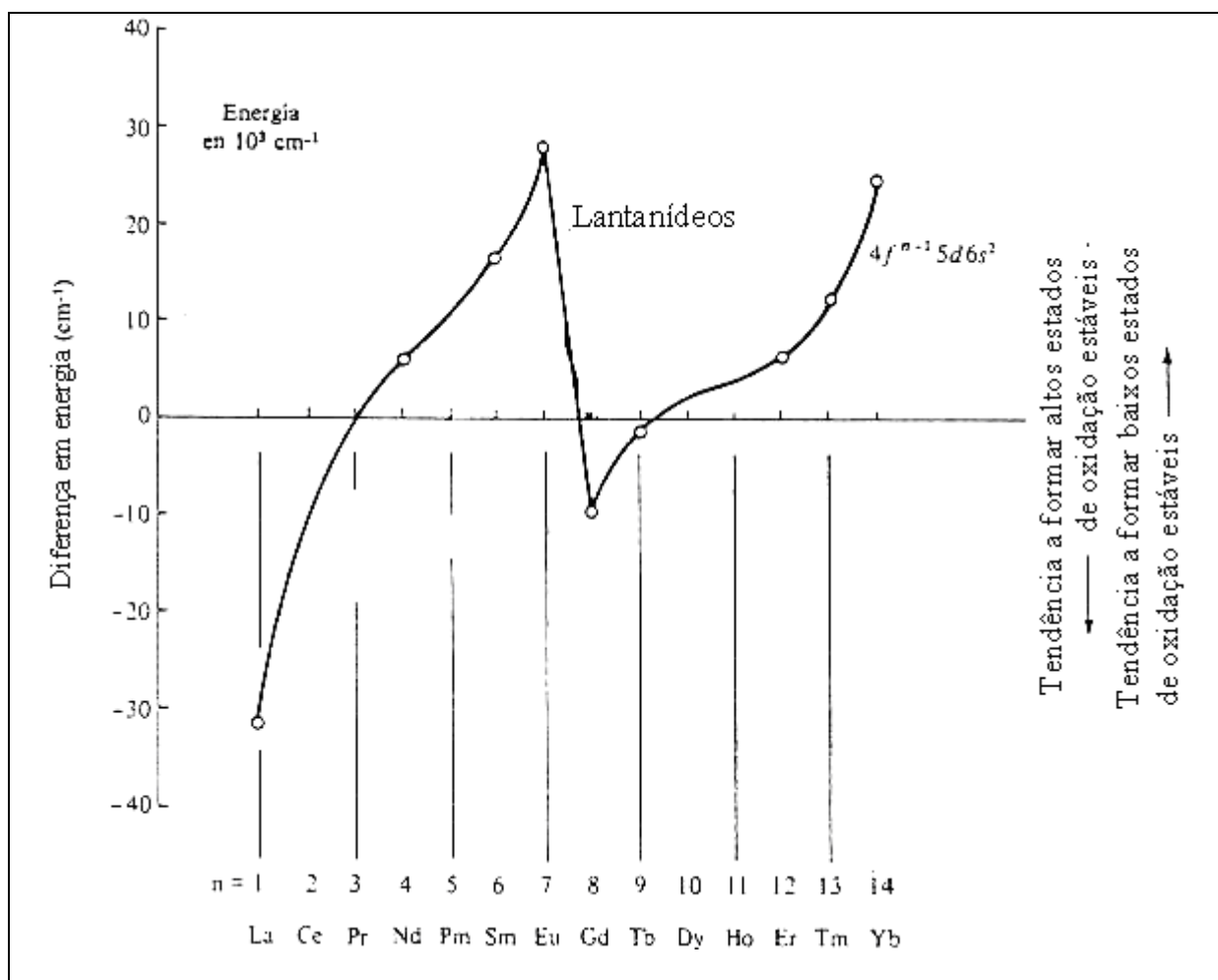
1 – SENISE, PASCHOAL E.A.; TOMA, HENRIQUE E.; PETRAGNANI, NICOLA.;  
QUÍMICA NOVA, Vol. 26, 2003, nº 2, 296.

## 2- Considerações Gerais sobre os Lantanídeos

A série lantanídica é composta de 15 elementos, chamados de lantanídeos [2]. Inicia-se pelo elemento lantânio, número atômico 57 e termina a série com o elemento químico lutécio, de número atômico 71. Os lantanídeos se caracterizam pela ocupação gradual do subnível  $4f$  [1].

O lantânio, de número atômico 57 e ítrio de número atômico 39, não apresentam os elétrons no subnível  $4f$ , porém são estudados juntamente com os demais lantanídeos, por apresentarem propriedades químicas semelhantes aos outros elementos da série. O elemento promécio, número atômico 61, por ser radioativo e instável, não é estudado juntamente com os demais elementos da série [3,4].

As energias relativas dos orbitais  $nd(n-1)f$  são muito similares e sensíveis à ocupação dos orbitais  $f$  [1]. A Figura 2.1, apresenta as energias da configuração eletrônica para os níveis  $4f^{n-1}5d\ 6s^2$ .



**Figura 2.1 - Energias relativas aproximadas das configurações  $4f^{n-1} 5d 6s^2$  [1].**

A configuração eletrônica dos elementos da série dos lantanídeos, de acordo com o princípio de Aufbau é descrita a seguir. Para o lantânio, no seu estado fundamental corresponde a  $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ . Os demais elementos seguem a expressão geral  $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$ , com exceção do cério, no qual há contração rápida e redução da energia do orbital 4f, após o lantânio, favorecendo a ocupação do orbital 5d e para o gadolínio e o lutécio, os quais, respectivamente, adquirem maior estabilidade termodinâmica, pois seus orbitais 4f, estão semipreenchidos e preenchidos.

A Tabela 2.1 [4], apresenta as configurações eletrônicas e termos espectroscópicos dos átomos e íons lantanídeos (III).

**Tabela 2.1 - Configurações eletrônicas e termos espectroscópicos dos átomos e íons lantanídeos (III) [4].**

Ln	Ln <sup>0</sup>	Ln <sup>3+</sup>
La	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> (2D <sub>3/2</sub> )	4f <sup>0</sup> (1S <sub>0</sub> )
Ce	4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> (1G <sub>4</sub> )	4f <sup>1</sup> (2F <sub>5/2</sub> )
Pr	4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> (4I <sub>9/2</sub> )	4f <sup>2</sup> (3H <sub>4</sub> )
Nd	4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> (5I <sub>4</sub> )	4f <sup>3</sup> (4I <sub>9/2</sub> )
Pm	4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> (6H <sub>5/2</sub> )	4f <sup>4</sup> (5I <sub>4</sub> )
Sm	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> (7F <sub>0</sub> )	4f <sup>5</sup> (6H <sub>5/2</sub> )
Eu	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> (8S <sub>7/2</sub> )	4f <sup>6</sup> (7F <sub>0</sub> )
Gd	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> (9D <sub>2</sub> )	4f <sup>7</sup> (8S <sub>7/2</sub> )
Tb	4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup> (6H <sub>15/2</sub> )	4f <sup>8</sup> (7F <sub>6</sub> )
Dy	4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> (5I <sub>8</sub> )	4f <sup>9</sup> (6H <sub>15/2</sub> )
Ho	4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> (4I <sub>15/2</sub> )	4f <sup>10</sup> (5I <sub>8</sub> )
Er	4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> (3H <sub>6</sub> )	4f <sup>11</sup> (4I <sub>15/2</sub> )
Tm	4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup> (2F <sub>7/2</sub> )	4f <sup>12</sup> (3H <sub>6</sub> )
Yb	4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> (1S <sub>0</sub> )	4f <sup>13</sup> (2F <sub>7/2</sub> )
Lu	4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> (2D <sub>3/2</sub> )	4f <sup>14</sup> (1S <sub>0</sub> )

A Tabela 2.2, apresenta os valores das energias de ionização, os potenciais de redução padrão e os raios iônicos para os elementos lantanídicos, o estado de oxidação +3 é o mais estável embora os estados de oxidação +2 e +4 também possam ocorrer para os elementos que apresentam uma configuração f<sup>0</sup> (Ce<sup>4+</sup>), f<sup>7</sup> (Eu<sup>2+</sup>) e f<sup>14</sup> (Tb<sup>4+</sup>).

**Tabela 2.2 - Valores das energias de ionização, os potenciais de redução padrão e raios iônicos para os elementos da série lantanídica [2].**

Elemento	Símbolo e número Z	$E^{\circ}$ (Volts)	Soma das três primeiras energias de ionização	Raio de $Ln^{3+}$ (Å)
Lantânio	La – 57	-2,52	3 493 (KJ/mol)	1,032
Cério	Ce – 58	-2,48	3 512 (KJ/mol)	1,020
Praseodímio	Pr – 59	-2,47	3 623 (KJ/mol)	0,990
Neodímio	Nd – 60	-2,44	3 705 (KJ/mol)	0,983
Promécio	Pm – 61	-2,42	3740 (KJ/mol)	0,970
Samário	Sm – 62	-2,41	3 898 (KJ/mol)	0,958
Európio	Eu – 63	-2,41	4 033 (KJ/mol)	0,947
Gadolínio	Gd – 64	-2,41	3 744 (KJ/mol)	0,938
Térbio	Tb – 65	-2,39	3 792 (KJ/mol)	0,923
Disprósio	Dy – 66	-2,35	3 898 (KJ/mol)	0,912
Hólmio	Ho – 67	-2,32	3 937 (KJ/mol)	0,901
Érbio	Er – 68	-2,30	3 908 (KJ/mol)	0,890
Túlio	Tm – 69	-2,28	4 038 (KJ/mol)	0,880
Itérbio	Yb – 70	-2,27	4 197 (KJ/mol)	0,868
Lutécio	Lu – 71	-2,26	3 898 (KJ/mol)	0,861

Os raios iônicos correspondem ao número de coordenação seis.

O aumento do número atômico, ao longo da série lantanídica, acarreta uma diminuição no tamanho dos raios atômicos e iônicos desses elementos, o que é denominado de contração lantanídica, a qual é atribuída ao aumento da carga nuclear efetiva devido à blindagem incompleta de um elétron 4f por outro 4f.

O efeito de blindagem leva a diminuição da carga nuclear sentida por um elétron na camada de valência de um átomo. A contração lantanídica é suficiente para provocar diferenças em algumas propriedades dos complexos, associadas a um dado estado de oxidação.

Considerando os íons lantanídicos triplos, como consequência do decréscimo do raio iônico, pode-se verificar o aumento da estabilidade termodinâmica, aumento do caráter covalente, diminuição do número de coordenação, decréscimo na temperatura de decomposição térmica e alteração nas solubilidades dos complexos [5, 6]. A Figura 2.2, mostra a variação da densidade de carga em função da distância ao núcleo para as subcamadas internas  $5s^2$  e  $5p^6$  e para a subcamada  $4f$  parcialmente preenchida do íon  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $4f^2$  [5].

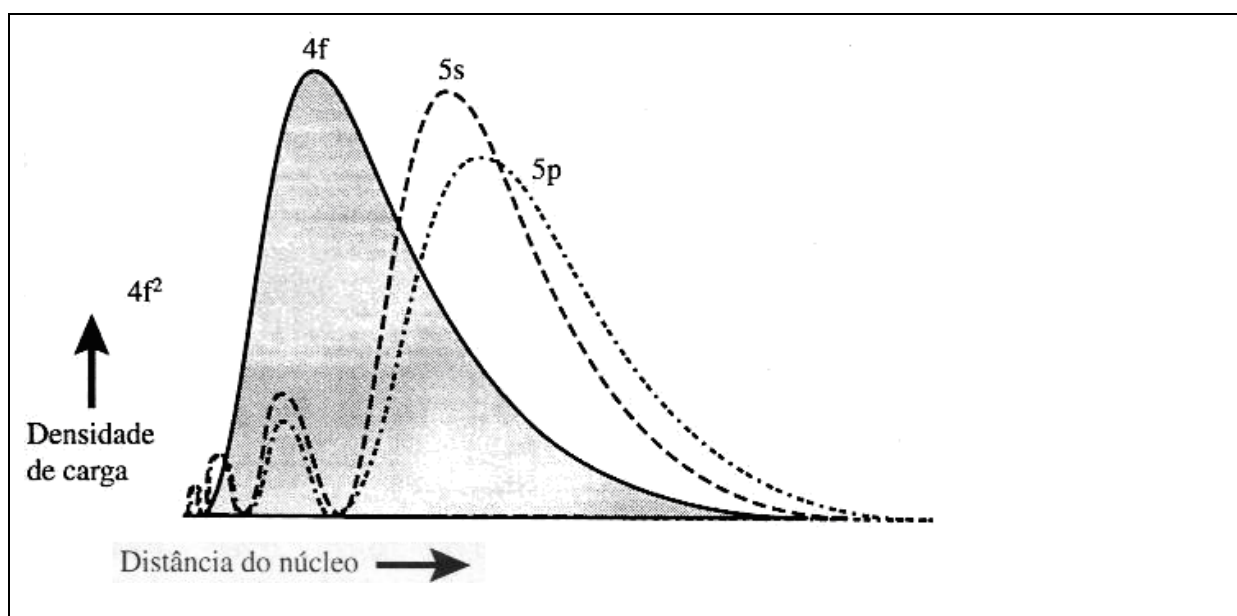
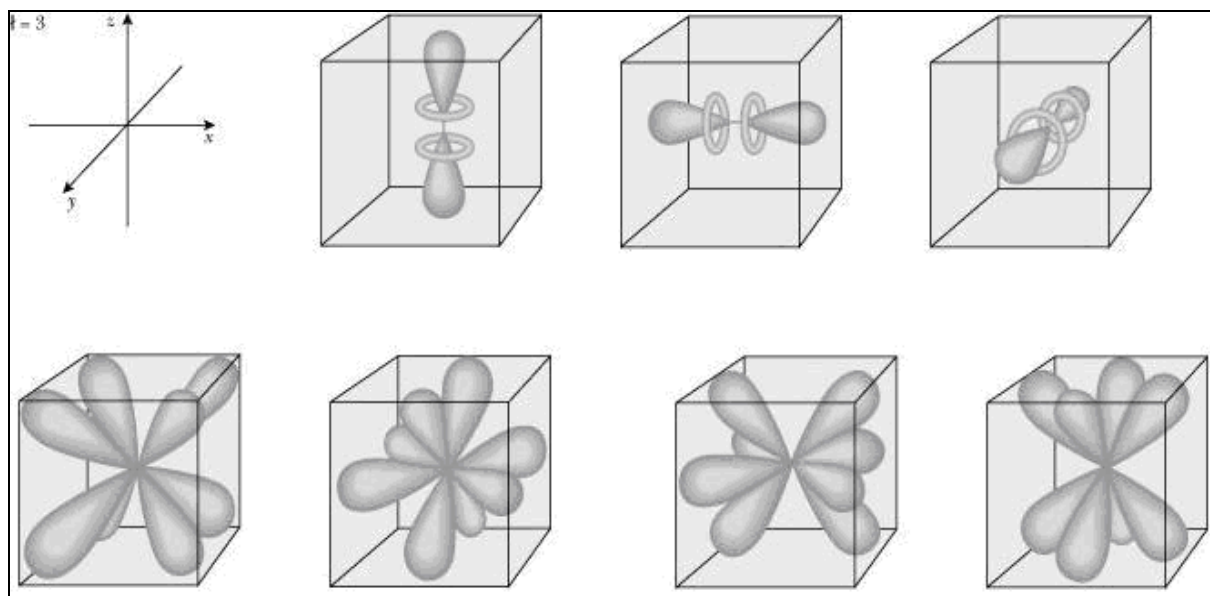


Figura 2.2 - Densidade eletrônica em função da distância ao núcleo para os orbitais  $4f$ ,  $5s$  e  $5p$  [5].

A Figura 2.3 mostra o conjunto de orbitais “f” para os elementos da série lantanídica [7].



**Figura 2.3 - Conjunto de Orbitais “f” para os elementos da série lantanídica.**

Os elementos da série lantanídica apresentam como principais características:

- A predominância do estado de oxidação +3 para todos os elementos da série;
- A predominância de números de coordenação superiores a 6 (normalmente 8-9) em seus compostos;
- Coordenação polidrica, em grande parte determinada pela estereoquímica, em vez do campo cristalino, devido à sua ligação não direcional;
- A tendência decrescente do número de coordenação em toda a série com a diminuição do raio iônico;
- Pequeno efeito do campo cristalino;
- Os espectros eletrônicos dos seus elementos apresentam bandas extremamente finas e de comprimento de onda pequenos.

## 2.1 – Referências Bibliográficas

- 1- HUHEEY, J.E., **Química Inorgânica: princípios de estrutura y reatividade**, 2ª Edição, Harper & Row Latinoamericana, México, Maxper & Row Latino-americana, 1981; p. 731-741.
- 2- LEE, J.D., **Química: um novo texto conciso**, 3ª Edição, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1980, p. 395-400.
- 3- MOOLER, T.; **The Chemistry of the Lanthanides**, 3ª Edição, Pergamon Press, N. Y., 1975, p. 234.
- 4- GREENWOOD, N.M.; EARNSSHAW, A; **Chemistry of the Elements**, Pergamon Press, Great Britain, 1984, p. 285.
- 5- COTTON, S.; **Lanthanides and Actinides**, 2ª Edição, Macmillan Education, Hong Kong; 1991, p. 2 e 3, 10, 51 a 54.
- 6- JONES, C. J.; **A química dos elementos dos blocos d e f**, 2ª edição, Bookman; Porto Alegre, 2002, p. 141 e 142.
- 7- Disponível em:  
<<http://br.geocities.com/paradoxosdafisica/mecanicaquantica.htm>>; acessado em 24 de setembro de 2008.

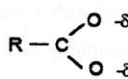
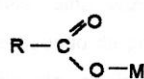
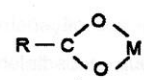
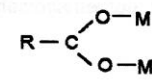
### 3 - Considerações Gerais sobre o Ânion Cloroacetato

O ânion cloroacetato é um carboxilato derivado do ácido cloroacético. Em seus compostos o carbono está ligado a dois átomos de oxigênio. Na grande maioria dos complexos a capacidade doadora do grupo carboxilato é pequena, pois a polarizabilidade do átomo de oxigênio é baixa, ou seja, uma base dura, segundo a classificação de Pearson [1]. Como consequência estas ligações são raramente encontrada em conjunto com metais de baixo estado de oxidação [2].

Complexos de ácidos monocarboxílicos ocupam uma posição central na química de coordenação.

O ânion cloroacetato é um carboxilato que pode formar com íons metálicos, no estado sólido, quatro tipos de estruturas, sendo uma iônica e três coordenadas com o oxigênio: monodentada, bidentada e ponte, conforme apresenta a Tabela 3.1 [2].

**Tabela 3.1- Modos de Coordenação dos íons carboxilatos.**

MODO DE LIGAÇÃO	ESTRUTURA
IÔNICO	
MONODENTADO	
BIDENTADO	
PONTE	

Observa-se um aumento na estabilidade de complexos metálicos formados quando o grupo  $\text{RCOO}^-$  é derivado de um ácido carboxílico que contenha um número de átomos de carbono menor que quatro [2] e, em muitos casos a espectroscopia vibracional é utilizada para sugerir o tipo de estrutura que resulta da interação com o centro metálico.

Correlacionando as frequências de estiramento simétrico e assimétrico carbono-oxigênio à natureza da coordenação carboxilato, no qual os valores  $\Delta = (\nu_{\text{ass}}\text{COO}^- - \nu_{\text{s}}\text{COO}^-)$  e os deslocamentos das frequências de estiramento  $\text{COO}^-$  (em relação aos carboxilatos iônicos), que foram estudados em compostos caracterizados cristalograficamente, por Deacom e Phillips [3] e Manhas e Trinkha [4], podemos prever os tipos de estruturas da Tabela 3.1. Variações de estrutura cristalina, podem ocorrer, quando as amostras estudadas são preparadas em pastilhas, causadas por interações com matriz de haletos alcalinos, como brometo de potássio, e por pressão, levando a uma interpretação errônea dos modos de coordenação dos ânions carboxilatos [5]. Assim, sem dados detalhados da estrutura, que podem ser obtidos através de estudos espectroscópicos de difração de raios-X em monocristais, fica difícil correlacionar os valores de  $\Delta$  e de deslocamentos de frequências com parâmetros estruturais.

As frequências das bandas do infravermelho próximos,  $1600\text{cm}^{-1}$ , é normalmente atribuída ao estiramento assimétrico  $\text{COO}^-$ , o que é aumentado com o efeito indutivo da retirada de elétrons promovidos pelo grupo R. Os espectros ativos no Raman e infravermelho com frequência próximo a  $1400\text{cm}^{-1}$ , são geralmente atribuídos ao estiramento simétrico  $\text{COO}^-$ , pelo contrário, visivelmente afetado por efeitos eletrônicos, que diminui significativamente com o aumento de R.

Para o ânion cloroacetato,  $\text{H}_2\text{ClCCOO}^-$ , considerando o eixo de rotação livre em torno da ligação C-C, a simetria pode se aproximar a  $C_{2v}$  se ambos os oxigênios forem equivalentes ou a  $C_s$  em caso contrário, onde são previstos quinze modos vibracionais ativos no Raman e infravermelho para esse íon [6,7].

Algumas conclusões podem ser obtidas sobre o modo de coordenação dos ânions cloroacetatos através da análise dos modos de estiramento do grupo carboxila. Para o ânion,  $\text{H}_2\text{ClCCOO}^-$ , livre e bidentado essas frequências de estiramento são  $\nu_{\text{ass}}\text{COO}^-$  e  $\nu_s\text{COO}^-$  e para a coordenação monodentada são  $\nu\text{C=O}$  e  $\nu\text{C-O}$ . A natureza e força de ligação metal-ligante podem ser geralmente estimados a partir da magnitude de  $\Delta = \nu_{\text{ass}}\text{COO}^- - \nu_s\text{COO}^-$  ou  $\Delta = \nu\text{C=O} - \nu\text{C-O}$ , a qual é maior para uma coordenação monodentada, lembrando ainda que esses modos vibracionais dos grupos cloroacetatos coordenados sejam dependentes da natureza e estado de oxidação do átomo central e de outros grupos ligados ao centro metálico [4, 5, 7-11].

Para os haloacetatos metálicos com halogênios na posição  $\alpha$ , tem sido observado que um deslocamento positivo do  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$  em relação ao sal de sódio é indicativo de grupos coordenados em ponte e deslocamentos negativos à coordenação bidentada [4, 12, 13].

Os deslocamentos das bandas observados nos espectros de absorção na região de infravermelho atribuídos à frequências de estiramento simétrica e assimétrica  $\text{COO}^-$  não podem ser atribuídas ao decréscimo na simetria do íon na molécula do composto, uma vez que o íon  $\text{H}_2\text{ClCCOO}^-$ , tem uma baixa simetria ( $C_s$ ), e todas as suas vibrações são permitidas no espectro infravermelho. Os desdobramentos das bandas no espectro infravermelho, o qual é característico de compostos cristalinos, pode ser devido a não equivalência estrutural envolvendo a

---

química dos grupos  $\text{H}_2\text{ClCCOO}^-$ , tanto na situação dos sais como naquela onde há coordenação com ligantes [9, 10, 14-18].

### 3.1 – Referências Bibliográficas

- 1- HUHEEY, J.E., **Química Inorgânica: princípios de estrutura y reatividade**, 2ª Edição, Harper & Row Latinoamericana, México, Maxper & Row Latino-americana; 1981, p. 731-741.
- 2- OLDHAM, C., **Compreesive Coord. Chem.**, 2, 1987, p. 435.
- 3- DEACOM, G. B., PHILLIPS, R. J., **Coord. Chem. Rev.**, 33, 1980, p. 227.
- 4- MANHAS, B.S., TRINKHA, A. K., **Indian Chem. Soc.**, 59, 315, 1982.
- 5- SPINNER, E., **J. Chem. Soc.** 4217, 1964.
- 6- GARNER, C. D.; HUGHES, B.; **Adv. Inorg. Chem. Radiochem.**, 17, 1975, p.1.
- 7- ALCOCK, N. W.; TRACY, V. M.; **J. Chem. Dalton Trans.**, 21, 1976, p. 2243.
- 8- KRISHNAMURTHY, S. S.; SOUNDARARAJAN, S.; **J. Less-Common Metals**; 16, 1968, p. 1.
- 9- WARRIER, A. V. R.; NARAYANAN, P. S.; **Spectrochim. Acta**, 23(A), 1967, p.1061.
- 10- WARRIER, A. V. R.; KRISHNAN, R. S.; **Spectrochim. Acta**, 27(A), 1971, p. 1243.
- 11- GRIGOR'EV, A. I.; MAKSIMOV, V. N.; **Russ. J. Inorg. Chem.**; 9, 1964, p. 580.
- 12- NAKAMOTO, K.; **Infrarer Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, Wiley., N.Y., 1978, p. 345.
- 13- PATEL, K. S.; FANIRAN, J. A.; EARNSHAW, A. J; **J. Inor. Nucl. Chem.**, 38, 1976, p. 352.
- 14- GINGH, M.; MISRA, S. N.; VERMA, R. D.; **Inor. Nucl. Chem.**; 40, 1978, p. 1939.
- 15- IMAI, T.; SHIMOI, M. ; OUCHI, A.; **Bull. Chem. Soc. Japan** , 60, 1987, p.159 .
- 16- SUGITA, Y., OUCHI, A.; **Bull. Chem. Soc. Japan**, 60, 1 1987, p. 71.
- 17- BAGNALL, K. W. ; LOPEZ, O. V.; **Chem. Dalton Trans.**; 12, 1976, p. 1109.

18- CAZELLATO, U.; VIGATO, P. A.; **Coor. Chem. Rev.**, 26, 1978, p. 113.

#### 4- Considerações Gerais sobre Amidas Cíclicas

Amidas são caracterizadas como bases de Lewis frente aos ácidos, como por exemplos os íons metálicos. A literatura registra uma série extensa de complexos metálicos envolvendo os metais representativos e os de transição, principalmente os da 1ª e 2ª série com amidas de cadeia aberta, mono e dissubstituídas. Em relação as amidas cíclicas, chamadas de lactamas, se observa que as mais estudadas são aquelas cujos anéis são menores ou maiores a sete membros [1].

As amidas cíclicas primárias apresentam a capacidade de formar cadeias através das ligações de hidrogênio ocasionando um aumento no ponto de fusão em relação as amidas cíclicas N-substituídas. Assim, a 1-aza-2-cicloheptanona ou  $\epsilon$ -caprolactama (CaL), 2-piperidinona ou  $\delta$ -valerolactama (VaL), 2-azaciclopentanona ou  $\gamma$ -butirolactama (BuL) são sólidas à temperatura ambiente, enquanto que a N-metil- $\epsilon$ -caprolactama (NCaL), N-metil- $\delta$ -valerolactama (NVaL) e a N-metil- $\gamma$ -butirolactama (NBuL) são líquidas nas mesmas nas mesmas condições.

Em geral, nos compostos de coordenação observa-se que o oxigênio da amida é o principal ponto de ligação [1] e que o oxigênio da carbonila amídica apresenta propriedades doadoras mais intensas do que as da propanona [2]. Tal comportamento foi atribuído à deslocalização do par de elétrons não ligados do par de elétrons não ligados do nitrogênio para um orbital molecular  $\pi$ , envolvendo O, C e N [1].

A Figura 4.1, mostra a estrutura do grupo amídico através dos híbridos de ressonância para o ligante 2-piperidinona.

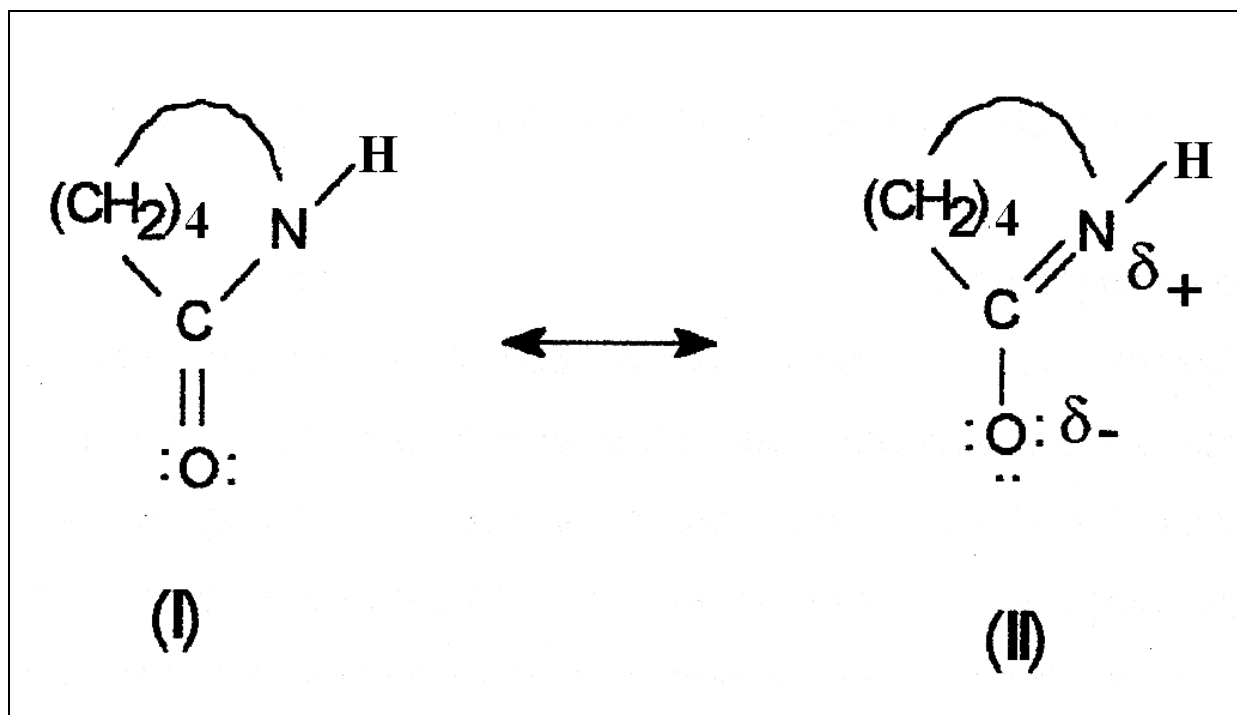


Figura 4.1 – Híbridos de ressonância para o Ligante 2-piperidinona.

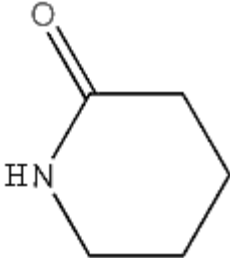
O grupo funcional carbonila é formado por uma ligação sigma e uma ligação pi. A ligação pi carbonílica é sempre fortemente polarizada, com densidade de carga acentuada na extremidade em que se situa o oxigênio, cuja eletronegatividade é consideravelmente maior do que a do carbono. O par de elétrons deslocalizado do nitrogênio, ocupando um orbital molecular pi, intensifica a polarização no átomo de oxigênio, possibilitando uma interação eficiente com centros metálicos deficientes de elétrons. Quando radicais orgânicos (alquila e arila), substituem o átomo de hidrogênio na ligação com o nitrogênio, constata-se um aumento na capacidade doadora dessas bases de Lewis, favorecendo a coordenação através do átomo de oxigênio a centros metálicos deficientes de elétrons.

Os íons metálicos capazes de formar compostos de adição com ligantes fortemente polarizados devem preferir a coordenação através do átomo de oxigênio da estrutura (II), que apresenta maior contribuição nesse tipo de ligação como ocorre no caso dos lantanídeos tripositivos e outros íons receptores fortes de pares de elétrons. Em situações no qual os efeitos da intensa polarização não são observados a coordenação ocorre através do átomo de nitrogênio representado pela estrutura (I) [1].

A coordenação das amidas cíclicas pelo átomo de oxigênio do grupo amídico em complexos metálicos é detectada por deslocamentos característicos das várias bandas do ligante os espectros de absorção na região do infravermelho, evidenciando uma intensificação polar da ligação carbono-oxigênio, que corresponde a uma diminuição do caráter de dupla ligação do grupo carbonila. Essa diminuição provoca o aumento do valor numérico da frequência de vibração do estiramento ( $\nu_{CN}$ ), correspondente a ligação carbono-nitrogênio, situação essa representada na estrutura (II) [3,4].

A Tabela 4.1, apresenta algumas propriedades da 2-piperidinona, ligante utilizado neste trabalho.

**Tabela 4.1 – Algumas propriedades da 2-piperidinona.**

Fórmula Molecular	$C_5H_9NO$
Fórmula estrutural	
Massa Molecular	99,13u
Intervalo de Fusão (°C)	35 – 39
Intervalo de Ebulição (°C)	256 – 262
Estado Físico à 25°C	Sólido

A Tabela 4.2, apresenta referências bibliográficas dos compostos lantanídicos contendo lactamas como ligantes e o cloroacetato como ânion coordenante, encontrados na literatura.

**Tabela 4.2- Revisão Bibliográfica – Compostos lantanídicos contendo lactamas e íons cloroacetatos.**

<b>Compostos</b>	<b>Trabalhos</b>	<b>Referência</b>
$\text{Ln}(\text{Cl}_2\text{HCCOO})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$ (Ln = $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Pr}^{3+}$ e $\text{Nd}^{3+}$ ).	Decomposição Térmica dos Dicloroacetatos de Lantanídeos (III) com a 2-Pirrolidina	5
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (Ln = Lantanídeos) $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Síntese, caracterização e estudos por difração de raios-X de complexos com perclorato de lantanídeos (III) e lactamas (2-piperidina, $\epsilon$ - caprolactama e 2-azaciclotridecanona).	6
$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd).	Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos sais de perclorato de lantanídeos (III) com a N - Metil- $\epsilon$ -caprolactama.	7
$\text{Ln}(\text{H}_2\text{ClCCOO})_3 \cdot 1,5\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ e $\text{Ln}(\text{H}_2\text{ClCCOO})_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$ (Ln=La, Pr, Nd, SM e Eu).	Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos sais dos cloroacetatos de lantanídeos (III) com os ligantes $\epsilon$ – caprolactama e N – Metil- $\epsilon$ – caprolactama.	8

#### 4.1 – Referências Bibliográficas

- 1 – MADAN, S. K.; **Coord. Chemistry of Cyclic Amides**, Coordination Chemistry; Rev., Plenum Press, N. Y., 1969, p. 139.
- 2 – ZACKRISSON, M.; **Acta. Chem. Scand.**, 15, 1961, p. 1784.
- 3 – RAO, C. N. ; **Chemical Applications of Infrared Spectroscopy** , Academic Press ; N. Y.; 1963, p. 435.
- 4 – NAKAMOTO, K.; **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, Wiley, N. Y., 1978, p. 234.
- 5 - OLIVEIRA, R.C.S.; RODRIGUES, R.R.P.; SILVA, E.M.; MORIGAKI, M.K.; MELO, C.V.P.; **Decomposição Térmica dos Dicloroacetatos de Lantanídeos (III) com a 2-Pirrolidinona**; Anais da Associação Brasileira de Química; 34 (1), 2007, p. 45.
- 6- CARDOSO, M. C. C.; **Síntese, caracterização, e estudos por difração de raio-X de complexos com perclorato de lantanídeos (III) e lactamas**, Tese de Doutorado, UFSC, São Paulo, 2005, p.7.
- 7- BORGES, A.S; SILVA, E.M.; MORIGAKI, M. K.; MELO, C. V. P.; **Síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos sais de perclorato de lantanídeos (III) com a n-metil-  $\epsilon$  -caprolactama**; Anais da Associação Brasileira de Química, 36 , 2008, p. 63.
- 8- SILVA, E. M.; **Compostos de adição dos cloroacetatos de lantanídeos (III) tendo como ligantes a  $\epsilon$ -caprolactama e a N-metil- $\epsilon$ -caprolactama**, Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 1995, p. 7.

## 5. Parte Experimental

A parte experimental foi desenvolvida em duas etapas:

- Síntese dos carbonatos básicos de lantanídeos (III) hidratados, dos sais cloroacetatos de lantanídeos hidratados e dos compostos de adição com o ligante 2-piperidinona, conforme a Figura 5.1, que indica o fluxograma das etapas da síntese.

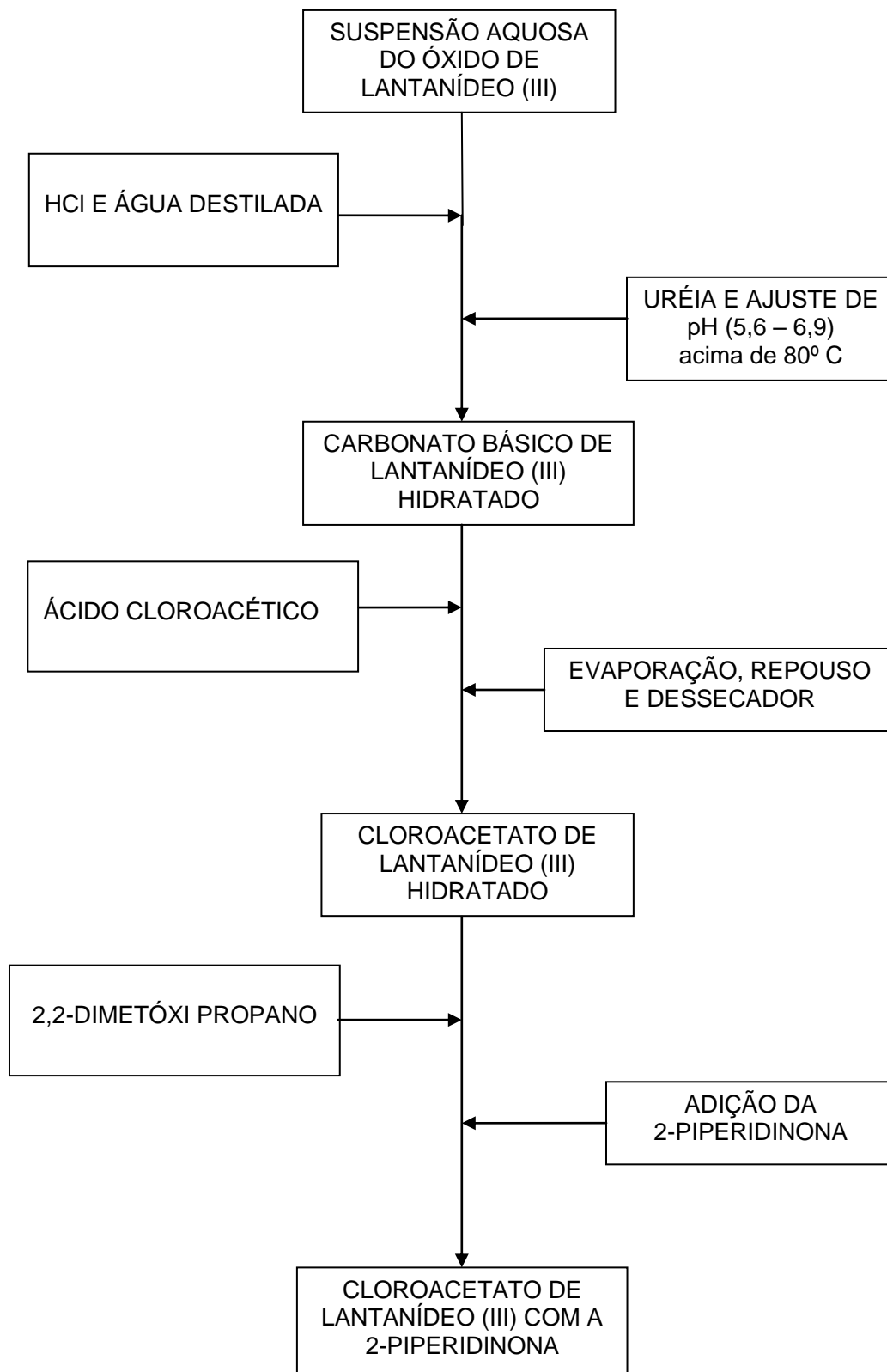
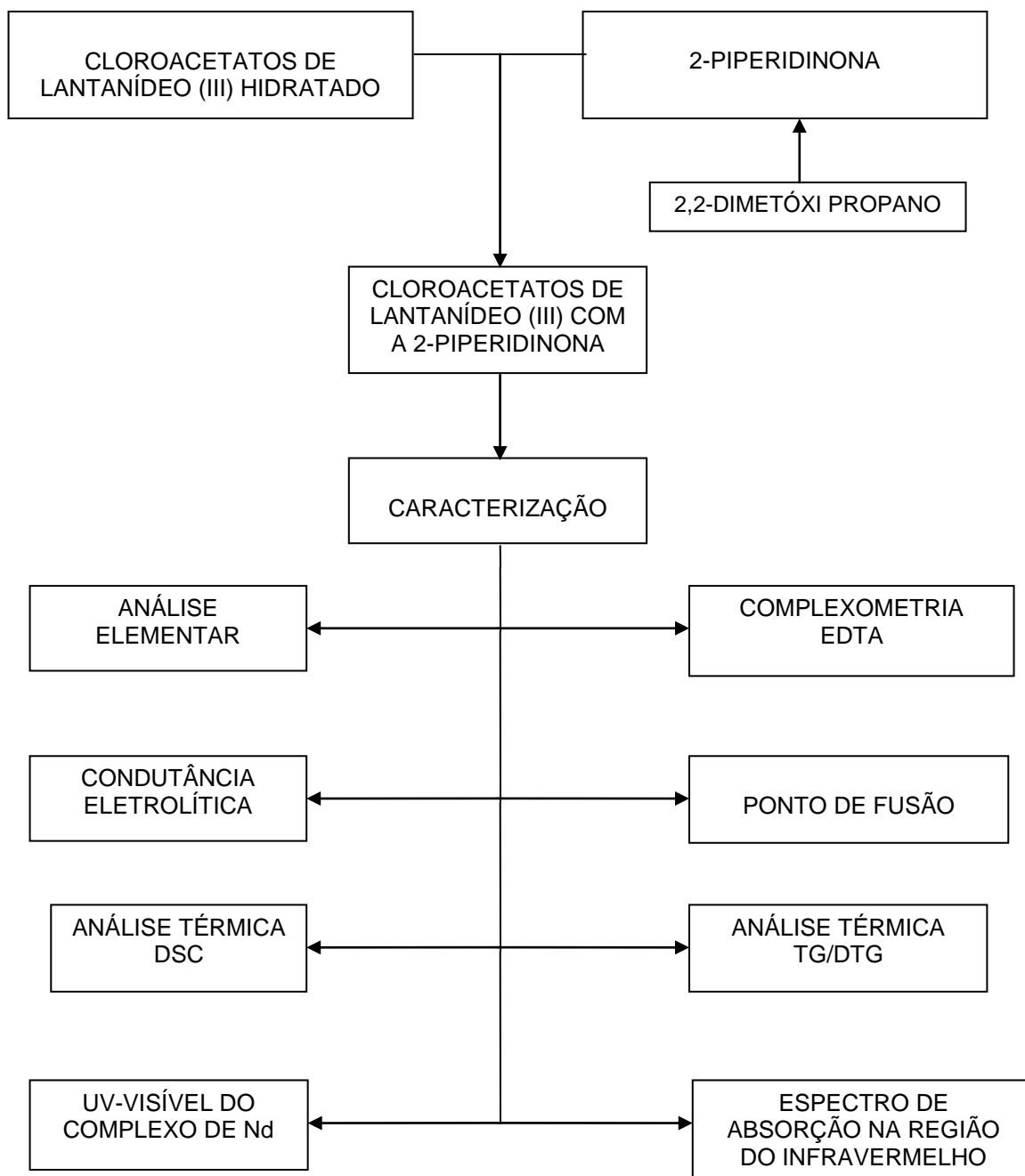


Figura 5.1 – Fluxograma representando as etapas de síntese do complexo.

- Caracterização dos compostos de adição utilizando várias técnicas instrumentais.

A Figura 5.2, mostra o fluxograma das etapas envolvidas na síntese e caracterização dos compostos de adição.



**Figura 5.2 – Fluxograma das Etapas Envolvendo a Síntese e a Caracterização dos Complexos.**

### 5.1 - Solventes e Reagentes

Os reagentes utilizados para a síntese, para o teste de solubilidade e para a complexometria, com respectivas procedências, são apresentados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1 – Reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos lantanídicos.**

<b>Substâncias</b>	<b>Procedência</b>
Óxidos de lantanídeos (III)	Sigma
Ácido cloroacético	Aldrich
Ácido Clorídrico	Merck
Uréia	Cromoline
Acetonitrila	Merck
Nitrometano	Merck
Metanol	Merck
Etanol	Merck
Dimetilformamida	Merck
Clorofórmio	Merck
Tetracloroeto de carbono	Merck
Piridina	Merck
Etilenodiaminatetraacético (EDTA)	Nuclear
Ácido acético	Cinética
Acetato de sódio	Cinética
Alaranjado de ortoxilenol	Aldrich
2,2-dimetóxi propano	Sigma
2-piperidinona	Aldrich
Cloreto de cálcio anidro	Vetec

## 5.2 - Sínteses

### 5.2.1 - Preparação dos Carbonatos Básicos de Lantanídeos (III) Hidratados [1]

Os carbonatos básicos de lantanídeos hidratados foram preparados a partir da reação dos óxidos lantanídicos, de composições:  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu e Gd) com o ácido clorídrico.

Na síntese do carbonato básico de lantânio (III) hidratado e do carbonato básico de cério hidratado, foram utilizados como reagentes de partida, os seus respectivos cloretos.

A uma suspensão aquosa, mantida sob aquecimento e agitação constante, contendo aproximadamente 10,0 g do respectivo óxido lantanídico, foi adicionado ácido clorídrico concentrado, gota a gota, controlando o pH entre 3 e 4, até a dissolução completa do óxido.

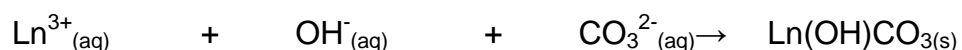
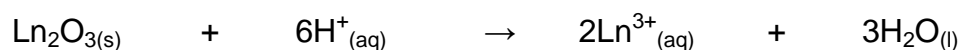
A solução foi então diluída com água destilada a 800mL e aquecida até a ebulição, no qual foi adicionada lentamente uréia, controlando o pH até próximo a 7.

Os carbonatos básicos obtidos foram filtrados, em seguida foram lavados com água destilada até eliminação completa dos íons cloretos e foram secados ao ar [1].

Na síntese do carbonato básico de lantânio hidratado e carbonato básico de cério hidratado, os respectivos cloretos foram previamente solubilizados em água destilada, procedendo-se então da mesma forma descrita acima.

Foram feitos testes qualitativos com hidróxido de amônio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  durante a precipitação do carbonato básico e posteriormente testes qualitativos com nitrato de prata  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  nas águas de lavagens dos precipitados.

A reação química que representa a abertura do óxido lantanídico pode ser representada por:



### 5.2.2 - Preparação dos Cloroacetatos de Lantanídeos (III) Hidratados

A uma suspensão aquosa, mantida sob agitação constante, de carbonato básico de lantanídeo hidratado, foi adicionada lentamente uma solução aquosa a 50% de ácido cloroacético, até quase dissolução completa do carbonato. O sistema foi deixado em repouso por algumas horas e o excesso de carbonato foi removido através de filtração simples. O filtrado foi levado a evaporação lenta, em banho maria, e o sólido foi armazenado em dessecador contendo pentóxido de fósforo.

### 5.2.3 - Preparação dos Compostos de Adição com o ligante 2-piperidinona.

Mantendo-se a relação molar 1:2 (sal-ligante), uma solução mantida sob agitação e à temperatura ambiente contendo álcool etílico e 2,2-dimetóxi propano (1:1) e o respectivo sal lantanídico, foi adicionado o ligante 2-piperidinona solubilizado em 2,2-dimetóxi propano. O precipitado obtido foi separado por filtração à pressão reduzida, lavado com 2,2-dimetóxi propano e foi secado em dessecador contendo pentóxido de fósforo [2].

### **5.3 - Caracterização dos Compostos de Adição**

#### **5.3.1 - Análise Quantitativa dos Íons Lantanídeos (III)**

A análise quantitativa dos íons lantanídeos (III) foi feita através de titulação complexométrica com EDTA. Para a titulação foi utilizado o tampão ácido acético/acetato de sódio (pH = 5,8), piridina e o indicador alaranjado de orto-xilenol [2-4]. Foram dissolvidos aproximadamente 30mg do respectivo complexo lantanídico em 10mL de água destilada. A seguir foi adicionado 3mL do tampão ácido acético/acetato de sódio de pH = 5,8, uma gota de piridina e três gotas do indicador. O sistema ficou sob agitação por três minutos e foi titulada com uma solução de EDTA 0,010mol.L<sup>-1</sup> até a viragem do indicador [3, 4].

#### **5.3.2 - Testes de Solubilidade**

Foram feitos testes qualitativos, à temperatura ambiente, da solubilidade dos complexos com os solventes: água, acetonitrila, nitrometano, metanol, dimetilformamida, etanol, clorofórmio, tetracloreto de carbono, acetona e dimetilssulfóxido.

### **5.3.3 - Análise Quantitativa de Carbono, Hidrogênio e Oxigênio**

Os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio, dos compostos de adição foram quantificados mediante a utilização do microanalisador modelo FLASH112 do fabricante Thermo Electron, no LABPETRO da Universidade Federal do Espírito Santo.

### **5.3.4 - Medidas de Condutância Eletrolítica**

As medidas de condutância eletrolítica foram realizadas em um condutivímetro modelo HI 8033 da HANNA. A temperatura de análise foi mantida em 25°C durante a medida da condutividade de cada solução dos complexos.

Foram preparadas 25mL de soluções  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dos compostos de adição com o solvente dimetilformamida. As soluções foram transferidas para o ambiente da cela de medida.

### **5.3.5 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos, ligante e sais hidratados, foram registrados através do espectrofotômetro modelo FTLA2000-102 da BOMEM, na região de  $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ , em pastilhas de KBr.

### **5.3.6 - Espectros de Absorção na Região do Visível**

O espectro de absorção na região do visível para o complexo de neodímio foi obtido na faixa de comprimento de onda de 560 a 610nm, através do espectrofotômetro Varian Cary 1E(100), a partir de uma solução  $0,01\text{mol.L}^{-1}$  do respectivo complexo em dimetilformamida.

### **5.3.7 - Medidas do Intervalo do Ponto de Fusão**

Os intervalos do ponto fusão, para os complexos sintetizados, foram obtidos através do aparelho modelo Q-340M da QUIMIS.

### **5.3.8 - Termogravimetria (TG)**

As curvas TG/DTG foram registradas em uma termobalança modelo SDTQ da TA Instruments, aquecendo-se a amostra em cadinho de alumina, numa faixa de temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $900^{\circ}\text{C}$ . Utilizou-se razão de aquecimento  $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ , sob atmosfera inerte de nitrogênio, com vazão de gás da ordem de  $100\text{mL/min}$ .

### 5.3.9 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas através do aparelho para DSC, modelo MDSCQ200 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas em cadinhos de alumínio. Utilizou-se uma razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , a uma temperatura limite de  $550^{\circ}\text{C}$ , sendo utilizado como gás de arraste o nitrogênio, a uma vazão de  $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 5.4 – Referências Bibliográficas

- 1 - D'ASSUMPÇÃO, L. M.; **Carbonatos Básicos de Lantanídeos e Ítrio**, Tese de Doutorado, I. Q. USP; 1976.
- 2 - LYLE, S. J. & RAHAMAN, M. M.; **Talanta**, 10, 1963, p. 1177.
- 3 - IONASHIRO, M.; **Ecl. Química**, 8, 1983, p. 29.
- 4 - OSÓRIO, V. K. L. & FEITOSA, M. L.; **Anais do IV Simpósio da ACIESP**; 1, (1983), p.277.

## 6 - Resultados e Discussão

### 6.1 - Aspectos Gerais Sobre os Compostos de Adição

Os cloroacetatos de lantanídeos (III) com a 2-piperidinona são sólidos cristalinos à temperatura ambiente e são ligeiramente higroscópicos, exibindo cores mais intensas que os respectivos sais hidratados. Os compostos de adição preparados foram mantidos no dessecador, contendo cloreto de cálcio à pressão reduzida.

Os testes qualitativos de solubilidade mostraram que os compostos de adição preparados são aparentemente solúveis em água e dimetilformamida e pouco solúveis nos solventes nitrometano, acetonitrila e metanol.

### 6.2 - Dados Analíticos e Estequiométricos

A estequiometria destes compostos foi sugerida, tomando-se como base os teores de lantanídeos obtidos por análises complexométricas com o ácido etilenodiaminotetracético, EDTA [1], e os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio por procedimentos micro analíticos. Os resultados obtidos permitiram sugerir a fórmula geral  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{ClCCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ , (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd) para os compostos estudados. A Tabela 6.1, apresenta os dados analíticos para os compostos preparados de fórmula geral  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{ClCCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd).

**Tabela 6.1 – Dados Analíticos para os Compostos de Fórmula Geral** **$\text{Ln}(\text{H}_2\text{CCICOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd).**

Complexos	%Ln		%C		%H		%N	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
$\text{La}(\text{H}_2\text{CCICOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	26,80	27,28	25,46	24,49	2,89	2,77	2,70	2,59
$\text{Ce}(\text{H}_2\text{CCICOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	26,97	26,43	25,40	23,31	2,89	2,71	2,69	2,59
$\text{Pr}(\text{H}_2\text{CCICOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	27,07	26,35	25,35	24,44	2,88	2,72	2,69	2,60
$\text{Nd}(\text{H}_2\text{CCICOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	27,52	27,85	25,19	23,42	2,79	2,54	2,61	2,48
$\text{Sm}(\text{H}_2\text{CCICOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	28,37	27,80	24,90	24,01	2,83	2,65	2,64	2,60
$\text{Eu}(\text{H}_2\text{CCICOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	28,58	28,74	24,83	22,25	2,82	2,64	2,63	2,11
$\text{Gd}(\text{H}_2\text{CCICOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	29,30	28,80	24,58	22,39	2,79	2,46	2,61	2,43

### 6.3 - Medidas de Condutância Eletrolítica

Estas medidas têm como objetivo investigar o comportamento eletrolítico dos compostos, ou seja, verificar a estabilidade do complexo em um determinado solvente, [2].

As medidas de condutância são utilizadas na química dos complexos metálicos foram de suma importância no desenvolvimento da química de coordenação de Werner [3]. Este pesquisador e Miolati [4] usaram os dados de condutância molar em solução aquosa, tendo como objetivo desvendar a estrutura de alguns complexos de cobalto.

À medida que evoluíram os estudos em química de coordenação, intensificou-se a utilização da condutância eletrolítica. Notou-se que o emprego da água como solvente foi muitas vezes indesejável, devido a problemas de hidrólise e dificuldades de solubilização de alguns compostos. Por estes motivos, apesar de sua alta constante dielétrica e baixa condutividade específica, tem sido substituída, ao longo dos tempos por solventes orgânicos.

A diversidade dos solventes empregados conduziu a mudanças específicas nas condições experimentais e nos tipos de complexos estudados, o que tem gerado contradições em relação à escolha do solvente, a qual constitui uma etapa fundamental para o próprio êxito e confiabilidade das medidas condutométricas. O solvente deve, para isso, apresentar alguns critérios, tais como:

- alta constante dielétrica;
- baixa viscosidade;
- baixa capacidade doadora de elétrons ao íon metálico;
- baixo valor de condutividade específica;
- fácil purificação.

Na realidade, não existe um solvente que atenda a todos os requisitos acima citados, sendo assim escolhe-se um solvente que tenha baixa capacidade doadora de elétrons, alta constante dielétrica e principalmente que seja capaz de solubilizar o complexo à temperatura ambiente.

Geary [2] estudou a condutividade de vários solventes para a caracterização dos compostos de coordenação, descreveu os intervalos de valores para vários tipos de eletrólitos em uma série de solventes orgânicos no qual se inclui a dimetilformamida, utilizada neste trabalho, conforme a Tabela 6.2.

**Tabela 6.2 – Principais Propriedades de Solventes não Aquosos Usados em Medidas de Condutividade e suas Vantagens.**

Solventes	Constante Dielétrica	Viscosidade ( $\text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Condutividade Específica (Siemens)	Vantagens
Nitrometano	35,2	0,595	$6,6 \times 10^{-7}$	- Alta constante dielétrica - Baixa viscosidade - Baixa condutividade específica - Baixo poder coordenante - Facilidade de purificação
Acetonitrila	36,2	0,325	$5,9 \times 10^{-8}$	- Alta constante dielétrica - Baixa viscosidade
Nitrobenzeno	34,8	1,634	$9,1 \times 10^{-7}$	- Alta constante dielétrica - Baixo poder coordenante
Metanol	32,6	0,545	$1,5 \times 10^{-9}$	- Alta constante dielétrica - Baixa viscosidade
Etanol	24,3	1,078	$1,4 \times 10^{-9}$	- Baixa condutividade específica - Facilidade de purificação
Acetona	20,7	0,295	$5,8 \times 10^{-8}$	- Baixa viscosidade - Facilidade de purificação
Dimetilformamida	36,7	0,796	$0,6 \sim 2,0 \times 10^{-7}$	- Alta constante dielétrica - Baixa viscosidade
Dimetilsulfóxido	46,6	1,960	$3,0 \times 10^{-8}$	- Alta constante dielétrica
Piridina	12,3	0,829	$4,0 \times 10^{-8}$	- Baixa viscosidade

Os dados das medidas das medidas de condutância obtidos neste estudo foram comparados com aqueles estabelecidos por Geary [2]. A Tabela 6.3, apresenta os intervalos de condutância eletrolítica molar para complexos em solução de dimetilformamida.

**Tabela 6.3 – Intervalo de Condutância Molar dos Diferentes Tipos de Eletrólitos para Concentração da Ordem de  $1.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$  em Dimetilformamida.**

<b>Tipos de eletrólitos</b>	<b>Intervalo (Siemens.mol<sup>-1</sup>)</b>
Não eletrólito	Abaixo de 65
1 : 1	65-90
1 : 2	130-170
1 : 3	200-240
1 : 4	300

Os dados obtidos com as medidas de condutância eletrolítica molar para os complexos de cloroacetatos de lantanídeos (III) com a 2-piperidinona, preparados em solução de dimetilformamida, são apresentados na Tabela 6.4.

**Tabela 6.4 – Condutância Eletrolítica Molar em solução de Dimetilformamida para os Complexos de Fórmula Geral  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd).**

<b>Complexos Lantanídicos</b>	<b>Concentração <math>\times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math></b>	<b>Condutância (Siemens.<math>\text{mol}^{-1}</math>)</b>
$\text{La}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1,01	12,4
$\text{Ce}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1,01	33,7
$\text{Pr}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1,02	23,2
$\text{Nd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1,01	36,6
$\text{Sm}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1,02	17,0
$\text{Eu}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1,01	27,2
$\text{Gd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1,00	19,8

Comparando-se os dados das Tabelas 6.3 e 6.4, podemos concluir que os compostos de adição preparados comportam-se como não eletrólitos em solução de dimetilformamida, indicando que os ânions cloroacetatos estão coordenados aos íons lantanídeos. Embora a dimetilformamida não seja o solvente mais adequado, para as medidas de condutância pela possibilidade de entrar na esfera de coordenação do íon lantanídeo, a mesma foi escolhida por serem os compostos pouco solúveis nos solventes mais usuais. Esta interpretação foi reforçada pelos espectros de absorção na região do infravermelho, que apresenta a frequência de estiramento  $\nu_{\text{ass}}\text{COO}$  e  $\nu_{\text{s}}\text{COO}$  desdobradas, evidenciando a coordenação do ânion ao centro metálico lantanídico [3-10].

#### 6.4 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

A região do infravermelho (IV) do espectro eletromagnético cobre a faixa logo após o visível ( $7,8 \times 10^{-7} \text{m}$ ) até aproximadamente  $1 \times 10^{-4} \text{m}$ , mas apenas a porção média de  $2,5 \times 10^{-6} \text{m}$  a  $2,5 \times 10^{-5} \text{m}$  é usada para análise espectroscópica [14].

O espectro de absorção na região do infravermelho tem sido utilizado na química de coordenação como um instrumento muito útil para se investigar os modos de coordenação do ânion e também obter informações relacionadas à coordenação do ligante ao redor do íon lantanídeo.

É possível obter informações valiosas, ao se comparar qualitativamente as alterações nas frequências de absorção das bandas, tais como deslocamentos, alargamentos, desdobramentos, ou ainda o surgimento de novas bandas, que estão relacionadas com a coordenação do ligante e do tipo de átomo envolvido na interação lantanídeo-ligante. Com o auxílio das informações relatadas na literatura foram feitas comparações entre os espectros na região do infravermelho das bandas provenientes do ânion cloroacetato e dos ligantes livres com as bandas apresentadas nos espectros dos compostos de adição.

#### 6.4.1 - Características Vibracionais do Ânion Cloroacetato

As absorções mais intensas que se observam no espectro de absorção na região do infravermelho para o ânion cloroacetato, ocorrem nas regiões de 1650-1550 $\text{cm}^{-1}$  e 1400 $\text{cm}^{-1}$  e são devidas às frequências de estiramentos assimétrico ( $\nu_{\text{ass}}\text{COO}$ ) e simétrico ( $\nu_{\text{s}}\text{COO}$ ) respectivamente [5-8].

Nos espectros de absorção na região do infravermelho dos cloroacetatos de lantanídeos (III), observa-se que as bandas atribuídas às frequências de estiramento assimétrico e simétrico podem estar desdobradas em diversos componentes as quais não podem ser tomadas como evidências de uma provável não equivalência estrutural envolvendo o grupo  $\text{H}_2\text{ClCCOO}^-$  e o centro metálico, uma vez que estas frequências são permitidas na região dos modos de estiramento  $\nu_{\text{ass}}\text{COO}$  e  $\nu_{\text{s}}\text{COO}$ , tanto nos espectros do infravermelho e Raman devida baixa simetria ( $C_s$ ), apresentada por esse ânion [7, 9-10]. Quando ocorre a interação do ânion ao centro metálico através do átomo de oxigênio do grupo carboxilato, geralmente os desdobramentos observados na frequência de estiramento  $\nu_{\text{s}}\text{COO}$  e as absorções devidas a  $\nu_{\text{ass}}\text{COO}$  deslocadas para regiões de menores frequências, quando comparadas ao espectro vibracional do ácido cloroacético, são indicativos de grupos coordenados na forma bidentada e deslocamentos para regiões de frequências maiores são interpretadas em termos de grupos coordenados por ponte ou bidentado [11-14].

A frequência de estiramento  $\nu\text{C-Cl}$  que ocorre na faixa de 500 $\text{cm}^{-1}$  a 800 $\text{cm}^{-1}$  para os haloacetatos metálicos bidentados, geralmente apresenta-se deslocada para regiões de maior frequência devido a uma diminuição da densidade eletrônica no sistema  $\text{H}_2\text{ClCCOO}^-$  quando da interação metal-carboxilato [8-13].

A Tabela 6.5, apresenta algumas frequências observadas nos espectros dos sais de cloroacetatos de lantanídeos hidratados.

**Tabela 6.5 – Frequências de Vibrações ( $\text{cm}^{-1}$ ) Observadas nos Espectros dos Sais de Cloroacetatos de Lantanídeos Hidratados na Região do Infravermelho.**

Sal lantanídico	$\nu_{\text{ass}}\text{COO}$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}$	$\nu\text{C-Cl}$	$\nu\text{OH}$
$\text{La}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1578(s)	1400(s) - 1419(s)	793(m)	3402 (s)
$\text{Ce}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1580(s)	1394(s) - 1425(s)	793(m)	3325(m)
$\text{Pr}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1582(s)	1400(s) - 1429(s)	791(m)	3379(s)
$\text{Nd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1580(s)	1396(s) - 1431(s)	791(m)	3379(s)
$\text{Sm}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1582(s)	1400(s) - 1433(s)	791(m)	3367(s)
$\text{Eu}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1580(s)	1396(s) - 1425(s)	793(m)	3379(m)
$\text{Gd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1595(s)	1389(s) - 1411(s)	795(m)	3329(s)
$\text{H}_2\text{ClCCOOH}$	1603(s)	1416(s)	769(m)	-

#### 6.4.2 - Características Vibracionais do Ligante 2-Piperidinona

Os estudos espectroscópicos de absorção na região do infravermelho para as amidas se iniciaram com o objetivo de correlacionar os modos vibracionais do grupamento amídico com os modos vibracionais apresentados pela cadeia polipeptídica que constitui uma proteína.

As absorções mais intensas que se observam nos espectros de absorção na região do infravermelho para as amidas cíclicas primárias ocorrem na faixa de  $1700\text{ cm}^{-1}$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  para as frequências de estiramento CO ( $\nu\text{CO}$ ) e  $3300$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$  para as frequências de NH ( $\nu\text{NH}$ ) [15-18 ].

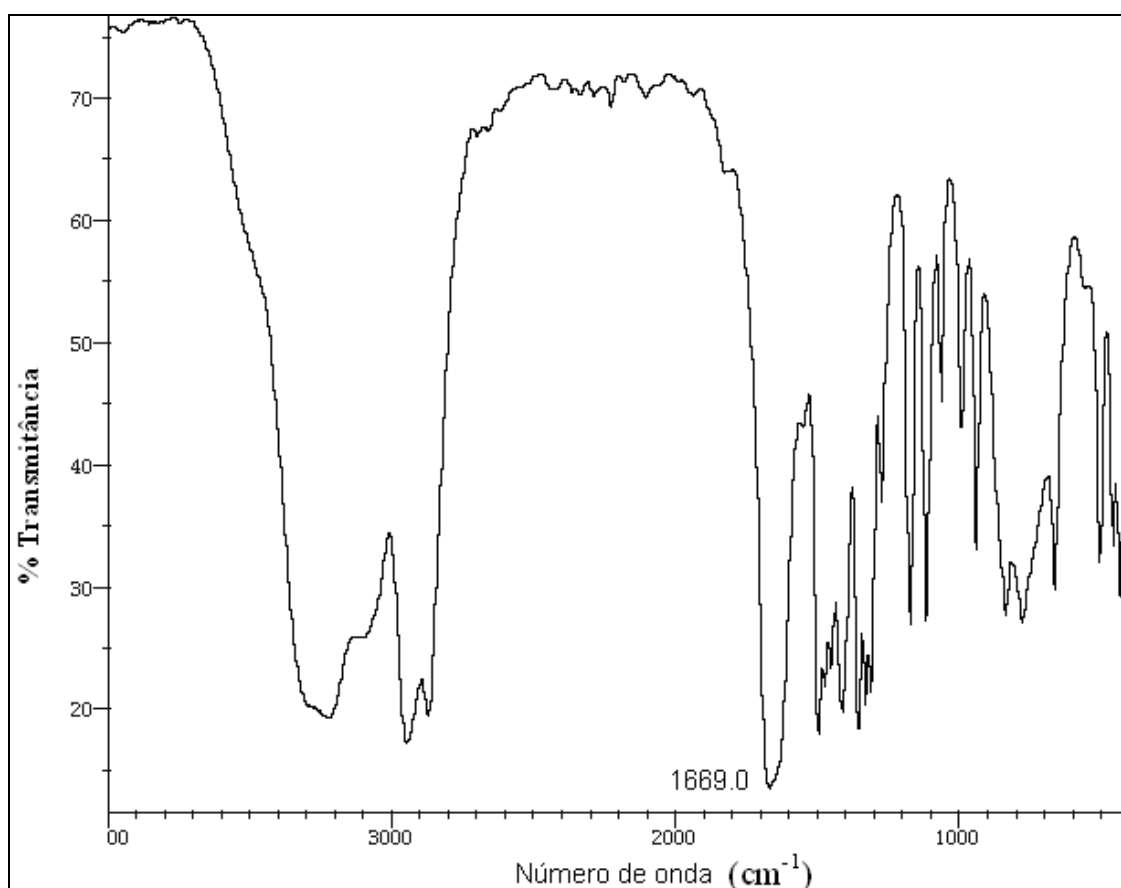
Estudos relacionados a posição no espectro vibracional da frequência de estiramento  $\nu\text{CO}$  para lactamas livres com anéis inferiores ou iguais a sete membros a  $\nu\text{CO}$  diminui para regiões de menor energia quando comparadas às lactamas de anéis superiores a sete membros, sugerindo uma maior rigidez do anel, o mesmo acontecendo para as lactamas N-substituídas [21,25].

Na coordenação destas lactamas ao íon metálico as frequências de estiramento  $\nu\text{CO}$ , em geral apresentam-se em regiões de menores frequências em relação aos ligantes livres [21-25], e o deslocamento dependerá da força de ligação metal-ligante. Isto ocorre porque a coordenação do ligante ao íon metálico resulta no escoamento da densidade eletrônica do átomo de oxigênio ao centro metálico, diminuindo a contribuição dos orbitais  $p\pi$  do oxigênio no grupamento amídico do anel. Este efeito provoca uma frequência de estiramento  $\nu\text{CO}$  que ocorre em regiões de menores frequências em relação ao ligante livre.

No espectro vibracional das lactamas livres, deslocamentos consideráveis são esperados para a frequência do estiramento  $\nu\text{NH}$ , em relação às lactamas com anéis inferiores a sete membros, os quais são atribuídos à presença de espécies associadas através de ligações de hidrogênio na forma de dímeros cíclicos ou de cadeias apresentados pelos isômeros cis-trans dessas amidas na fase sólida. Desta forma, para lactamas com anéis inferiores ou iguais a sete membros, a conformação cis é predominante enquanto que para anéis maiores a conformação trans é a que prevalece [17,26].

A banda de estiramento C=N ( $\nu_{\text{CN}}$ ), atribuída no espectro vibracional na região de  $1500\text{cm}^{-1}$  para amidas cíclicas e amidas cíclicas N-substituídas está presente apenas naquelas cujos anéis são superiores ou iguais a sete membros que adotam a conformação trans e ausente para aquelas que apresentam a conformação cis na fase sólida [15-25].

A Figura 6.1, mostra o espectro de absorção na região do infravermelho da 2-piperidinona e a Tabela 6.6, apresenta algumas freqüências observadas nos espectros de absorção desse ligante, na região do infravermelho, atribuídas neste trabalho e aos que constam na literatura.



**Figura 6.1 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho da 2-Piperidinona.**

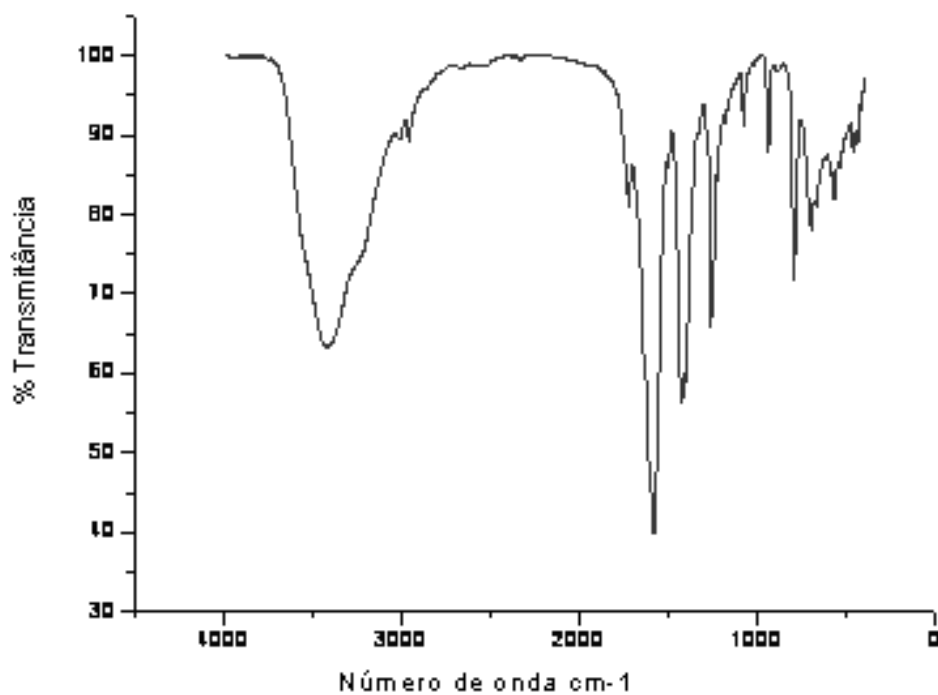
**Tabela 6.6 - Algumas Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) Observadas nos Espectros de Absorção da 2-Piperidinona na Região do Infravermelho**

<b>Atribuição das Bandas</b>	<b>Este trabalho</b>	<b>Hall &amp; Zbinden [17]</b>	<b>Ogata [18]</b>	<b>Mecker &amp; Mecker [13]</b>
Estiramento C-O ( $\nu\text{CO}$ )	1669	1651	1664	1669
Estiramento N-H ( $\nu\text{NH}$ )	3225	3200	3180	3236
Estiramento simétrico $\nu\text{CH}_2$	2671	-	-	-
Estiramento assimétrico $\nu\text{CH}_2$	2944	-	-	-

#### **6.4.3 - Discussão Sobre os Espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos Compostos de Adição**

As Figuras 6.2 a 6.8 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho dos sais cloroacetatos de lantanídeos hidratados e dos compostos de adição do mesmo íon metálico com a 2-piperidinona, respectivamente.

a



b

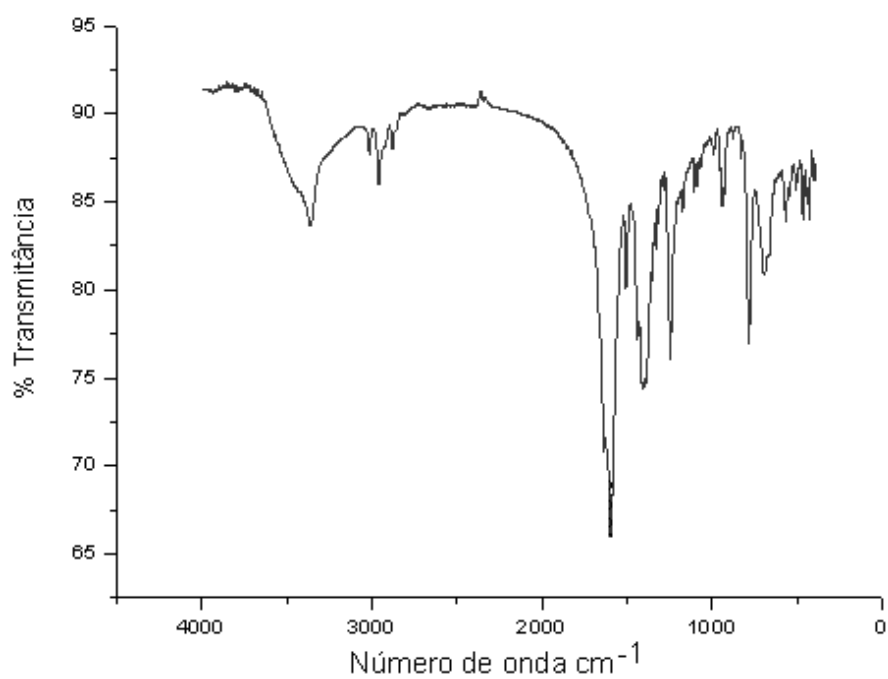
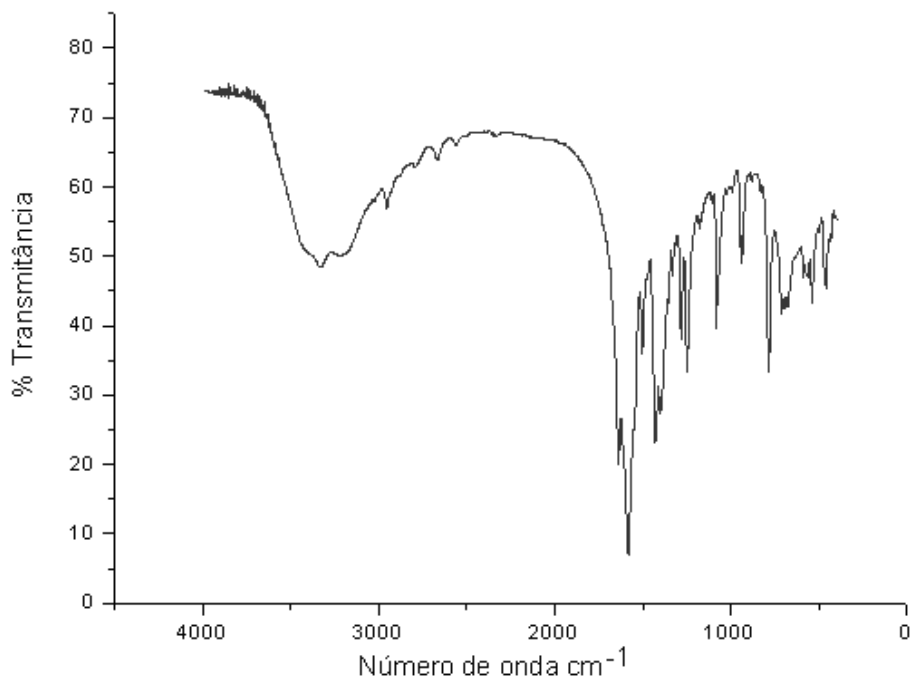


Figura 6.2 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho:

a) Sal Hidratado de Lantânio de fórmula  $\text{La}(\text{H}_2\text{CCICOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

b) Composto de Adição de Lantânio de fórmula  $\text{La}(\text{H}_2\text{CCICOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

a



b

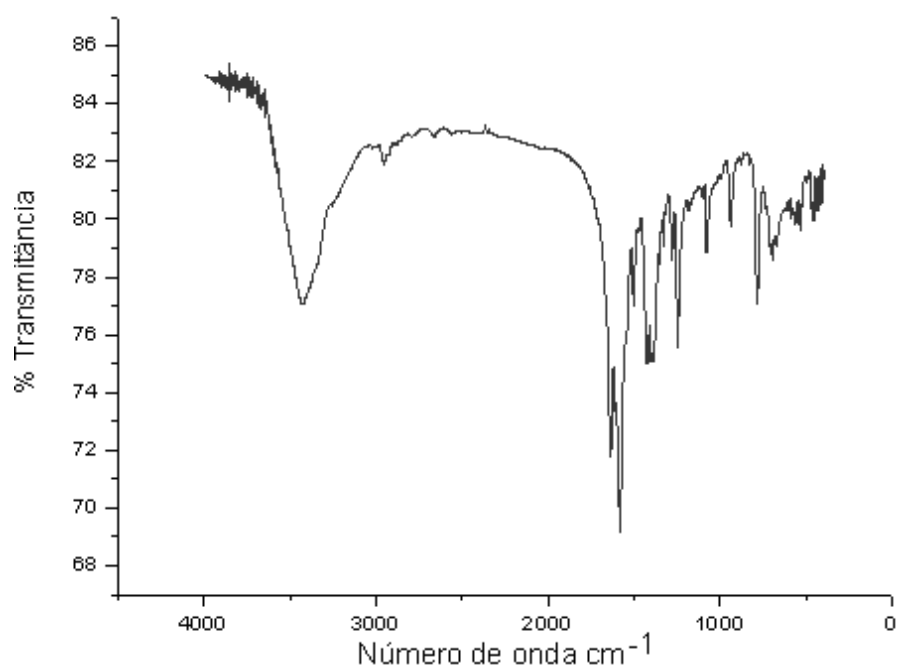
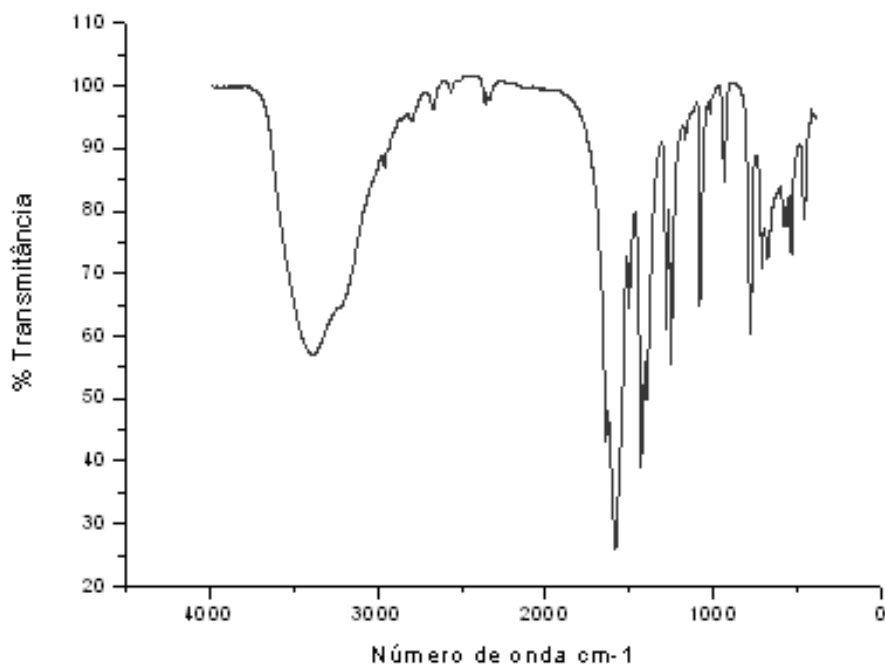


Figura 6.3 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho:

a) Sal Hidratado de Cério de fórmula  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

b) Composto de Adição de Cério de fórmula  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

a



b

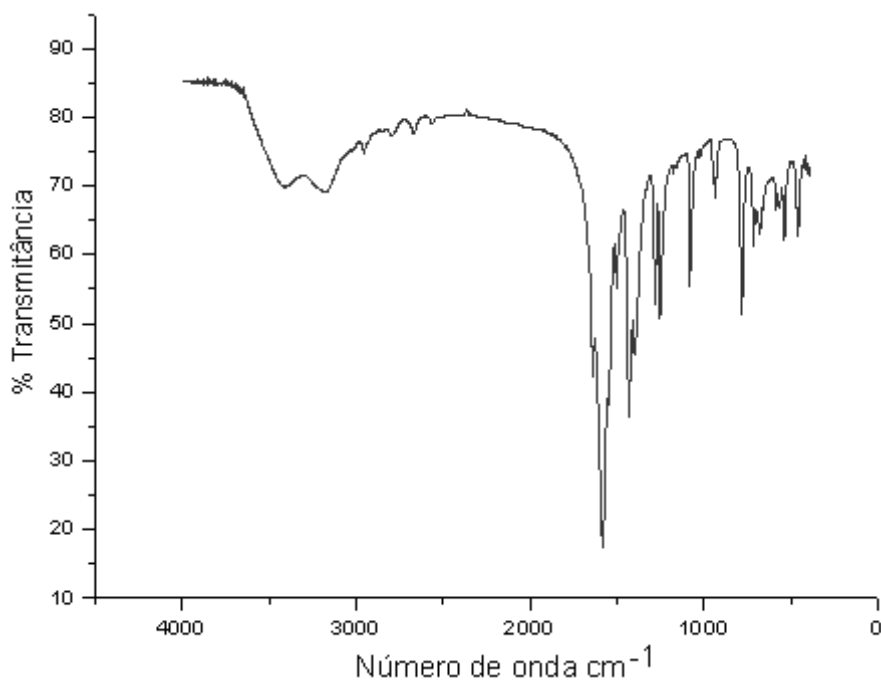
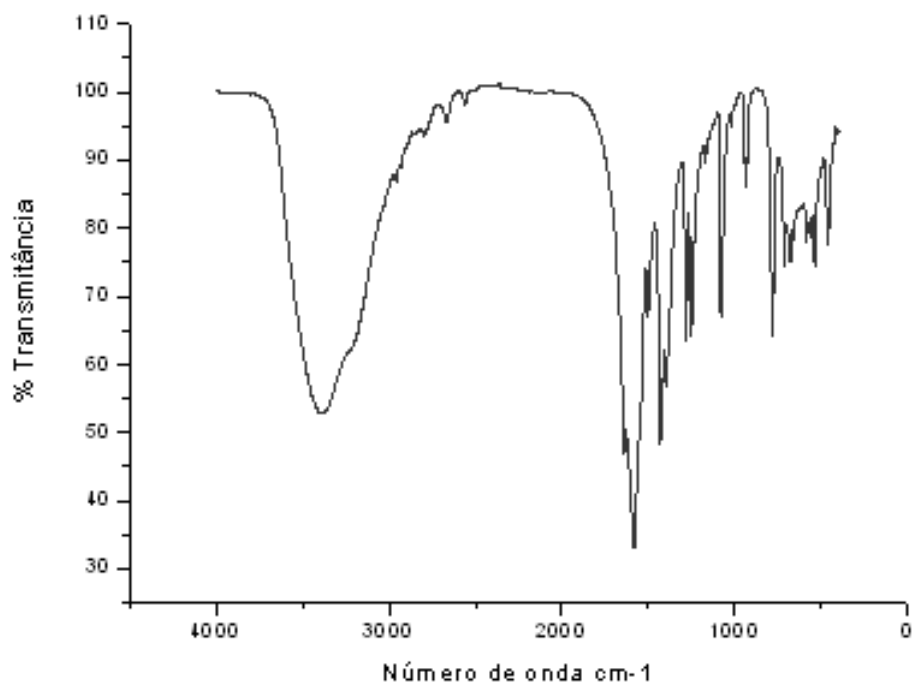


Figura 6.4 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho:

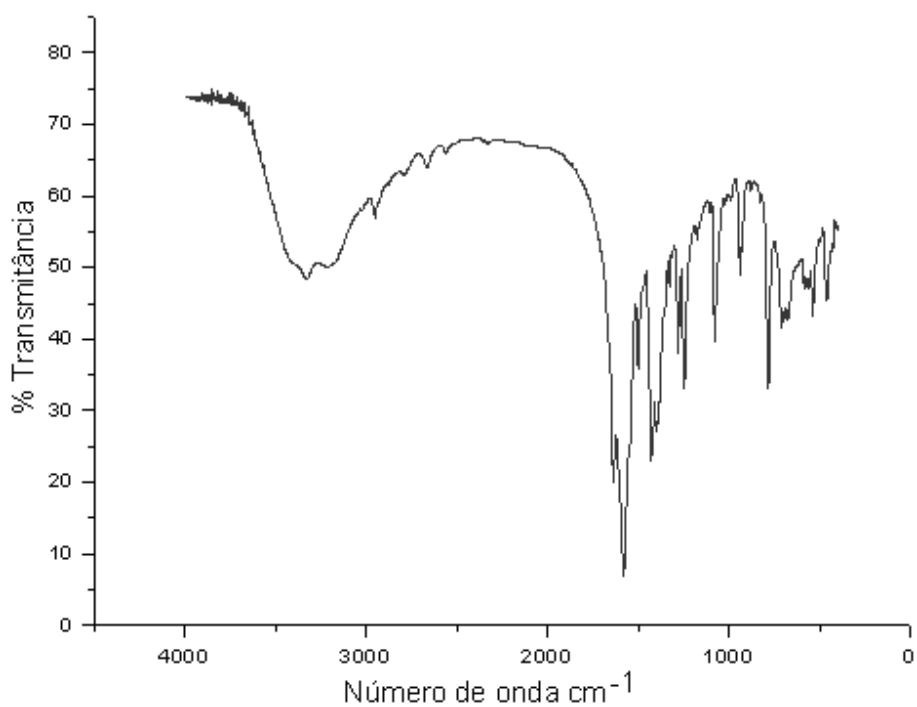
a) Sal Hidratado de Neodímio de fórmula  $\text{Nd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

b) Composto de Adição de Neodímio de fórmula  $\text{Nd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

a



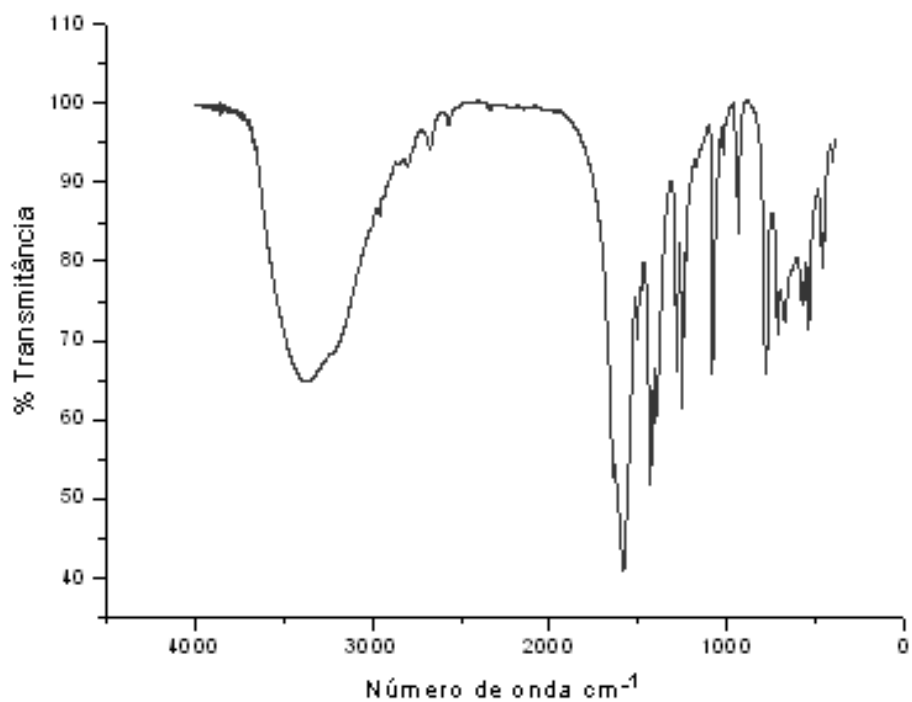
b



**Figura 6.5 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho:**

- a) Sal Hidratado de Praseodímio de fórmula  $\text{Pr}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .
- b) Composto de Adição de Praseodímio de fórmula  $\text{Pr}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

a



b

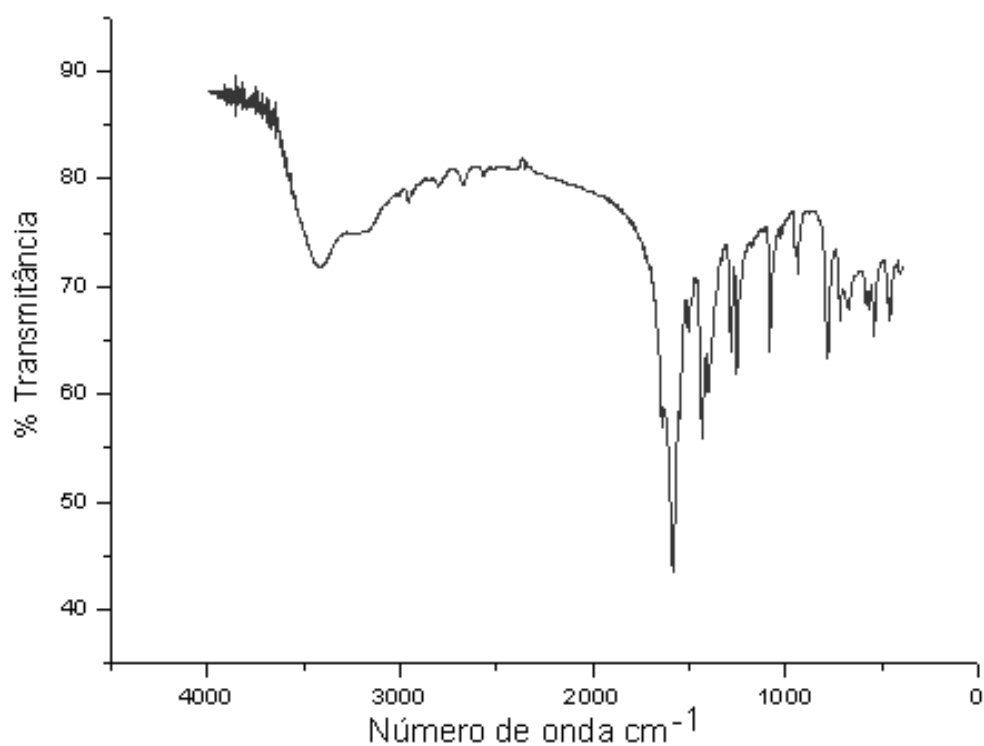
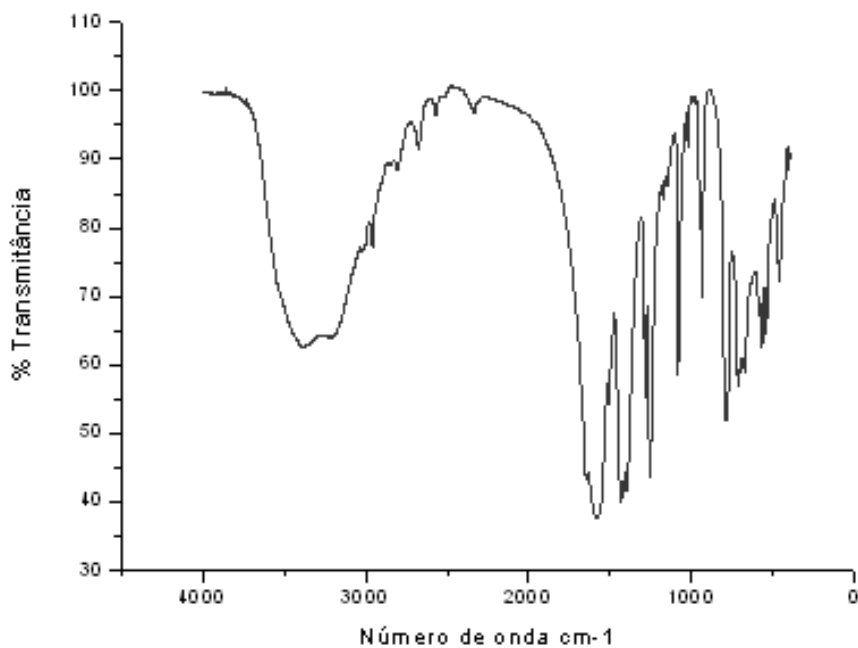


Figura 6.6 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho:

a) Sal Hidratado de Samário de fórmula  $\text{Sm}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

b) Composto de Adição de Samário de fórmula  $\text{Sm}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

a



b

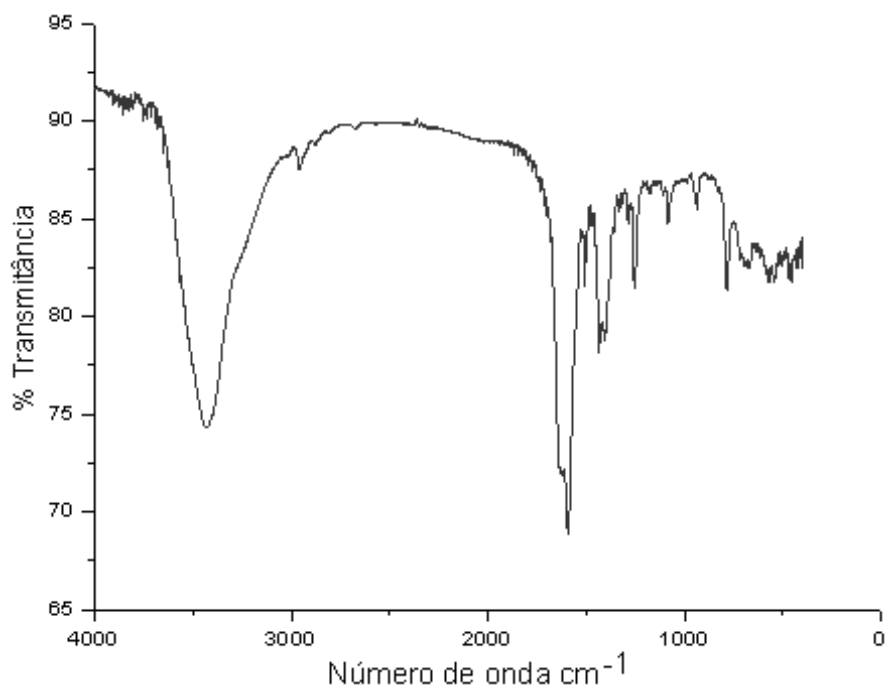
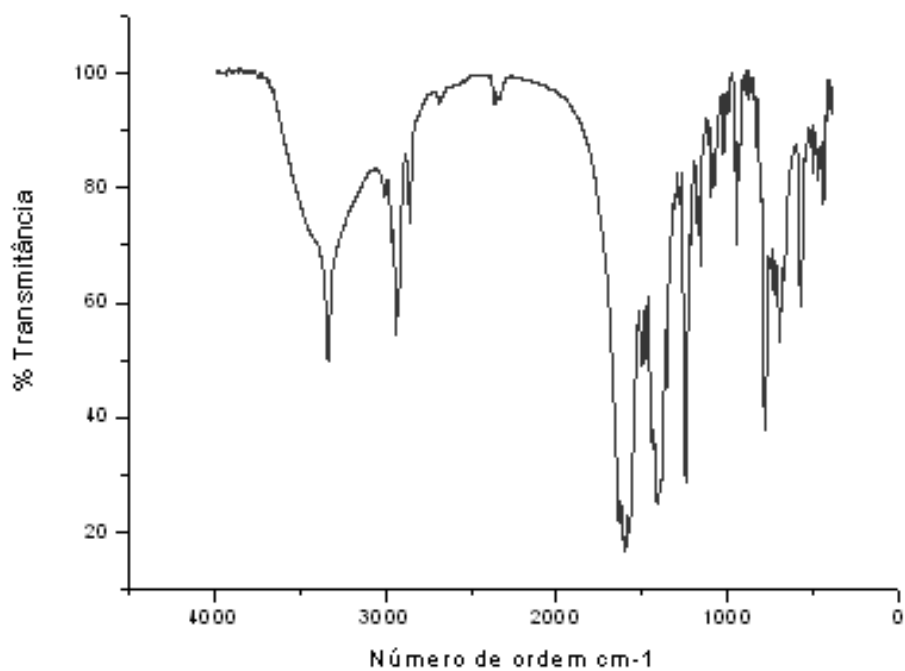


Figura 6.7 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho:

a) Sal Hidratado de Európio de fórmula  $\text{Eu}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

b) Composto de Adição de Európio de fórmula  $\text{Eu}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

a



b

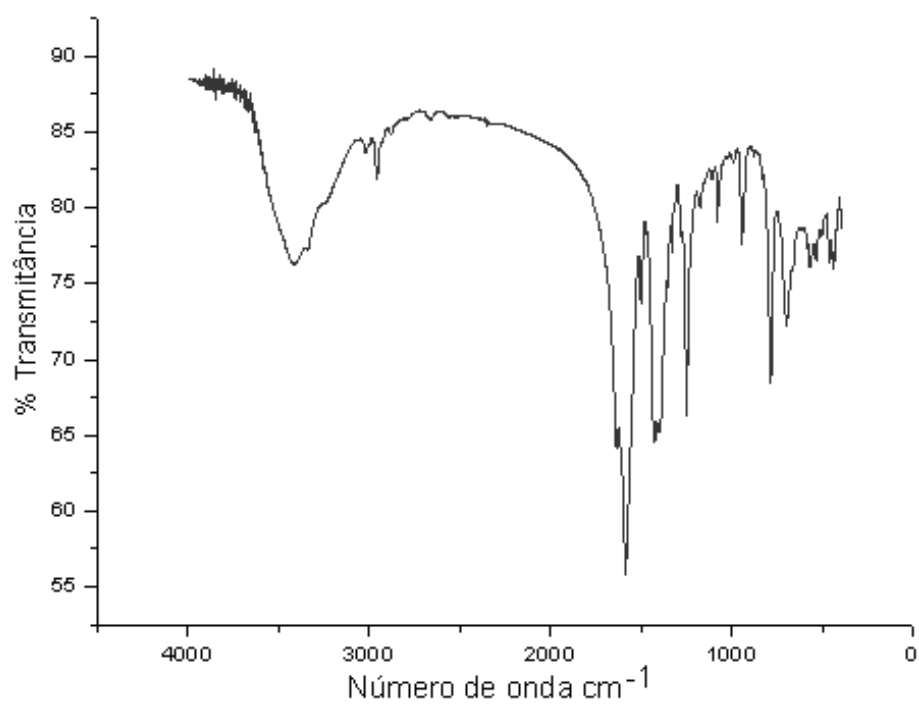


Figura 6.8 – Espectros de Absorção na Região do Infravermelho:

a) Sal Hidratado de Gadolínio de fórmula  $Gd(H_2CClCOO)_3 \cdot xH_2O$ .

b) Composto de Adição de Gadolínio de fórmula  $Gd(H_2CClCOO)_3 \cdot C_5H_9NO$ .

A Tabela 6.7 apresenta algumas frequências observadas para tais compostos.

**Tabela 6.7 – Frequências de Vibrações ( $\text{cm}^{-1}$ ) Observadas nos Espectros de Absorção dos Compostos de Adição Cloroacetatos de Lantanídeos com a 2-Piperidinona na Região do Infravermelho para os compostos de fórmula  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  e  $\text{Gd}$ ).**

<b>COMPLEXO LANTANÍDICO</b>	<b><math>\nu_{\text{CO}} + \nu_{\text{assCOO}}</math></b>	<b><math>\nu_{\text{S}}\text{COO}</math></b>	<b><math>\nu_{\text{C-Cl}}</math></b>	<b><math>\nu_{\text{OH}} + \nu_{\text{NH}}</math></b>
$\text{La}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1595(s) – 1639(s)	1394(s) – 1441(m)	781(m)	3356(m)
$\text{Ce}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1582(s) – 1634(s)	1383(m) – 1425(m)	783(m)	3425(m)
$\text{Pr}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1580(s) - 1639(s)	1391(m) – 1425(s)	781(m)	3325(m)
$\text{Nd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1580(s) - 1643(s)	1394(s) – 1431(s)	781(m)	3404(m)
$\text{Sm}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1583(s) - 1641(s)	1398(s) – 1433(s)	782(m)	3410(m)
$\text{Eu}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1587(s) - 1636(s)	1396(s) -1429(s)	782(m)	3425(s)
$\text{Gd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	1585(s) - 1641(s)	1391(s) – 1427(s)	781(m)	3410(m)

s: forte, m: médio.

Comparando os espectros na região do infravermelho dos compostos de adição e os valores apresentados na Tabela 6.7 referentes às atribuições efetuadas, observa-se que:

- A banda relativa ao estiramento  $\nu_{\text{CO}}$  nos complexos de adição não se distingue totalmente da banda correspondente à frequência  $\nu_{\text{assCOO}}$  do ânion cloroacetato que absorvem na mesma região ( $1650 - 1550\text{cm}^{-1}$ ). No entanto, o somatório das bandas aparece deslocado para frequências mais baixas, indicando um deslocamento da  $\nu_{\text{CO}}$ , quando comparada ao ligante livre.
- A intensificação da banda na região de  $1500 - 1510\text{cm}^{-1}$  nos espectros de todos os compostos de adição, dá evidências da coordenação do ligante ao centro metálico  $\text{Ln}^{3+}$  nos seus respectivos complexos [27].
- Os desdobramentos e deslocamentos observados na região de  $1600-1550\text{cm}^{-1}$  relativos as frequências de estiramentos  $\nu_{\text{asCOO}}$  e  $\nu_{\text{CO}}$ , em relação ao ácido cloroacético e ao respectivo ligante (Tabelas 6.5, 6.6 e 6.7), dão evidências de interações entre os íons lantanídeos, os ligantes e os ânions cloroacetatos em todos os compostos de adição.
- Os deslocamentos observados para frequências mais altas relativas a banda  $\nu_{\text{C-Cl}}$  ( $780\text{cm}^{-1}$ ), em relação ao ácido cloroacético dão evidências de interações entre os íons  $\text{Ln}^{3+}$  e ânions cloroacetatos em todos os compostos de adição.
- Os desdobramentos observados relativos a frequência de estiramento  $\nu_{\text{sCOO}}$  que aparecem na região de  $1380$  a  $1410\text{cm}^{-1}$  nos espectros de todos os compostos de adição em relação ao ácido cloroacético, permitem sugerir que os ânions estão ligados ao íon metálico lantanídico na forma bidentada. Esta sugestão apoiou-se na comparação das frequências de estiramento  $\nu_{\text{assCOO}}$  e  $\nu_{\text{sCOO}}$  conforme discutido nas Considerações Gerais sobre os ânions Cloroacetatos, no entanto, como a

distinção entre os diferentes modos de coordenação do ânion carboxilato não é clara [6,28], não se pode descartar por completo o modo de coordenação monodentado. Sem os estudos de raios-X de monocristais, é difícil correlacionar os desdobramentos e deslocamentos das frequências de estiramento  $\nu_{\text{assCOO}}$  e  $\nu_{\text{sCOO}}$  com os modos de coordenação do ânion nos compostos de adição.

- A frequência de estiramento  $\nu_{\text{NH}}$  característica do ligante 2-piperidinona livre na região de  $3200\text{ cm}^{-1}$  -  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Nos espectros dos seus compostos de adição essa frequência de estiramento aparece na região de  $3330\text{ cm}^{-1}$ , como uma banda ligeiramente larga sugerindo presença de água nos complexos proveniente da higroscopicidade dos mesmos [13].

## 6.5 - Espectros de Absorção na Região do Visível

Os íons lantanídeos (III), com orbitais f não totalmente preenchidos, absorvem radiação eletromagnética na região do Ultra Violeta próximo - Visível e Infravermelho - Próximo [29,30]. Estas áreas são experimentalmente acessíveis e as transições ocorrem nestas regiões em razão das camadas 4f incompletas. Como mencionado nas Considerações Gerais sobre os Lantanídeos, estas transições podem ser de três tipos: internas  $f \rightarrow f$ ,  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$  e de transferência de carga entre o íon lantanídeo e os ligantes, sendo as primeiras mais significativas e úteis nos complexos de lantanídeos [31]. As principais bandas de absorção e outros dados pertinentes estão na Tabela 6.8. Os íons  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  são incolores, sendo que os três primeiros absorvem no ultravioleta e o último no infravermelho próximo.

**Tabela 6.8 – Bandas dos Espectros de Absorção e Coloração dos Íons  $\text{Ln}^{3+}$  [31].**

Íon	Elétrons Desemparelhados	Principais bandas de absorção (Å)	Coloração
La	0 ( $4f^0$ )	Nenhuma	Incolor
Ce	1 ( $4f^1$ )	2105, 2220 2380, 2520	Incolor
Pr	2 ( $4f^2$ )	4445, 4690 4822, 5885	Verde
Nd	3 ( $4f^3$ )	3540, 5218 5745, 7395 7420, 7975 8030, 8680	Lilás Róseo
Sm	5 ( $4f^5$ )	3625, 3745 4020	Amarelo
Eu	6 ( $4f^6$ )	3755, 3941	Incolor
Gd	7 ( $4f^7$ )	2729, 2733 2754, 2756	Incolor

O espectro de absorção constitui-se de bandas tipo linha, agudas e estreitas, similares aquelas nos átomos livres, distinguindo-se das bandas largas não estruturadas d-d dos metais de transição.

O caráter complexo do espectro é proporcionado pelo grande número de níveis eletrônicos. Estes derivam do desdobramento da configuração eletrônica  $4f^n$  obtido pela interação eletrostática e acoplamento spin-órbita como veremos a seguir.

### 6.5.1 – Considerações Espectroscópicas Sobre os Íons $\text{Ln}^{3+}$

O preenchimento com elétrons, do conjunto de orbitais que constituem cada camada eletrônica, dá origem ao que se conhece como configuração eletrônica. Os íons lantanídeos trivalentes apresentam no estado fundamental a configuração  $[\text{Xe}] 4f^n$ . As interações eletrostáticas em cada configuração dão origem a certo número de níveis de energia que podem ser deduzidos pelo esquema de acoplamento Russel-Saunders (LS). Quando estas interações são grandes, comparadas as interações magnéticas, são caracterizadas, por termos espectroscópicos expressos por

$$^{2S+1}L$$

No qual:

L: é o momento angular orbital total

S: é o momento angular de spin eletrônico total

$2S + 1$ : é a multiplicidade de spin.

Portanto, um termo espectroscópico corresponde a um nível de energia que surge de uma configuração.

As configurações  $f^n$  e  $f^{14-n}$  são caracterizadas por uma série de termos idênticos, devido ao princípio de equivalência elétrons-buracos.

Os momentos angular orbital e de spin de um elétron, conferem ao elétron dipolos magnéticos orbital e de spin. Desta forma, uma interação entre estes dois dipolos magnéticos é possível, dando origem ao acoplamento spin-órbita [33]. Com a introdução do acoplamento spin-órbita, os termos são desdobrados em níveis de energia expressos por

$${}^{2S+1}L_J$$

No qual o número quântico  $J$  representa o momento angular total, podendo assumir os valores  $L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ .

O número quântico de momento angular,  $J$ , assume valores inteiros para configurações em que o número de elétrons é par e valores fracionários para configurações com número ímpar de elétrons.

Quando um íon livre é introduzido num ambiente químico, sua simetria esférica é destruída pelo campo eletrostático gerado pelas interações com os íons ou moléculas polares que o circundam, produzindo perturbações nos níveis  ${}^{2S+1}L_J$ . Estas interações, muito fracas, provocam o desdobramento desses níveis (efeito Stark) gerando no máximo  $2J + 1$  subníveis, se o número de elétrons  $f$  for par. No entanto, no caso de sistemas com números de elétrons ímpar, na ausência de um campo magnético, há uma degenerescência binária nos estados de energia que não

pode ser removida por qualquer campo elétrico (teorema de Kramer) e, então, o número máximo de subníveis obtidos é  $J + \frac{1}{2}$  [32, 45].

As transições  $f - f$  nos íons lantanídeos podem absorver radiações de dipolo elétrico, dipolo magnético e mesmo radiações de mais altos multipolos elétricos. Se a probabilidade de transição entre dois estados quânticos é grande, trata-se de uma “transição permitida”, que é acompanhada por uma radiação intensa. No caso contrário, da probabilidade ser muito pequena ou nula, trata-se de uma “transição proibida”. Os vários números quânticos correspondentes às transições devem obedecer a certas regras de seleção que, no fim, definirão se estas são permitidas ou não, diferenciando que espécie de radiação é absorvida ou emitida. Desta forma uma transição pode ser proibida por um dipolo elétrico e permitida por um dipolo magnético, por exemplo.

As transições eletrônicas  $4f$  mais importantes, observadas nos espectros de cristais e soluções, são de caráter dipolo elétrico (DE).

Tem sido observado que a maioria das transições são  $f - f$  não são sensíveis ao ambiente do íon lantanídeo. No entanto algumas transições são extremamente sensíveis ao ambiente químico que rodeia o centro metálico, sendo mais intensas nos íons complexados do que no íon aquoso correspondente [37-40]. As transições hipersensitivas são de interesse prático na química de coordenação porque suas intensidades espectrais possibilitam sondar a formação dos complexos, a geometria de coordenação e interações solvente-quelato [40]. A transição hipersensitiva é grandemente afetada por três fatores: aumento do caráter básico do ligante coordenante, decréscimo na distância de ligação ligante-centro metálico e aumento do número de ligantes coordenados [41-42].

---

Em geral, as transições múltiplo-múltiplo hipersensitivas ( $4f \rightarrow 4f$ ) obedecem as mesmas regras de seleção que as transições quadrupolares, mas a força do oscilador calculado para as transições de quadrupolo elétrico apresentam um valor muito mais baixo do que o experimental. É certo que essencialmente toda a intensidade observada é dipolar, com as maiores contribuições vindas do mecanismo de dipolo elétrico.

Dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , que apresentam hipersensitividade, os estudados são os elementos Nd e Eu, para os quais o estudo espectral permite obter informações quanto à natureza das ligações, simetria e geometria das espécies. Na Tabela 6.9 estão apresentadas as transições hipersensitivas dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  [42].

Tabela 6.9 – Transições Hipersensitivas dos Íons Ln<sup>3+</sup>.

Íon Ln <sup>3+</sup>	Transição	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )
Pr	$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	22500
	$^3H_4 \rightarrow ^1D_2$	17000
Nd	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}, ^3K_{13/2}$	19200
	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}, ^4G_{5/2}$	17300
Sm	$^6H_{5/2} \rightarrow ^3P_{7/2}$	26600
	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4D_{1/2}$	26600
	$^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$	26600
	$^6H_{5/2} \rightarrow ^6F_{1/2}$	6200
Eu	$^7F_0 \rightarrow ^5D_2$	21500
Dy	$^6H_{15/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$	7700
	$^6H_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}, ^4I_{15/2}$	23400
Ho	$^5I_8 \rightarrow ^3H_6$	28000
	$^5I_8 \rightarrow ^5G_6$	22200
Er	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$	26500
	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	19200
Tm	$^3H_6 \rightarrow ^3H_4$	12600

A força do oscilador [39], P, pode ser calculada a partir dos dados experimentais empregando-se a expressão:

$$P = 4,31 \times 10^{-9} \cdot \frac{9\eta}{(\eta^2+2)^2} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

No qual:

$\eta$ : é o índice de refração da solução à temperatura em que se registrou o espectro;

$\bar{\nu}$ : é a energia da transição em número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ );

$\epsilon$ : coeficiente de absorvidade molar;

A integral  $\int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = A/bc$ , no qual

A: área total da banda, determinada pela interação numérica da curva, empregando-se o método de Simpson [47];

b: caminho óptico;

c: concentração molar da solução.

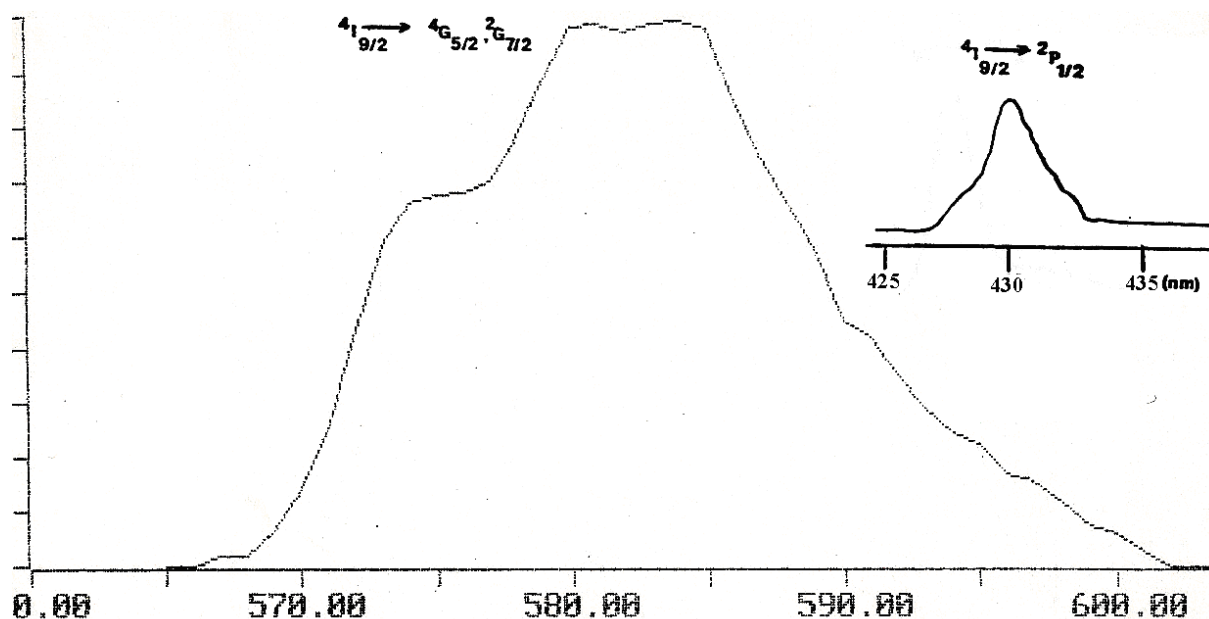
Estuda-se a força do oscilador das transições hipersensitivas uma vez que estas são sensíveis as mudanças no ambiente químico dos íons lantanídeos [39, 42]. Tem sido observado que nestas transições a forma e intensidade das bandas dependem do número de coordenação, da simetria e da concentração das soluções. HENRIE & Colaboradores [42] correlacionam à força P do oscilador com a basicidade do ânion e dos ligantes, ou seja, quanto maior o caráter doador do ligante mais intensa é a banda.

### 6.5.2 – Considerações Sobre os Espectros de Absorção do Íon $\text{Nd}^{3+}$

Geralmente os estudos espectroscópicos na região do visível envolvendo complexos deste íon são feitos na região hipersensitiva ( $\approx 17000\text{cm}^{-1}$ ), envolvendo as transições  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$ ,  $^2\text{G}_{5/2}$  e na região de transição  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$  ( $\approx 23000\text{cm}^{-1}$ ).

### 6.5.3 – Análise do Espectro de Absorção na região do Visível do Composto $\text{Nd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ , obtidos a partir de uma solução de dimetilformamida.

A Figura 6.9, mostra o espectro de absorção na região do visível do composto de adição de neodímio, obtido a partir de uma solução de dimetilformamida, apresentando a região das transições hipersensitivas  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$ ,  $^2\text{G}_{5/2}$  e na região de transição  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ .



**Figura 6.9 - Espectro de Absorção na Região do Visível do Composto de Adição de  $\text{Nd}^{3+}$  em Solução de Dimetilformamida.**

A força do oscilador foi calculada, na região de transição hipersensitiva, utilizando-se a expressão:

$$P = 4,31 \times 10^{-9} \cdot \frac{9\eta}{(\eta^2 + 2)^2} \int \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

O valor de P, para o composto de adição de neodímio em solução de dimetilformamida (DMF), é apresentado na Tabela 6.10.

**Tabela 6.10: Força do Oscilador do Complexo  $\text{Nd}(\text{H}_2\text{CICCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$  na Região Hipersensitiva  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}, ^2\text{G}_{5/2}$ .**

Composto	Solvente	Índice de Refração ( $\eta$ )	Concentração ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Área da Banda	P $\times 10^{-4}$
$\text{Nd}(\text{H}_2\text{CICCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	DMF	1,4291	$2 \times 10^{-2}$	3242,90	5,5

O valor calculado da Força do Oscilador (P) para o complexo  $\text{Nd}(\text{H}_2\text{CCICOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$  foi de  $P = 5,5 \times 10^{-4}$ , indicou pouca influência do solvente dimetilformamida nas transições hipersensitivas do íon  $\text{Nd}^{3+}$  [58,59].

## **6.6 – Análise Térmica**

### **6.6.1 – Considerações Gerais Sobre Análise Térmica**

Análise térmica é o termo geral utilizado para o conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química, de uma substância ou material, em função da temperatura ou do tempo [49]. Esta definição implica que, antes de uma técnica ser considerada como termoanalítica, três critérios tem que ser satisfeitos:

- uma propriedade física tem que ser medida;
- a medida tem que ser expressa (diretamente ou indiretamente) como uma função da temperatura;
- a medida tem que ser feita sob um programa controlado de temperatura.

A propriedade física medida e as correspondentes técnicas estão relacionadas na Tabela 6.11.

**Tabela 6.11 – Propriedades Físicas Medidas e Técnicas Relacionadas, em Análise Térmica.**

<b>Propriedade Física Medida</b>	<b>Técnica Relacionada</b>
Massa	Termogravimetria (TG) Determinação de gás envolvido (EDG) Análise de gás envolvido (EGA)
Temperatura	Análise térmica diferencial (DTA) Termogravimetria (TG)
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)
Dimensões	Termodilatometria
Características Mecânicas	Análise termomecânica (TMA) Análise termomecanométrica (DMA)
Características Acústicas	Termossonimetria Termoacustimetria
Características Ópticas	Termoptometria
Características Elétricas	Termoeletrometria
Características Magnéticas	Termomagnetometria

Algumas das principais técnicas termoanalíticas são [50, 51]:

- **Termogravimetria (TG):** mede a variação de massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo.
- **Análise Térmica Diferencial (DTA):** mede a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência em função da temperatura, quando a substância e o material de referência são submetidos a um processo térmico controlado.
- **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):** mede a diferença de energia cedida a uma substância e a um material de referência em função da temperatura, quando a substância e referência são submetidas a um processo térmico controlado.
- **Análise dos Gases Desprendidos (EGA):** mede quantitativamente e qualitativamente os produtos voláteis formados durante a análise térmica,
- **Análise Termomecânica (TMA):** mede as mudanças dimensionais do material envolvido.

### 6.6.2 – Termogravimetria (TG)

Na termogravimetria, determina-se a variação da massa de uma amostra, submetida a uma programação controlada de temperatura, sob atmosfera dinâmica ou estática, registrando-se curvas de perda ou ganho de massa em função da temperatura e/ou tempo. Estas curvas fornecem informações sobre a estabilidade térmica e composição da amostra, dos produtos intermediários formados e ainda a composição do resíduo final [49]. Deve-se ressaltar que a fração de componentes voláteis pode ser tão interessante quanto a quantidade de resíduo, podendo ser identificadas por Análise de Gás Desprendido (EGA) [49].

O instrumento utilizado na termogravimetria é denominado termobalança e permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura à medida que esta é aquecida (caso mais comum) ou resfriada [49].

Segundo WENDLANDT [49], algumas das mais importantes aplicações da técnica são:

- termod decomposição de substâncias inorgânicas, orgânicas e poliméricas;
- corrosão de metais em várias atmosferas e elevadas temperaturas;
- reação no estado sólido.
- utilização e calcinação de minerais;
- pirólise do carvão, petróleo e madeira;
- determinação da umidade, voláteis e cinzas;
- velocidades de evaporação e sublimação.

Cavalheiro e colaboradores [52, 53] demonstram como os fatores experimentais afetam os resultados de análises termogravimétricas e a importância de se fixar as variáveis para que se tenham resultados reprodutíveis. Os fatores listados foram:

- taxa de aquecimento;
- massa da amostra;
- fluxo do gás de arraste;
- adensamento da amostra;
- atmosfera do forno.

Outros fatores que afetam o experimento são aqueles ligados ao equipamento utilizado e que nem sempre podem ser controlados pelo operador. Esses fatores são:

- geometria do forno;
- tipo de porta amostra;
- condutividade térmica dos materiais no forno, entre outros.

#### **6.6.2.1 – Termogravimetria Derivada (DTG)**

Na Termogravimetria Derivada (DTG), são obtidas as curvas da derivada de variação de massa em relação ao tempo (t) ou temperatura (T), em função da temperatura ou tempo.

A curva obtida é correspondente a primeira derivada da curva termogravimétrica, no qual os degraus são substituídos por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa durante o processo de aquecimento.

Independente de como tenha sido obtida, mantidas as mesmas condições experimentais, a curva DTG não traz nenhuma informação a mais daquela obtida a partir da curva TG, ou seja, é apenas uma maneira diferente de apresentação dos dados.

### 6.6.2.2 – TG/DTG para os Complexos de Adição de Lantanídeos (III)

A Tabela 6.12, apresenta os intervalos de fusão de todos os complexos sintetizados.

**Tabela 6.12 – Intervalo de Fusão dos Compostos de Adição.**

<b>Complexos Ln(H<sub>2</sub>CCICOO)<sub>3</sub>. C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO</b>	<b>Intervalos de Fusão (°C)</b>	<b>Varição de Temperatura (Δ)</b>
La(H <sub>2</sub> CCICOO) <sub>3</sub> . C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	170 – 173	3°C
Ce(H <sub>2</sub> CCICOO) <sub>3</sub> . C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	108 - 112	4°C
Pr(H <sub>2</sub> CCICOO) <sub>3</sub> . C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	105- 109	4°C
Nd(H <sub>2</sub> CCICOO) <sub>3</sub> . C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	254 - 256	2°C
Sm(H <sub>2</sub> CCICOO) <sub>3</sub> . C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	255 - 256	1°C
Eu(H <sub>2</sub> CCICOO) <sub>3</sub> . C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	156 – 161	5°C
Gd(H <sub>2</sub> CCICOO) <sub>3</sub> . C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	91 - 93	2°C

Os dados apresentados na Tabela 6.12, indicam que os complexos quando aquecidos, sofrem fusão sem decomposição, conforme mostram as curvas de TG/DTG (página 74), exceto para o complexo de neodímio, que apresenta decomposição durante a fusão, conforme mostram as curvas de DSC (página 86).

Com exceção para os complexos de cério, praseodímio, gadolínio e neodímio, a elevação da temperatura de fusão observada para os demais complexos, indicou um aumento nas suas respectivas estabilidades.

A Tabela 6.13, apresenta os valores obtidos relativos às respectivas perdas de massa no processo de decomposição dos complexos com o aumento da temperatura.

**Tabela 6.13 – Dados Relativos às Perdas de Massa em Função da Elevação da Temperatura Obtida a partir das Curvas Termogravimétricas.**

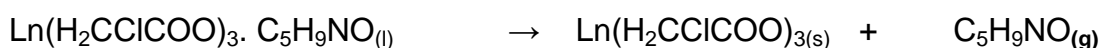
Ln	Faixa de Temperatura (°C)	Resíduo (%)		Perda de Massa (%)	
		Calculado	Experimental	Calculado	Experimental
La	1ª Etapa: 174 – 269	80,90	80,20	19,10	19,80
	2ª Etapa: 269 – 383	36,73	36,70	44,17	43,50
Ce	1ª Etapa: 177 – 290	80,95	80,78	19,05	19,22
	2ª Etapa: 290 – 398	36,88	36,60	44,07	44,18
Pr	1ª Etapa: 183 – 283	80,98	81,14	19,02	18,86
	2ª Etapa: 283 – 403	36,97	36,90	44,01	44,85
Nd	1ª Etapa: 178 – 285	80,99	81,75	19,01	18,25
	2ª Etapa: 285 – 402	37,37	37,35	43,62	44,40
Sm	1ª Etapa: 172 – 289	81,21	89,99	18,79	19,01
	2ª Etapa: 289 – 454	38,10	38,06	43,11	42,93
Eu	1ª Etapa: 156 – 275	81,27	81,05	18,73	18,95
	2ª etapa: 275 - 353	38,28	38,25	42,99	42,80
Gd	1ª Etapa: 170 – 281	81,56	81,48	18,44	18,52
	2ª Etapa: 281- 398	38,91	38,89	42,65	42,59

A análise das curvas (TG e DTG), juntamente com os dados termoanalíticos apresentados na Tabela 6.13, mostraram que todos os compostos preparados, sofrem decomposição térmica em duas etapas, a partir de 156°C.

A primeira etapa ocorreu na faixa de temperatura de 156°C - 295°C, que corresponde à saída e a decomposição simultânea da lactama.

A segunda etapa ocorreu na faixa de temperatura de 295°C - 454°C, que corresponde a decomposição dos cloroacetatos de lantanídeos (III),  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3$ , em oxicloretos de lantanídeos (III),  $\text{LnOCl}$ .

**1ª Etapa:** Saída e decomposição simultânea do ligante, 2-piperidinona.



**2ª Etapa:** Formação de óxidos de lantanídeos (III).



O resíduo obtido após a termoanálise, corresponde a oxiclreto de lantanídeo (III), e foi confirmado através de testes qualitativos para os íons cloreto, utilizando íons  $\text{Ag}^+$  em ambiente de ácido nítrico [54].

Os compostos de adição apresentaram características de decomposição térmica semelhantes entre si e as curvas termogravimétricas (TG/DTG) dos compostos sintetizados são apresentadas nas Figuras 6.10 a 6.16.

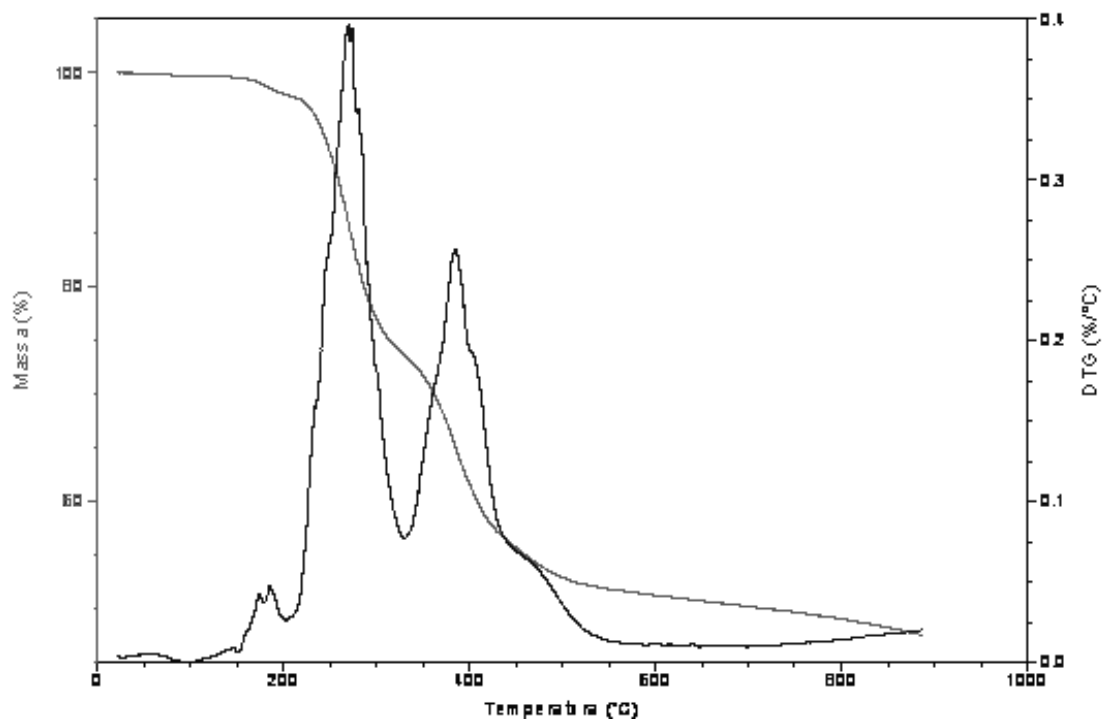


Figura 6.10 – Curva TG/DTG para o Composto de  $\text{La}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

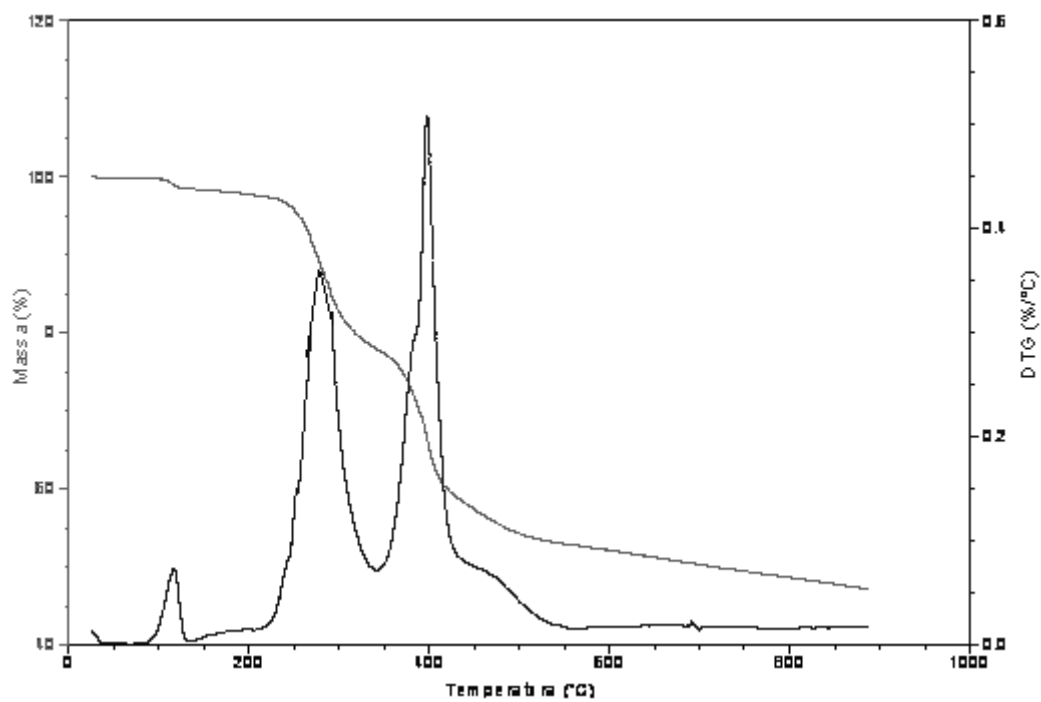


Figura 6.11 – Curva TG/DTG para o Composto de  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

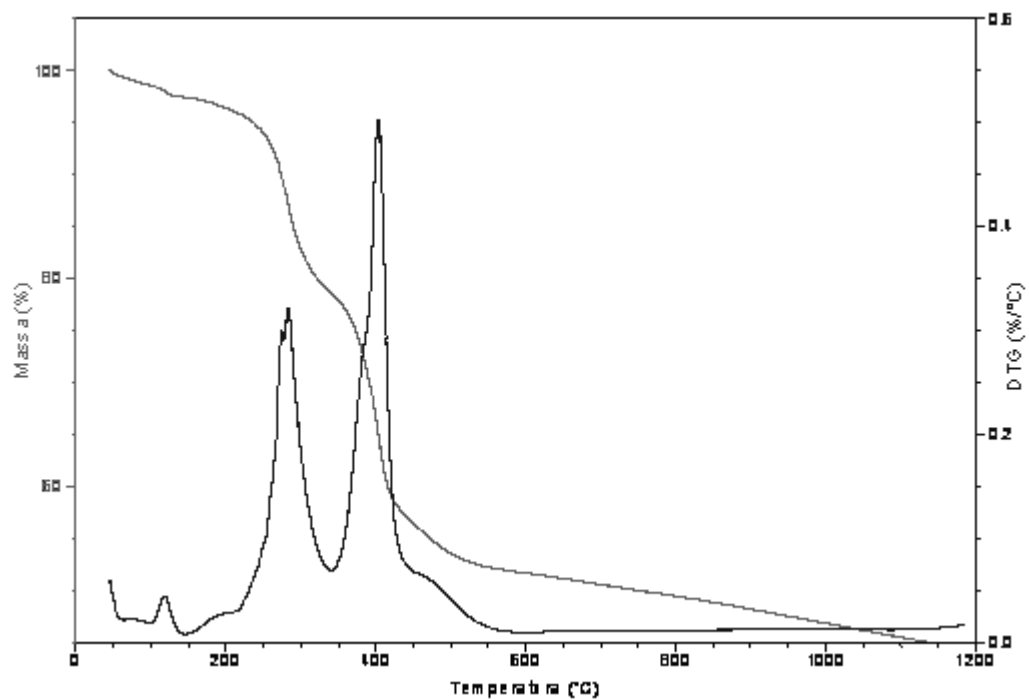


Figura 6.12 – Curva TG/DTG para o Composto de  $\text{Pr}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

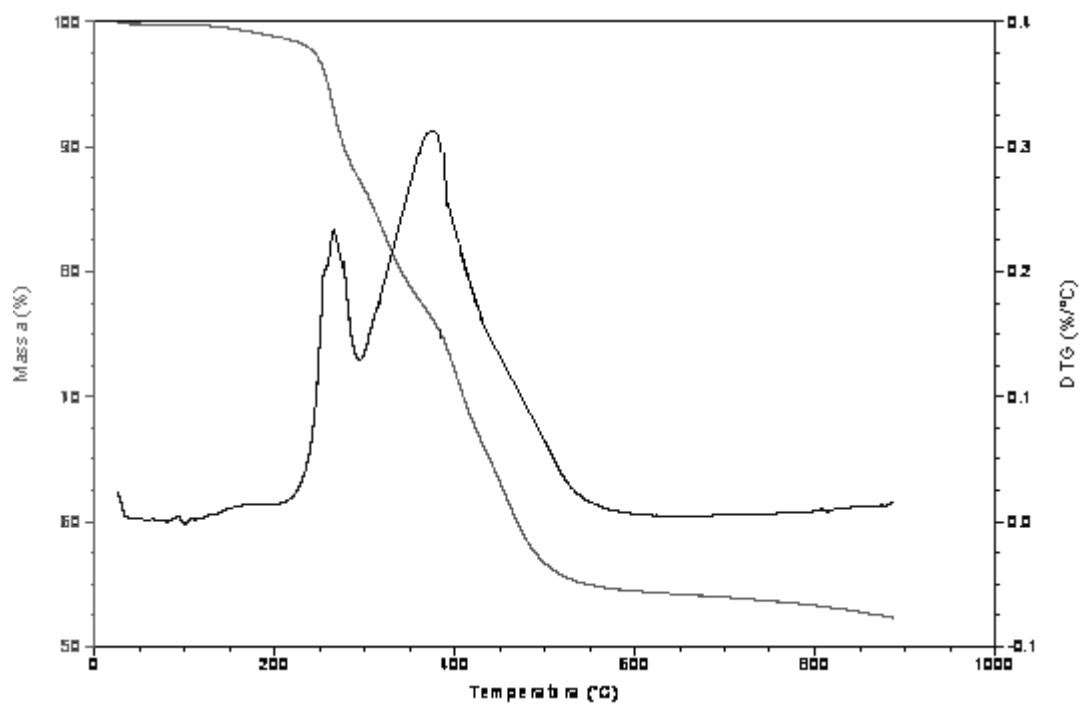


Figura 6.13 – Curva TG/DTG para o Composto de  $\text{Nd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

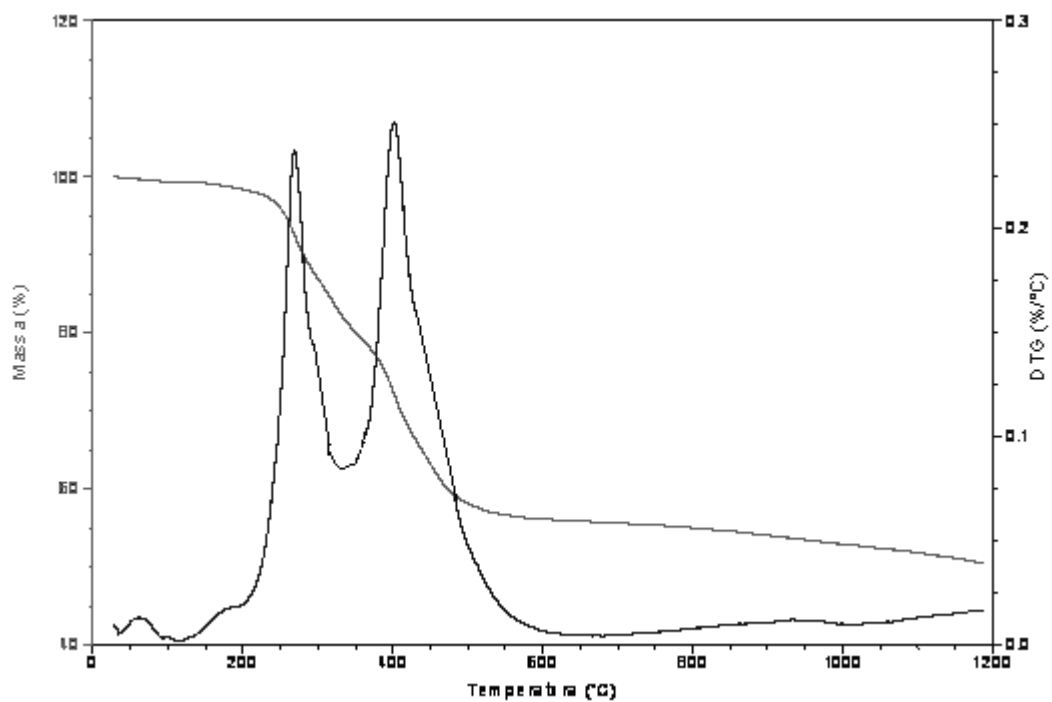


Figura 6.14 – Curva TG/DTG para o Composto de  $\text{Sm}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

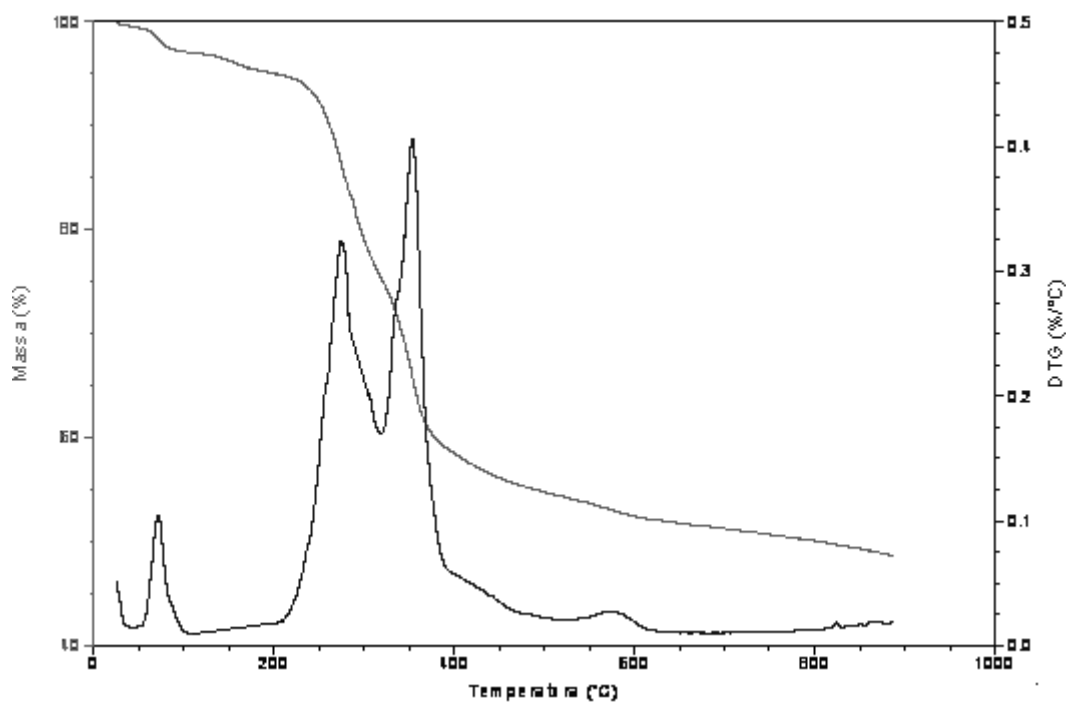


Figura 6.15 – Curva TG/DTG para o Composto de  $\text{Eu}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

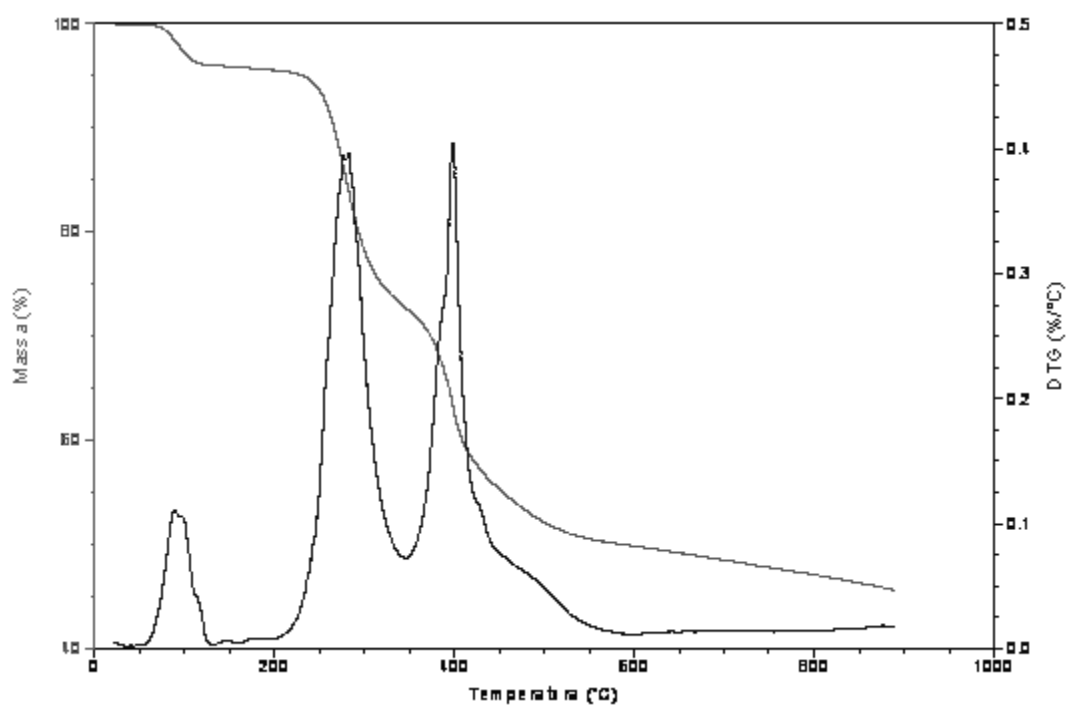


Figura 6.16 – Curva TG/DTG para o Composto de  $\text{Gd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

### 6.6.3 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Sempre que um material sofre uma variação no seu estado físico, como a transição de uma forma cristalina à outra ou quando reage quimicamente, é absorvido ou liberado calor. Muitos desses processos podem ser iniciados simplesmente pelo aumento da temperatura.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e um material de referência durante o processo de aquecimento/resfriamento [53]. Esta técnica permite acompanhar e quantificar as alterações físicas e químicas sofridas pela amostra. Na curva DSC, as áreas dos picos estão relacionadas diretamente com a energia absorvida ou liberada no processo e este monitoramento de eventos que envolvem troca de calor, permite verificar se o processo é endotérmico e/ou exotérmico [52].

A Figura 6.17, mostra um fluxograma de aplicação do DSC e do DTA, para compostos inorgânicos.

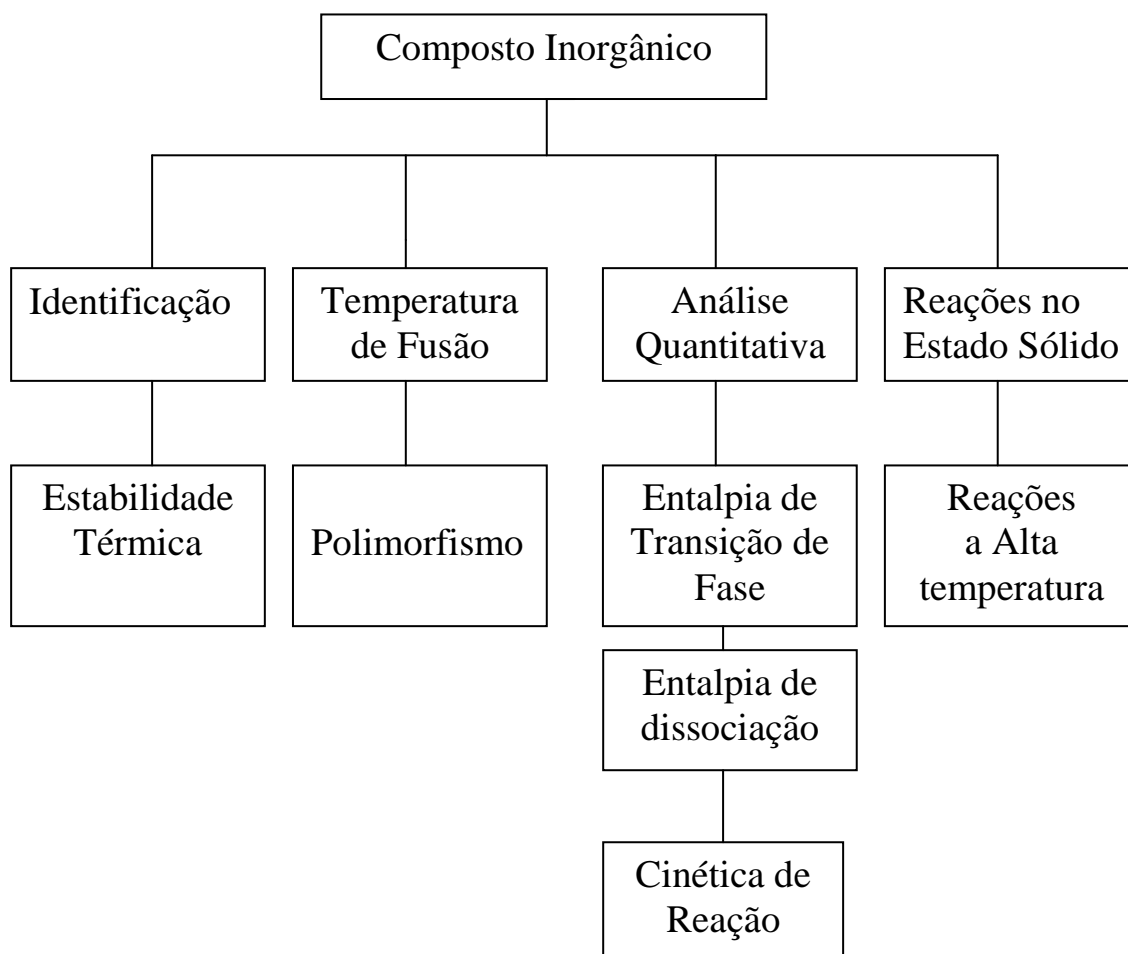


Figura 6.17 – Aplicação das técnicas DSC e DTA para compostos Inorgânicos [53].

Gordon [57] apresentou um resumo dos principais eventos térmicos observados em DSC e DTA e suas características, classificando-os de acordo com a sua origem física e química e sua natureza exotérmica e endotérmica. Essa classificação é reproduzida nas Tabelas 6.14 e 6.15.

**Tabela 6.14 – Caráter exotérmico e endotérmico dos picos DSC ( ou DTA) de acordo com a sua origem física, segundo Gordon [57].**

Fenômeno Físico	Variação da Entalpia	
	Endotérmica	Exotérmica
Transição cristalina	X	
Fusão	X	
Vaporização	X	
Sublimação	X	
Adsorção		
Dessorção	X	
Absorção	X	
Transição de ponto curie	X	
Transição vitrae	Mudança sem linha de base, sem picos.	
Transição de cristal líquido	X	

**Tabela 6.15 – Caráter exotérmico e endotérmico dos picos DSC (ou DTA) de acordo com a sua origem química, segundo Gordon [57].**

Fenômeno Químico	Variação da Entalpia	
	Endotérmica	Exotérmica
Quimissorção		X
Dessolvatação	X	
Desidratação	X	
Decomposição	X	X
Degradação oxidativa		X
Oxidação em atmosfera gasosa		X
Redução em atmosfera gasosa	X	
Reação de oxirredução	X	X
Combustão		X
Polimerização		X
Pré-cura (resinas)		X
Reações catalíticas		X

Algumas das principais aplicações da técnica termoanalítica DSC para compostos em geral, encontra-se resumida na Tabela 6.16.

**Tabela 6.16 – Principais aplicações de técnica analítica DSC**

<b>Aplicação</b>	<b>Fenômeno Investigado</b>
Catalisadores	Reações de decomposição
Polímeros	Processos físico-químicos
Graxas e lubrificantes	Cinética de reação
Óleos e gorduras	Processos físico-químicos
Compostos de coordenação	Reações de desidratação e decomposição
Carboidratos	Danos causados por radiação
Aminoácidos e proteínas	Catálise
Sais hidratados	Desidratação
Óxidos	Calores de reação
Carvão e petróleo	Calores de reação
Produtos naturais	Calores de transição
Materiais biológicos e fármacos	Estabilidade térmica e oxidativa, comparação, determinação de pureza.

### 6.6.3.1 – Curvas DSC dos Compostos de Adição

Para a obtenção das curvas de DSC os compostos de adição preparados, ficaram sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de  $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , cadinho de alumínio, razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e massa de amostra entre 5 e 10mg.

De acordo com o método de análise utilizado, tem-se DSC com fluxo de calor, desenvolvido pela TA Instruments. O aparelho é projetado para determinar as entalpias de processos, medindo o fluxo de calor diferencial necessária para manter uma amostra material e uma referência inerte à mesma temperatura. O fluxo de calor, ou potência térmica transmitida, tem no sistema internacional a unidade Watt ou milewatt. A interação do fluxo de calor sobre o tempo dá o consumo de calor, ou variação da entalpia da amostra, em mJ. No DSC, as medidas são normalmente feitas com um programa de temperatura dinâmico para permitir uma exploração da faixa de temperatura de interesse.

A curva DSC consiste de uma série de picos ascendentes e descendentes. As posições, forma e número de picos são usados com propósito de identificação qualitativa da substância, enquanto as áreas dos picos estão relacionadas diretamente com a energia, liberada ou absorvida, no processo e permitem tanto uma avaliação quantitativa da reatividade da substância, como determinação termoquímicas.

As curvas típicas de DSC contêm picos voltados para cima, indicando um evento endotérmico (aumento da entalpia) enquanto que o registrado na direção oposta está relacionado com evento exotérmico.

A Tabela 6.17 apresenta os valores dos intervalos de temperatura e os picos correspondentes à fusão (processo endotérmico) e a formação dos óxidos de lantanídeos (processo exotérmico) nos produtos sintetizados.

**Tabela 6.17 – Valores dos intervalos de temperatura e dos picos endotérmico e exotérmico para os complexos sintetizados de fórmula geral:**

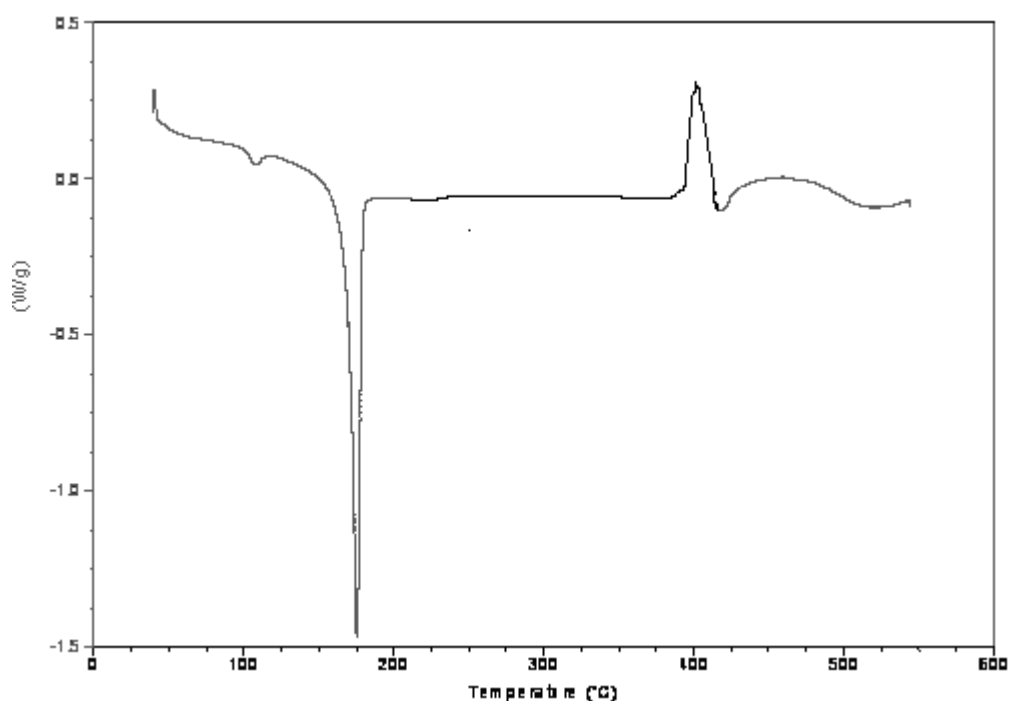


$\text{Ln}(\text{H}_2\text{CCICOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	Evento endotérmico		Evento exotérmico	
	Intervalo de temperatura (°C)	Temperatura do pico (°C)	Intervalo de temperatura (°C)	Temperatura do pico (°C)
La	155 - 182	175,0	395 – 419	402,0
Ce	86 - 126	111,6	360 – 384	378,2
Pr	90 - 127	108,1	359 – 419	387,9
Nd	231 - 274	255,3	380 – 434	403,9
Sm	225 - 276	254,7	370 – 429	397,2
Eu	134 - 172	158,7	348 – 449	373,0
Gd	62 - 104	91,4	368 – 398	383,4

Os picos e as faixas de temperatura observados nas curvas de DSC apresentam características endotérmicas e exotérmicas.

Os picos endotérmicos, na faixa de temperatura de 91°C – 255°C são atribuídos ao fenômeno físico da fusão, uma vez que praticamente não se observa perda de massa. Os picos exotérmicos, na faixa de temperatura de 348°C – 449°C, observados após a fusão e em correspondência com as perdas de massa observados nas curvas TG/DTG, foi atribuído à eliminação da matéria orgânica durante o processo de decomposição térmica.

As Figuras 6.18 a 6.24 apresentam as curvas de DSC para os complexos de fórmula geral  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd).



**Figura 6.18 – Curva DSC do Complexo  $\text{La}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .**

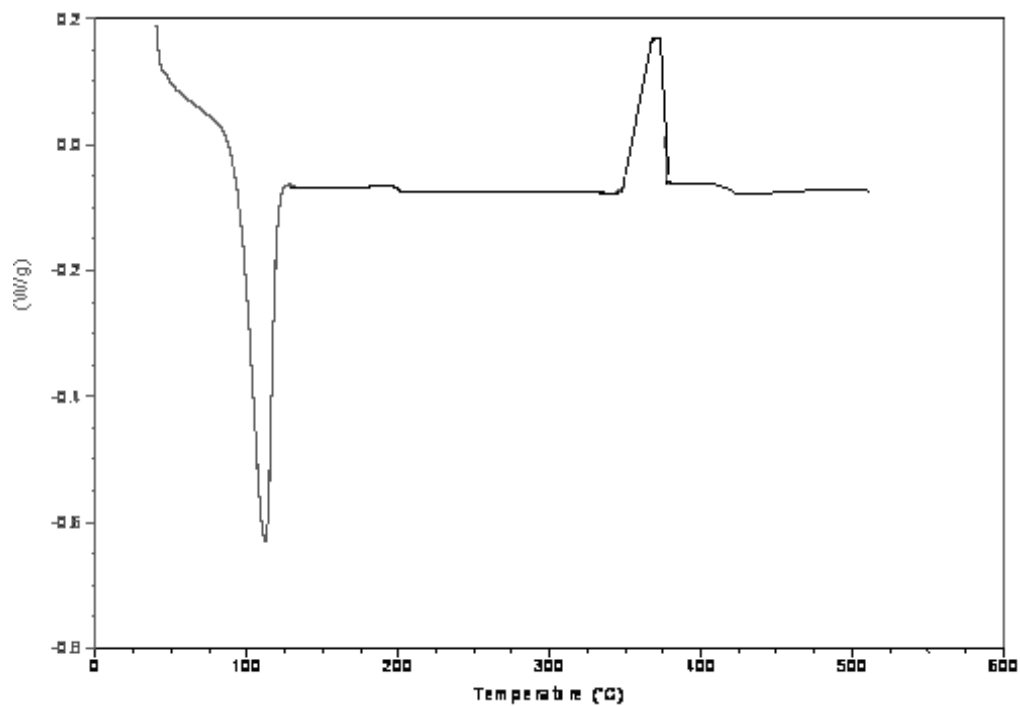


Figura 6.19 – Curva DSC do Complexo  $\text{Ce}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

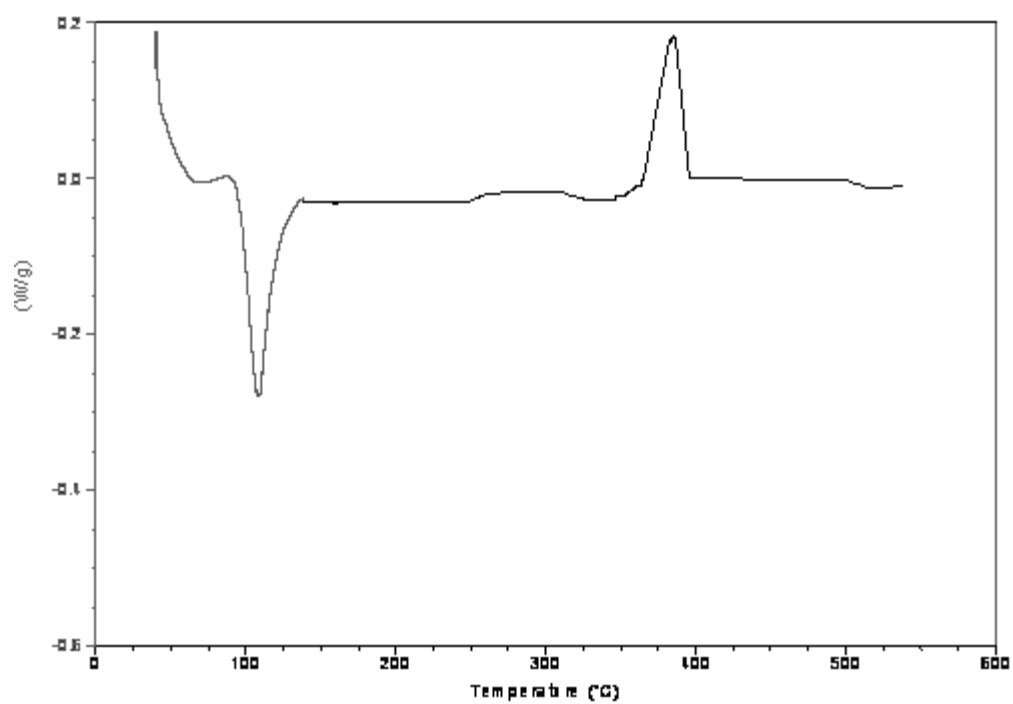


Figura 6.20 – Curva DSC do Complexo  $\text{Pr}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

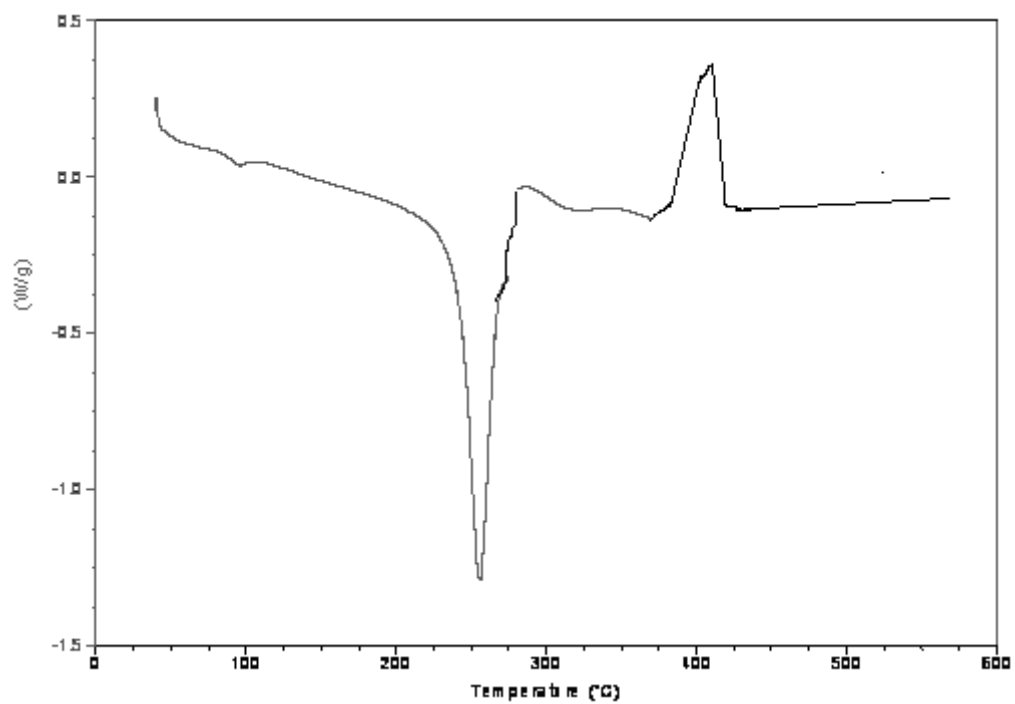


Figura 6.21 – Curva DSC do Complexo  $\text{Nd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

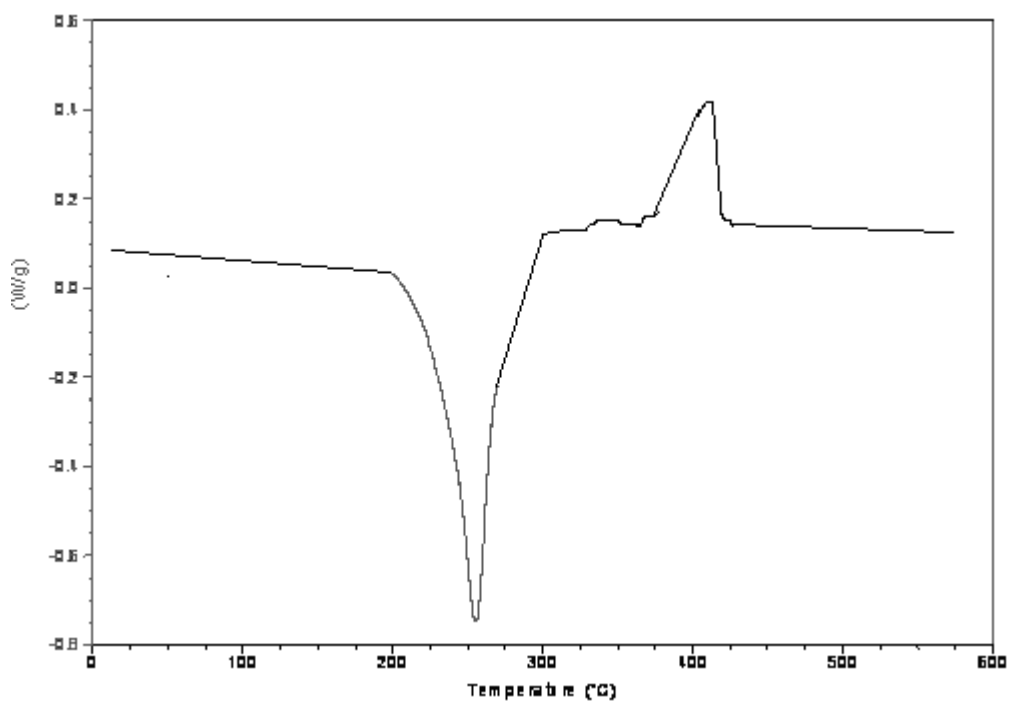


Figura 6.22 – Curva DSC do Complexo  $\text{Sm}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

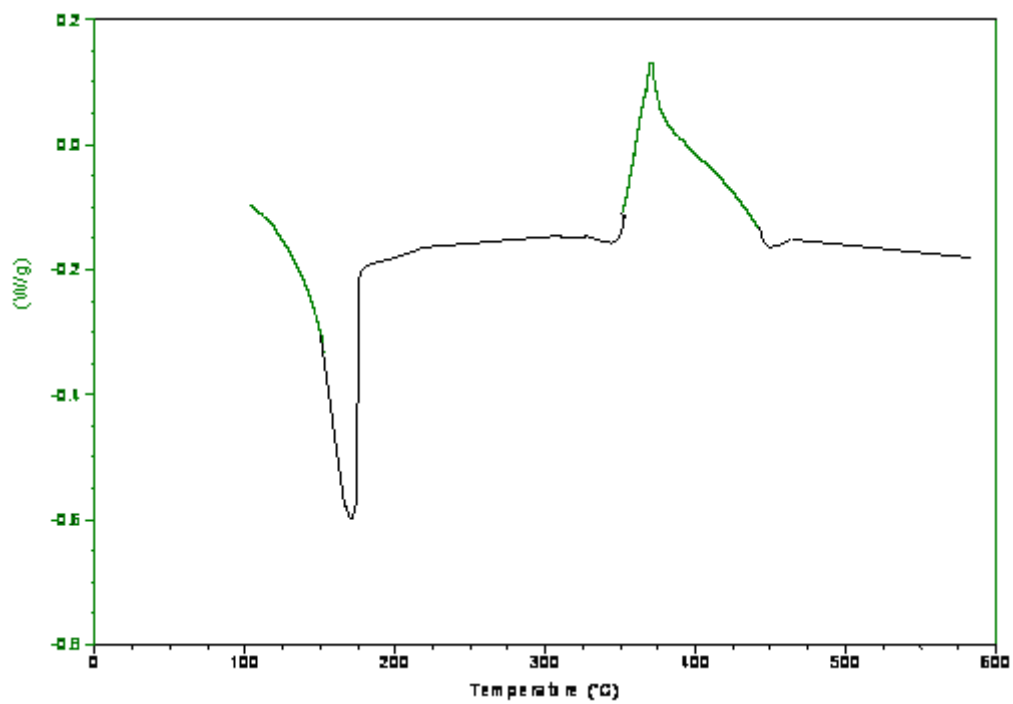


Figura 6.23 – Curva DSC do Complexo  $\text{Eu}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

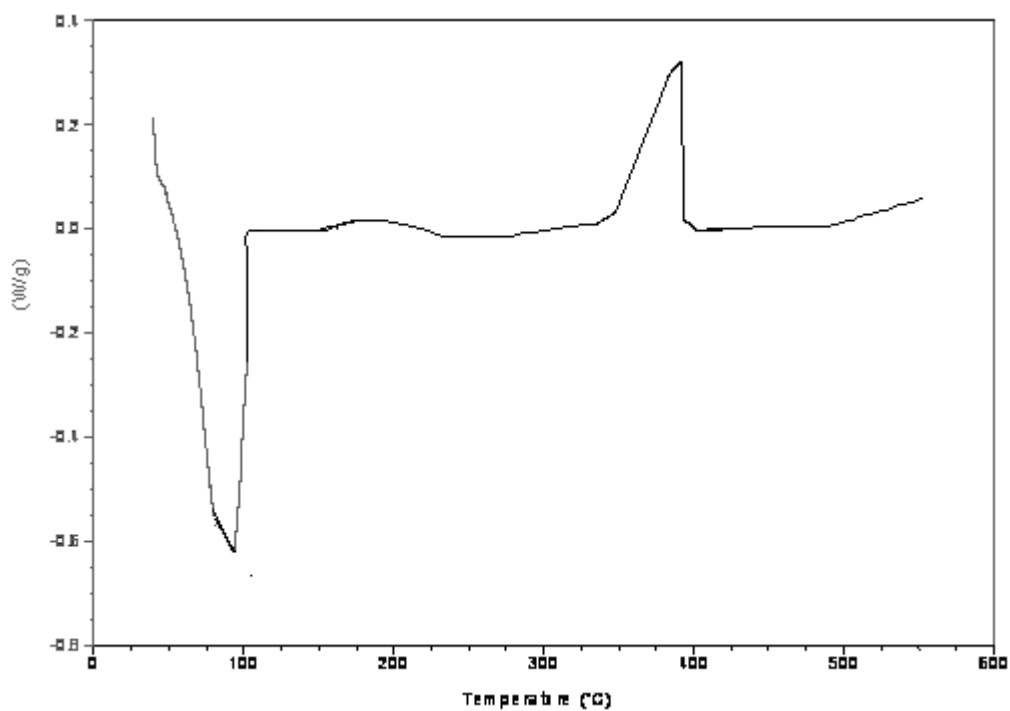


Figura 6.24 – Curva DSC do Complexo  $\text{Gd}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$

## 6.7 – Considerações Finais

Iniciamos nosso trabalho através da síntese dos carbonatos básicos de lantanídeos (III) hidratados, em seguida a síntese dos cloroacetatos de lantanídeos (III) hidratados (lantanídeos: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd), no qual a partir desses sais foram feitas as respectivas sínteses dos compostos de adição. Prossequimos com as análises e caracterizações através da análise complementar, titulometria com EDTA, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, condutância eletrolítica molar, espectroscopia de absorção na região do visível, ponto de fusão, termogravimetria (TG/DTG) e Calorimetria (DSC).

Através da análise e caracterização dos respectivos complexos podemos concluir que:

- Todos os complexos dos cloroacetatos de lantanídeos (III) com o ligante 2 - piperidinona sólidos cristalinos e ligeiramente higroscópicos são solúveis em água e dimetilformamida e pouco solúveis em acetonitrila, nitrometano, metanol, etanol, clorofórmio, tetracloreto de carbono, acetona e dimetilssufóxido.
- As análises quantitativas das curvas TG, as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidas por meio de procedimentos micro analíticos e a titulometria com EDTA, nos possibilitou sugerir a estequiometria para os complexos sendo  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ .

- 
- As informações obtidas a partir dos espectros de absorção na região do infravermelho indicaram a coordenação da lactama e do ânion cloroacetato ao íon lantanídico, respectivamente, para todos os complexos através do oxigênio do grupamento carbonila e carboxilato.
  
  - A análise da condutância eletrolítica molar, a temperatura de 25°C, informou que os complexos preparados apresentam o comportamento não – eletrólitos em solução de dimetilformamida.
  
  - No espectro de absorção na região do visível, para o complexo de neodímio em solução de dimetilformamida, foi calculada a Força do Oscilador (P),  $P = 5,5 \times 10^{-5}$ , que indicou pouca influência do solvente dimetilformamida nas transições hipersensitivas do íon  $\text{Nd}^{3+}$ .
  
  - As curvas termogravimétricas (TG/DTG) informaram que os complexos quando aquecidos, sofrem fusão sem decomposição, exceto para o complexo de neodímio, que apresenta decomposição durante a sua fusão. O perfil da decomposição térmica desses complexos pode ser dividido em duas etapas para todos os complexos:
    - a) A primeira etapa, na faixa de temperatura de 156°C - 295°C corresponde a saída seguida da decomposição das moléculas do ligante, 2-piperidinona.
    - b) A segunda etapa, na faixa de temperatura de 295°C - 454°C, é a decomposição dos sais anidros dos cloroacetatos lantanídeos (III) em oxicloretos de lantanídeos (III).

---

- A análise das curvas DSC encontra-se em concordância com dados obtidos da termogravimetria e pontos de fusão. Foram observados dois picos: um endotérmico e outro exotérmico nas curvas DSC, para os complexos de  $\text{Ln}(\text{H}_2\text{CClCOO})_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$  (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd). O pico endotérmico na faixa de temperatura de  $91^\circ\text{C} - 255^\circ\text{C}$ , foi atribuído a fusão dos complexos. O segundo pico exotérmico, na faixa de temperatura de  $348^\circ\text{C} - 449^\circ\text{C}$  foi atribuído a formação dos oxicloretos de lantanídeos (III).

## 6.8 - Referências Bibliográficas

- 1- LYLE, S. J. & RAHAMAN, M. M.; **Talanta**, 10, 1963, p. 1177.
- 2- GEARY, W. J.; **Coord. Chem. Rev.**, 7, 1971, p. 81-22.
- 3- LEE, J.D., **Química: um novo texto conciso**, 3ª Edição, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1980, p. 420-426.
- 4- HUHEEY, J.E., **Química Inorgânica: princípios de estrutura y reatividade**, 2ª Edição, Harper & Row Latinoamericana, México, Maxper & Row Latino-americana, 1981, p. 358-361.
- 5- SPINNER, E., J.; **Chem. Soc.** 4217, 1964.
- 6- MANHAS, B.S., TRINKHA, A. K.; **Indian Chem. Soc.**, 59, 315, 1982.
- 7- GARNER, C. D.; HUGHES, B.; **Adv. Inorg. Chem. Radiochem.**, 17, 1975, p.1.
- 8- IMAI, T.; SHIMOI, M. ; OUCHI, A.; **Bull. Chem. Soc. Japan**, 60, 1987, p.159 .
- 9- ALCOCK, N. W.; TRACY, V. M.; **J. Chem. Dalton Trans.** 21, 1976, p. 2243.
- 10- WARRIER, A. V. R.; NARAYANAN, P. S.; **Spectrochim. Acta**, 23(A), 1967, p.1061.
- 11- WARRIER, A. V. R.; KRISHNAN, R. S.; **Spectrochim. Acta**, 27(A), 1971, p. 1243.
- 12- GRIGOR'EV, A. I.; MAKSIMOV, V. N.; **Russ. J. Inorg. Chem.**, 9, 1964, p. 580.
- 13- KRISHNAMURTHY, S. S.; SOUNDARARAJAN, S.; **J. Less-Common Metals**, 16, 1968, p. 1.
- 14- MCMURRY, J.; **Química Orgânica**; editora Cengage Learning; 6ª edição; São Paulo, 2008, p. 401.
- 15 – MECKER, R; MECKER, R. JR.; **Chem. Ber.**, 89, 343, 1956.
- 16 – HALLAM, H. E.; JONES, C. M.; **J. Mol. Structure**; 1, 425, 1968.

- 
- 17 - HALLAM, H. E.; JONES, C. M.; **J. Chem. Soc. (A)**, 1033, 1969.
- 18 – RUSSEL, R. A.; THOMPSON, H. W.; **Spectrochim. Acta**, 8, 138, 1956.
- 19 – HALL, H. K.; ZBINDEN, R.; **J. Am. Chem. Soc.**; 80, 6428, 1958.
- 20 - OGATA, N.; **Bull. Chem. Soc. Japan**; 34, 245, 1961.
- 21 – REEDIJK, J.; **J. Inorg. Chem. Acta**, 5, 687, 1971.
- 22 - MADAN, S. K.; **J. Inorg. Nucl. Chem.**; 33, 1625, 1971.
- 23 - MADAN, S. K.; MILLER, V. W.; KWO, K. W.; **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 32, 3855, 1970.
- 24 – PATEL, A. C.; BROOKE, J. J.; GEOFFREY, G. C.; **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 35, 1855, 1973.
- 25 – RAO, C.D.; MOHAPATRA, B. K.; **J. Inorg. Nucl. Chem.**, 39, 689, 1977.
- 26- KLEMPERE, W.; CRONYN, M. W.; MAKI, A. H.; **J. Am. Chem. Soc.**; 76, 5846, 1954.
- 27- HENRIE, D. E.; **Coord. Chem. Rev.**, 18, 1976, p. 199.
- 28- DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J.; **Coord. Chem. Rev.**; 33, 1980, p. 227.
- 29- DIEKE, G. E.; **Spectra and Energy Levels of Rare Ions in Crystal**, Interscience, New York; 1968.
- 30- THOMPSON, L. C.; **Complexes, In Handbook Of Physics And Chemistry Of Rare Earths**; Elsevier; Amsterdan; 3, 1979, p. 209-297.
- 31- MOELLER, T.; **The Chemistry of Lanthanides**, Pergamon Press, New York; 1975.
- 32- WYBOURNE, B. G.; **Spectroscopic Properties of Rare Earths**, Interscience; New York, 1965.
- 33- LEVER, A. B. P.; **Inorganic Electronic Spectroscopy**, Elsevier, Amsterdan 1968.

- 
- 34- NASCIMENTO, A. B.; **Compostos de Adição de Percloratos dos Lantanídeos e Isoniazida (INH)**; Tese de Doutorado, IQ-SP, São Paulo, 1977.
- 35- DOUGLAS, B. E.; HOLLINGSWORTH, C. A.; **Symmetry in Bonding and Spectra**, Academic Press, London, 1985.
- 36- VICENTINI, G.; NASCIMENTO; A. B.; **Na. Acad. Brasil. Ciênc.**, 58, 1986, p. 199 - 200.
- 37- PEACOCK, R. D.; **Struct. Bonding.**, 127, 1975, p. 83-122.
- 38- CHOPPIN, G. R.; HENRIE, D. E.; BUIJS, R.; **Inorg. Chem.**, 5, 1966, p. 1743-1748.
- 39- KARRAKER, D. G.; **J. Chem. Educ.**, 47, 1970, p. 424 - 430.
- 40- DAVIS, S. A.; RICHARDSON, F. S.; **Inorg. Chem.**, 23, 1984, p. 184-189.
- 41- OKAMOTO, Y.; **J. Macromol. Sci. Chem.**, A24, 1987, p. 455-477.
- 42- HENRIE, D. E.; FELLOWS, R. L.; CHOPPIN, G. R.; **Coord. Chem. Rev.**, 18, 1976, p. 199-224.
- 43- MASON, S. F.; **Struct. Bonding**; 39, 1980, p. 43-81.
- 44- JORGENSEN, C. K.; **Prog. Inor. Chem.**; 4, 1962, p. 73-124.
- 45- CARO, O.; DEROUET, J.; **Bull. Soc. Chim. Fr.** 1, 1976, p. 46-54.
- 46- CASPERS, H. H.; RAST, H. E.; BUCHANAN, R. A.; **J. Chem. Phys.**, 42, 1965, p. 3214 - 3217.
- 47- MCCRAKEN, D. D.; DORN, W. S.; **Numerical Methods and Fortran Programing**, Willey, Int. Ed., N. Y., 1966.
- 48- SINHA, S. P.; **Spectrochim, Acta**, 22, 1986, p. 57.
- 49- WENLANDT, W. W.; **Thermal Analysis**, Third Edition; John Wiley & Sons, New York, 1986.
- 50- VOGEL; **Análise Química Quantitativa**, 6ª edição; Editora LTC, 2002, p. 44, 46.

- 51- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D.; **Análise Instrumental**, Editora Interciência, 1ª edição, Rio de Janeiro, 2000, p. 523, 524.
- 52- CAVALHEIRO, E. T. G, IONASHIRO, M., BREVIGLIERI, S. T., MARINO, G.; CHIERICE, G. O.; **A influência de fatores experimentais nos resultados de análise termogravimétricas**; Química Nova on-line; Volume 18, número 3, maio/junho, 1990.
- 53- FELISBERT, M. I.; **Introdução a análise térmica dos materiais**, Unicamp, São Paulo, 2008, p. 38, 39. Disponível em <<http://gppol.iqm.unicamp.br/>>, acesso em 10 de outubro de 2008.
- 54- MIOTTI, R. D.; MAIA, A. S.; OLIVEIRA, W.; PAULINO, I. S.; **Synthesis, Characterization e catalytic activity in ethylene polymerization**; Química Nova. Vol. 25, 2002, nº 5.
- 55- NASCIMENTO, A. B.; Tese de Doutorado; **Compostos de Adição entre percloratos dos lantanídeos (III) e Isoniazida (INH)**, São Paulo, 1977, p. 44, 46.
- 56- OLIVEIRA, R. C. S.; RODRIGUES, R. R. P.; SILVA, E. M.; MORIGAKI, M. K.; MELO, C. V. P.; **Decomposição Térmica dos Dicloroacetatos de Lantanídeos (III) com a 2-Pirrolidinona**, In: XLVII Congresso Brasileiro de Química, 17 a 21 de setembro de 2007, Natal, RN.
- 57- GORDON, S; **J. Chem. Educ.**; 40, 1963, A87.
- 58- CARVALHO, A. A. C. ; Tese de Doutorado, **Síntese dos Ln(F<sub>3</sub>CCOO)<sub>3</sub>.2(3-picolina-N-óxido).xH<sub>2</sub>O. caracterização por técnicas espectroscópicas e termoanalíticas**; São Paulo, 1992, p. 148 – 150.
- 59- SILVA, E. M.; **Compostos de adição dos cloroacetatos de lantanídeos (III) tendo como ligantes a ε-caprolactama e a N-metil-ε-caprolactama**, Tese de Doutorado; USP; São Paulo; 1995, p. 7.

## 7 – Perspectivas Futuras

Outras análises como **espectroscopia de Raman** para reforçar a afirmação da coordenação dos cloroacetatos aos íons lantanídeos (III); a **espectroscopia de emissão na região do visível** para o complexo de európio no estado sólido, para determinar a microssimetria ao redor do íon metálico central. A **difração do raios-X, método pó**, para determinar o isomorfismo entre os compostos de adição, além da intenção de se obter um monocristal para a realização da medida de **raios-X pelo método monocristal**.