



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

ALEX DOS SANTOS BORGES

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO
COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS SAIS DE
PERCLORATO DE LANTANÍDEOS (III) COM A
N-METIL- ϵ -CAPROLACTAMA.

VITÓRIA
2008

ALEX DOS SANTOS BORGES

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO
COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS SAIS DE
PERCLORATO DE LANTANÍDEOS (III) COM A
N-METIL- ϵ -CAPROLACTAMA**

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 título de Mestre em
Química, na área de concentração de
Química Inorgânica Orientador: Prof. Dr.
Bias Meira da Silva.

**VITÓRIA
2008**

ALEX DOS SANTOS BORGES

**Síntese, Caracterização e Estudo do comportamento Térmico
dos Sais de Perclorato de Lantanídeos (III) Com a
N-Metil-ε-Caprolactama.**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito necessário para
obtenção do grau de Mestre em Química na Área de concentração de
Química Inorgânica.

Aprovada em 20 de Junho de 2008.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Elias Meira da Silva (Orientador)
Universidade Federal Espírito do Santo

Prof. Dr. Milton Kotti Morigaki
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Aparecido Ribeiro de Souza
Universidade Federal de Goiás

Aos Meus pais,
pela minha formação.

A Deus, fonte inesgotável de amor, por me conceder a vida e ter permitido a realização deste trabalho.

A minha esposa, Juliana, pelo amor, carinho, compreensão e por estar sempre ao meu lado em todos os momentos.

- Ao prof. Dr. Bias Meira da Silva pela orientação, amizade, correções e incentivo.
- Ao prof. Dr. Milton Koiti Morigaki, pelos conhecimentos transmitidos ao longo da minha carreira acadêmica, pela amizade, pelo apoio constante e pelas sugestões valiosas.
- Aostécnicos Emanuel José B. Muri e Antônio Augusto Lopes Maris, pelas dicas e pela obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho.
- Aos alunos de graduação Gisele Fidelis, Kátssia Costa Andrade e ao Hercílio De Angeli Honorato, pela obtenção das curvas termogravimétricas, pelas curvas do DSC e pelos dados do CHN.
- A Paola Angélica Dias dos Santos (Técnica de Química do CEFETES), pela utilização do aparelho de ponto de fusão.
- Ao Irupuan Carlos (Engenheiro Eletrocista do laboratório de plasma da UFES), pela obtenção dos difratogramas de raios-x.
- Ao CEFETES e a Coordenadoria de Química e Biologia da mesma, que reduziram a minha carga horária, possibilitando a realização deste trabalho.
- Ao Amigo José Marcos Entringer, pelo apoio e incentivo.
- Aos professores e funcionários do PPGQUI, pela atenção e serviço prestado.
- A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Neste trabalho foi realizado a síntese, caracterização e estudo do comportamento térmico dos sais de Perclorato de lantanídeos (III) com a N-Metil-ε-Caprolactama.

Os complexos obtidos foram caracterizados e analisados por titulação complexométrica com EDTA, análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, condutividade molar, espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios-x e estudos de análise térmica (TG/DTG e DSC).

Os compostos são sólidos cristalinos e pouco higroscópicos, solúveis em água, dimetilformamida, metanol, etanol, nitrometano e acetonitrila. Os valores de condutância eletrolítica molar, medidos à temperatura ambiente, indicaram comportamento de eletrólito 1:3 nas soluções de nitrometano e acetonitrila.

Nos espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos a banda νCO se deslocou para frequências de menores energias, indicando que a coordenação da lactama ocorreu através do grupo carbonila. As bandas atribuídas ao íon perclorato indicaram que o mesmo se encontra coordenado na esfera externa do complexo e que sua simetria tetraédrica é mantida nos compostos preparados.

Os difratogramas de raios-X dos complexos obtidos pela técnica do método do pó, indicaram a existência de três séries isomórficas distintas para os complexos. Uma para o lantânio (La), uma outra para o európio (Eu) e uma terceira formada pelos complexos de Pr, Nd, Sm e Gd.

Os valores obtidos das curvas da termogravimetria (TG/DTG) e das curvas da calorimetria exploratória diferencial (DSC) permitiram afirmar que todos os compostos são termicamente estáveis até uma temperatura próxima de 145°C. Foram observados picos nas curvas DSC, com características endotérmicas e exotérmicas, ligadas à fusão e decomposição dos complexos.

Palavras chave: Lantanídeos, Percloratos, Lactamas.

Abstract

This work was carried out the synthesis, characterization and thermal treatment of perchlorate salts of the lanthanides (III) With the N-methyl-ε-Caprolactam.

The complexes were characterized and analyzed by complexometric titration with EDTA, elemental analysis, molecular conductivity, in the infrared spectroscopy data, diffraction X-ray power method and thermal analysis (TG/DTG and DSC).

The compounds are crystalline solids and slightly hygroscopic, soluble in water, dimethylformamide, methanol, ethanol, nitromethane and acetonitrile. The values of conductance electrolyte molar, measured at room temperature, indicated behavior of electrolyte 1:3 in the solutions of nitromethane and acetonitrile.

In the absorption spectra data of the infrared region of the complex band ν_{CO} gone to lower frequencies, indicating the coordination through the CO group of the lactam. The bands assigned to the perchlorate ion indicated that it is coordinated in outer sphere to the complexes and that its symmetry T_d is kept in the compound of addition.

X-ray diffraction pattern of complex obtained by the method of power indicated the existence of three separate isomorphous series for the complex, One for the lanthanum (La), another for the europium (Eu) and a third for the others complexes of the Pr, Nd, Sm and Gd.

The values of the curves of TG (TG / DTG) and the curves of exploratory differential calorimetry (DSC) to clarify that all compounds are thermally stable up to a temperature around 145°C. 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, Perchlorates, Lactam.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Espectro eletrônico do Pr^{3+} e o espectro eletrônico do $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.	7
Figura 2.2 -	Estruturas idealizadas de complexos com números de coordenação maiores que 8.	9
Figura 2.3 -	Estruturas idealizadas para os números de coordenação 7 e 8.	10
Figura 3.1 -	Íon perclorato e a sua estrutura tetraédrica.	15
Figura 4.1 -	O rearranjo de Beckmann ou transposição de Beckmann.	18
Figura 4.2 -	Reação de iodolactamização.	19
Figura 4.3 -	Reação de Knugasa.	19
Figura 4.4 -	Híbridos de ressonância da N-metil- ϵ -Caprolactama	21
Figura 5.1 -	Fluxograma representando as etapas de síntese do complexo.	27
Figura 5.2 -	Fluxograma das Etapas Envolvendo a Síntese e a Caracterização dos Compostos de adição.	28
Figura 6.1 -	Espectro de absorção da N-metil- ϵ -Caprolactama livre.	46
Figura 6.2 -	Modos normais de vibração do íon perclorato (simetria T_d).	47
Figura 6.3 -	Modos de ligação metal- perclorato.	48
Figura 6.4 -	Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo: $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$.	51
Figura 6.5 -	Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo: $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$.	52
Figura 6.6 -	Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo: $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$.	52
Figura 6.7 -	Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo: $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$.	53
Figura 6.8 -	Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo: $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$.	53
Figura 6.9 -	Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo: $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$.	54
Figura 6.10 -	Feixe de raios - X incidindo sobre um conjunto de planos cristalinos.	55

Figura 6.11 -	Difratograma do composto: $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	59
Figura 6.12 -	Difratograma do Composto: $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	59
Figura 6.13 -	Difratogramas dos compostos: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd e Sm}$.	60
Figura 6.14 -	Curva TG/DTG para o composto de $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	68
Figura 6.15 -	Curva TG/DTG para o composto de $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	68
Figura 6.16 -	Curva TG/DTG para o composto de $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	69
Figura 6.17 -	Curva TG/DTG para o composto de $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	69
Figura 6.18 -	Curva TG/DTG para o composto de $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	70
Figura 6.19 -	Curva TG/DTG para o composto de $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	70
Figura 6.20 -	Aplicação das técnicas DSC e DTA para compostos inorgânicos.	73
Figura 6.21 -	Curva DSC do Complexo: $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	79
Figura 6.22 -	Curva DSC do Complexo: $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	79
Figura 6.23 -	Curva DSC do Complexo: $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	80
Figura 6.24 -	Curva DSC do Complexo: $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	80
Figura 6.25 -	Curva DSC do Complexo: $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	81
Figura 6.26 -	Curva DSC do complexo: $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Energia de ionização para os elementos lantanídeos.	4
Tabela 2.2 -	Configuração eletrônica e cores dos íons lantanídeos (Ln^{3+}).	5
Tabela 2.3 -	Cor dos íons Ln^{3+} , Ln^{4+} e dos seus correspondentes íons Ln^{2+} isoeletrônicos.	6
Tabela 4.1 -	Comparação do Momento Dipolar da ϵ -Caprolactama e N-metil- ϵ -Caprolactama.	22
Tabela 4.2 -	Revisão Bibliográfica dos Compostos Contendo Lactamas e perloratos.	23
Tabela 5.1 -	Reagentes utilizados, todos em grau analítico.	29
Tabela 6.1 -	Dados analíticos referentes aos teores de Lantanídeos, Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.	38
Tabela 6.2 -	Principais propriedades de solventes não aquosos usados em medidas de condutividade e as suas vantagens.	40
Tabela 6.3 -	Intervalos de condutividade molar dos diferentes tipos de eletrólitos para concentração da ordem de 10^{-3} M em acetonitrila.	41
Tabela 6.4 -	Intervalos de condutividade molar dos diferentes tipos de eletrólitos para concentração da ordem de 10^{-3} M em nitrometano.	42
Tabela 6.5 -	Condutância molar em solução de acetonitrila para os complexos de fórmula $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	42
Tabela 6.6 -	Condutância molar em solução de Nitrometano para os complexos de fórmula $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	43
Tabela 6.7 -	Frequências observadas (cm^{-1}) em alguns trabalhos com a N-metil- ϵ -Caprolactama.	46
Tabela 6.8 -	Bandas de vibração do grupo ClO_4^- em função da simetria.	49
Tabela 6.9 -	Algumas frequências (cm^{-1}) observadas, nos espectros de absorção da região do infravermelho, para os compostos de fórmula: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	50
Tabela 6.10 -	Posições angulares (2θ), intensidade relativa (I/I_0) e distâncias interplanares (d) dos compostos: $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	57

Tabela 6.11 -	Posições angulares (2θ), intensidade relativa (I/I_0) e distâncias interplanares (d) dos compostos: $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$	57
Tabela 6.12 -	Posições angulares (2θ), intensidade relativa (I/I_0) e distâncias interplanares (d) dos compostos: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 (\text{N-cf})_3$ Ln = Pr, Nd, Gd e Sm.	58
Tabela 6.13 -	Propriedades físicas medidas e técnicas relacionadas, em análise térmica.	63
Tabela 6.14 -	Intervalos de fusão dos compostos de coordenação.	65
Tabela 6.15 -	Dados relativos às perdas de massa em função da elevação temperatura obtida a partir das curvas termogravimétricas dos complexos.	66
Tabela 6.16 -	Caráter exotérmico e endotérmico dos picos DSC (ou DTA), de acordo com a sua origem física, segundo Gordon.	74
Tabela 6.17 -	Caráter exotérmico e endotérmico dos picos DSC (ou DTA), de acordo com a sua origem química, segundo Gordon.	75
Tabela 6.18 -	Principais aplicações da técnica termoanalítica DSC.	77
Tabela 6.19 -	Valores dos intervalos de temperatura e dos picos endotérmico e exotérmico para os complexos sintetizados de fórmula geral: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.	78

SUMÁRIO

Resumo	VI
Abstract	VII
Lista de Figuras	VIII
Lista de Tabelas	X
1 - Introdução e Objetivos	1
1.2 - Referências Bibliográficas	2
2 - Considerações Gerais sobre os Lantanídeos	3
2.1 - Referências Bibliográficas	12
3 - Considerações gerais sobre o Ácido perclórico e Ânion Perclorato.	13
3.1 - Referências Bibliográficas	16
4 - Considerações Gerais sobre as Amidas Cíclicas	17
4.1 - Referências Bibliográficas	24
5 - Parte Experimental	27
5.1 - Solventes e Reagentes Utilizados	29
5.2 - Sínteses	30
5.2.1 - Preparação dos Carbonatos Básicos de Lantanídeos	30
5.2.2 - Preparação dos Sais Percloratos de Lantanídeos Hidratados	31
5.2.3 - Preparação dos Compostos de Adição	31
5.3 - Caracterização dos Compostos Sintetizados	32
5.3.1 - Análise Quantitativa dos Íons Lantanídeos (III)	32
5.3.2 - Análise Quantitativa de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	32
5.3.3 - Testes de Solubilidade	33
5.3.4 - Medidas de Condutância Eletrolítica	33
5.3.5 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	34
5.3.6 - Difrátogramas de Raios-X (Método do Pó)	34
5.3.7 - Medidas de Intervalo de Fusão	34
5.3.8 - Termogravimetria (TG)	35
5.3.9 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	35
5.4 - Referências Bibliográficas	36

6 -	Resultado e Discussões	37
6.1 -	Aspectos Gerais Sobre os Compostos de Adição	37
6.2 -	Dados Analíticos e Estequiometria Sugerida.	37
6.3 -	Medidas de Condutância Eletrolítica	39
6.4 -	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.	44
6.4.1 -	Características vibracionais do N-Metil-ε-Caprolactama	45
6.4.2 -	Características vibracionais do ânion Perclorato.	47
6.5 -	Difração de Raios-X.	55
6.6 -	Análise Térmica.	62
6.6.1 -	Considerações Sobre Análise Térmica.	62
6.6.2 -	Termogravimetria (TG)	64
6.6.3 -	Calorimetria exploratória diferencial(DSC)	73
6.7 -	Considerações Finais	83
6.8 -	Referências Bibliográficas	86
7 -	Perspectivas Futuras	91

1- Introdução e objetivos

A pesquisa em Química de Coordenação é uma das linhas mais vigorosas de investigação para os Químicos inorgânicos. Foi introduzida no Brasil por Heinrich Rheinbolt (1891 – 1971), que foi orientado por Paul Pfeiffer. Este por sua vez fora o discípulo do célebre Alfred Werner [1,2].

Heinrich Rheinbolt foi o orientador do doutorado de Geraldo Vicentini (1928-2003), que também foi um dos pioneiros da Química de Coordenação no Brasil, destacando-se, no estudo de complexos de lantanídeos. A sua linha de pesquisa é muito destacada em todo Brasil, pois os seus antigos alunos prosseguem os estudos dos complexos de lantanídeos em outras partes do território nacional. [1,3]

O presente trabalho tem como objetivo descrever a síntese, caracterização e comportamento térmico dos compostos de coordenação obtidos a partir da reação dos sais dos percloratos de lantanídeos (III) hidratados com a amida cíclica, N-Metil-ε-Caprolactama (NCA).

Os complexos foram sintetizados e caracterizados através de várias técnicas instrumentais, tais como:

- Condutância eletrolítica Molar;
- Análise de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio;
- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho;
- Difração de raio-X;
- Ponto de fusão;
- Análise térmica (termogravimetria: TG/DTG e calorimetria: DSC).

1.2 – Referências Bibliográficas:

- 1- FARIAS, ROBSON F. DE; Química de Coordenação: fundamentos e atualidades; Ed. Átomo; (2005); 1ª Edição; pág: 17.
- 2- SILVA, Denise D. da; FARIAS, Robson F. de; NEVES, Luiz Seixas DAS; História da Química no Brasil; Ed. Átomo; (2006); 2ª edição: 62.
- 3- Senise, Paschoal E.A; Toma, Henrique E.; Petraghiani, Nicola.; QUIMICA NOVA, Vol. 26, (2003), nº 2, 296.

2 - Considerações Gerais sobre os Lantanídeos

Os 14 elementos que se seguem ao lantânio na série lantanídica da tabela periódica têm como característica o estado de oxidação $3+$ como forma mais estável. Além deste estado, os íons európio, samário e itérbio também apresentam certa estabilidade em solução aquosa para o estado de oxidação $2+$ e o cério para o estado de oxidação $4+$. As configurações eletrônicas e a ocorrência de outros estados de oxidação além do $3+$ para alguns dos elementos sugerem que existe alguma estabilidade extra quando o conjunto de orbitais $4f$ encontra-se semi-preenchido ou totalmente preenchido com os elétrons [1].

A Tabela 2.1 apresenta o potencial de redução, a soma das três primeiras energias de ionização e o raio iônico dos lantanídeos em função do número atômico. Os valores das Soma das três primeiras energias de ionização é baixa, por isso o estado de oxidação $3+$ têm caráter iônico e o íon Ln^{3+} domina a química desses elementos, caracterizando-os como elementos muito eletropositivos [1,2].

Tabela 2.1 – Energia de ionização para os elementos lantanídeos.

Elemento	Símbolo e número Z	E° (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
Ítérbio	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.

Os valores dos potenciais padrão de redução para os íons de Ln^{3+} , relacionados na Tabela 2.1, demonstram a grande semelhança química desses elementos. Devido a essa semelhança, há uma dificuldade em efetuar a separação dos elementos, e muitos dos trabalhos primordiais na química dos lantanídeos foram usando-se misturas [1], sendo por isso, muitas vezes conhecidos como terras raras, mesmo não sendo raros na natureza [3,4,5].

Muitos íons trivalentes dos lantanídeos são coloridos, tanto no estado sólido como em solução [1,3]. A Tabela 2.2 apresenta a relação entre cor e o número de elétrons *f* para a série lantanídica.

Tabela 2.2 – Configuração eletrônica e cores dos íons lantanídeos (Ln^{3+}).

Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica	Cor dos íons Ln^{3+}
Lantânio	La	$4f^0 5d^1 6s^2$	Incolor
Cério	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	Incolor
Praseodímio	Pr	$4f^2 5d^1 6s^2$	Verde
Neodímio	Nd	$4f^3 5d^1 6s^2$	Lilás
Promécio	Pm	$4f^4 5d^1 6s^2$	Rosa
Samário	Sm	$4f^5 5d^1 6s^2$	Amarelo
Európio	Eu	$4f^6 5d^1 6s^2$	Rosa pálida
Gadolínio	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	Incolor
Térbio	Td	$4f^8 5d^1 6s^2$	Rosa pálida
Disprósio	Dy	$4f^9 5d^1 6s^2$	Amarelo
Hólmio	Ho	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	Amarelo pálido
Érbio	Er	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	Rosa
Túlio	Tm	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	Verde pálido
Ítérbio	Yb	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	Incolor
Lutécio	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	Incolor

Os estados de oxidação ($2+$ e $4+$), não apresentam cores semelhantes à de seus parceiros trivalentes isoeletrônicos em relação ao preenchimento dos orbitais *f* (Ce^{4+} é laranja – avermelhado, Sm^{2+} , vermelho, Eu^{2+} , cor de palha; Yb^{2+} , verde), conforme mostrado na Tabela 2.3 [1,2,3].

A cor surge por causa da absorção de luz em determinado comprimento de onda, correspondentes a determinadas transições eletrônicas. Todos os íons dos lantanídeos mostram absorção na região do visível e do ultravioleta próximo do espectro, exceto Lu^{3+} , que possui um subnível f completo. Estas colorações são devidas às transições f-f [1,3,4].

Tabela 2. 3 – Cor dos íons Ln^{2+} , Ln^{3+} e dos seus correspondentes íons Ln^{3+} isoeletrônicos.

Íons Ln^{2+} e Ln^{4+}	Cor dos íons	Configuração eletrônica	Íons Ln^{3+}	Cor dos íons
Ce^{4+}	Laranja avermelhado	$4f^0$	La^{3+}	Incolor
Sm^{2+}	Vermelho vivo	$4f^6$	Eu^{3+}	Rosa pálido
Eu^{2+}	Amarelo pálido	$4f^7$	Gd^{3+}	Incolor
Yb^{2+}	Verde	$4f^{14}$	Lu^{3+}	Incolor

Os sais de lantanídeos (III) geralmente contêm água de cristalização. A solubilidade de muitos destes sais segue os padrões do Grupo II da tabela periódica tais como, os cloretos e os nitratos que são solúveis em água, e os oxalatos, carbonatos e fluoretos são pouco solúveis. Ao contrário do que ocorre no Grupo II, contudo, os sulfatos são solúveis. Muitos dos lantanídeos formam sais duplos com correspondentes sais do Grupo I da tabela periódica e com amônio, por exemplo, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) [1,2,5].

As medidas magnéticas para íons lantanídeos, na forma de hidratos e outros complexos, revelam a ocorrência de desdobramentos de campo cristalinos bem menores que os dos íons de metais de transição [2,6]. Isso se deve ao fato dos orbitais 4f serem internos, estando protegidos das interações fortes com os ligantes pelos elétrons dos níveis 5s e 5p totalmente preenchidos, e que se encontram mais afastados do núcleo que os elétrons 4f, em virtude dessa pequena interação com os ligantes, os elétrons 4f nos complexos de íons lantanídeos têm muitas das características iônicas apresentadas quando pelos íons livres, na forma gasosa [1,2,3].

A absorção de luz por complexos de metais de transição dá origem a bandas de absorção bastante largas. As larguras das bandas espectrais são determinadas, em grande parte, pelas interações fortes provocadas pelas vibrações dos ligantes. Nos complexos de lantanídeos as bandas de absorção se apresentam bastante finas, inferior a 1nm, devido à fraca interação dos elétrons 4f com os ligantes [4,6]. A Figura 2.1, mostra o espectro eletrônico do Pr^{3+} entre 15000 e 50000 cm^{-1} . O espectro eletrônico do $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ também é mostrado para ilustrar as diferenças nas larguras das bandas dos espectros dos íons do bloco d e os íons lantanídeos [6].

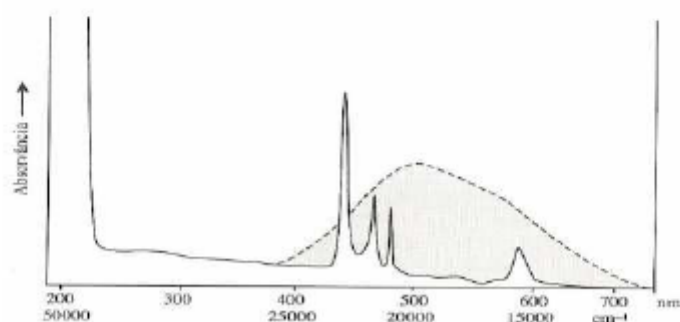


Figura 2.1 – Espectro eletrônico do $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (linha cheia) e o espectro eletrônico do $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (linha pontilhada).

Normalmente, descendo um grupo da tabela periódica, aumentam os raios covalentes e os raios iônicos, devido ao sucessivo preenchimento de novos níveis eletrônicos. Ao longo de um período, os raios covalentes e os raios iônicos decrescem, devido ao aumento da carga nuclear efetiva, e a proteção incompleta desta carga pelos novos elétrons adicionados faz com que todos os elétrons sejam mais atraídos pelo núcleo. O efeito protetor dos elétrons decresce na ordem s, p, d, f.

A redução do raio iônico de um íon para outro e o efeito acumulado nos 14 elementos situados entre o Ce e Lu são de cerca de 0,2 ângstrons. Isto é conhecido como recuo lantanídico, ou contração lantanídica.

As propriedades de um íon dependem do seu tamanho e de sua carga. Como o ítrio (Y), possui um raio 0,9 Å, um valor maior que os quatro últimos lantanídeos. A contração lantanídica é suficiente para que esse elemento seja colocado entre os elementos hólmio e disprósio, por isso as propriedades deste se torna muito semelhante aos dos íons lantanídeos, o que faz com que este íon seja encontrado juntamente com os íons lantanídeos na natureza [1,2,6,7].

Considerando os íons lantanídeos tripositivos, verifica-se que com o decréscimo do raio iônico também ocorre, uma diminuição no número de coordenação, um aumento na estabilidade termodinâmica, um aumento do caráter covalente da ligação metal-ligante, um decréscimo na temperatura de decomposição térmica, alteração nas solubilidades dos complexos, um decréscimo na basicidade, um aumento na dificuldade de oxidação, decréscimo no caráter iônico de compostos binários sólidos [7].

Os íons lantanídeos trivalentes pertencem à classe "d" na classificação de AHRLAND, CHATT & DAVIES [8], ou podem ser classificados como ácidos duros segundo o conceito de PEARSON [9]. Os íons dessa classe se ligam às bases duras, preferencialmente aquelas que possuem oxigênio ou nitrogênio como átomo doador e fracamente às bases moles, contendo enxofre ou fósforo como doador [10]. Moléculas de água e íons hidróxidos são particularmente fortes em relação aos íons Ln^{3+} , de modo que, em solução aquosa, apenas ligante contendo grupos doadores com oxigênio carregados negativamente podem ligar-se fortemente ao centro metálico. A coordenação metal-ligante ocorre predominantemente através de ligações iônicas na presença de ligantes monodentados ou multidentados que contenham pelo menos um ou dois grupos doadores, apresentando oxigênios carregados negativamente [11].

Os números de coordenação menores que 6 são pouco frequentes para os compostos de lantanídeos (III) e ocorrem somente com ligantes volumosos, sendo os números de coordenação 7, 8 e 9 mais comuns para estes íons, chegando a atingir números mais altos, tais como 10, 11 e 12, dependendo da natureza do ligante envolvido na complexação, resultando em uma grande variedade estereoquímica [1,3,6].

A variedade estereoquímica dos poliedros de coordenação mais comumente observados é mostrada nas Figuras 2.2 e 2.3.



Figura 2.2 - Estruturas idealizadas de complexos com números de coordenação maiores que 8 [6].

A ausência de caráter direcional das ligações faz com que o arranjo dos ligantes dependa dos fatores estéricos, das repulsões mútuas entre os ligantes, das propriedades dos ligantes e do raio dos íons lantanídeos (III).

A repulsão mútua entre os ligantes e os impedimentos estéricos, são fatores que tem uma grande influencia na distribuição dos ligantes ao redor do íon metálico [11], os quais assumem uma importância especial, em função da natureza da ligação metal - ligante e da participação não significativa dos orbitais 4f nas respectivas ligações.

Coordenação			
Número	Geometria	Poliedro	Observação
7 Bipiramidal pentagonal			Pouco comum
7 Octaédrica monocapuzada*			Pouco comum
8 Dodecaédrica			É o arranjo geométrico mais eficiente para oito ligantes equivalentes
8 Antiprismática quadrada			Pouco comum
8 Cúbica			Rara; encontrada somente nos complexos contendo os íons metálicos maiores
8 Bipiramidal hexagonal			Bastante comum em complexos octacoordenados de metais contendo ligantes <i>trans</i> díoxo

Figura 2.3 - Estruturas idealizadas para os números de coordenação 7 e 8[6].

Compostos de lantanídeos encontram uma ampla gama de aplicações, muitos das quais estão associadas a suas transições eletrônicas f-f. O óxido de európio ou o orto-vanadato de európio é utilizado como fósforo vermelho nas telas dos televisores e dos terminais de computadores, e o neodímio (Nd^{3+}), samário (Sm^{3+}) e o hólmio (Ho^{3+}) são empregados em lasers de estado sólido. Os compostos de lantanídeos têm propriedades catalíticas e é muito utilizado no tratamento de emissões automotivas e em processos de craqueamento de frações do petróleo. Devido ao fato de o íon cério absorver fortemente na região do ultravioleta, é muito utilizado na fabricação de lentes oftálmicas especiais para uso solar e na fabricação de recipientes de vidro que absorvem a radiação ultravioleta para serem usados, por exemplo, para armazenar alimentos que são afetados pela luz. Uma mistura Eu/Ce é utilizada na fabricação de óculos escuros. Apresentam também uma vasta aplicação como ímãs permanentes (SmCo_5 e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) com maior campo magnético específico que se conhece. Esses ímãs são utilizados em motores, relógios, tubos de microondas, transporte e memória de computadores, sensores, geradores, microfones, raios-X, imagem de ressonância magnética (IRM), separação magnética. Eles são usados também como agentes de contraste em RMN, devido às suas propriedades magnéticas [4,12].

2.1 – Referências Bibliográficas

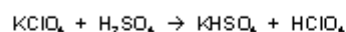
- 1- LEE, J. D.; Química Inorgânica não tão concisa; tradução da 5ª edição inglesa / Henrique E. Toma, Kōji Araki, Reginaldo C. Rocha; São Paulo: Edgard Blücher; Edição 5ª, (1999); pág: 438, 311.
- 2- COTTON / WILKINSON; Química inorgânica; tradução Horácio Macedo; Ed. LTC; 1ª Edição; (1978); pág: 467.
- 3- COTTON, SIMON; Lanthanide e Actinide Chemistry; John Wiley & Sons Ltd; 1ª Edição (2006); pág: 2 e 3; 51 a 54.
- 4- SHREVE, D. F. / ATKINS, P.W.; Química Inorgânica; tradução: Maria Aparecida Gomes; 3ª edição; Porto Alegre: Bookman; (2003); pág: 352.
- 5- CHAMBERS, C. / HOLLIDAY, A. K.; Modern inorganic chemistry; Butterworth & Co (Publishers) Ltd; 1ª Edição; (1975); pág: 441.
- 6- Jones, Chris J.; A Química dos elementos dos Blocos d e f; tradução: Maria Domingues Vargas; 1ª Edição; Porto Alegre: Bookman; (2002); pág: 141 e 142.
- 7- Silva, Elias Meira da; Composto de adição dos cloroacetatos de lantanídeos (III) tendo como ligantes o ϵ -caprolactama e a N-metil - ϵ -caprolactama; Tese de doutorado; USP; São Paulo; (1995); pág.8
- 8- Arland, S.; Davies, N.R.; quart. J. Chem. Soc.; 12, (1958), 265.
- 9- Pearson, R. G.; J. Am. Chem. Soc.; 85, (1963), 3533.
- 10- Fosberg, J. H.; Coord. Chem. Rev.; 10, (1973), 195.
- 11- Cardoso, Maria da Conceição Campos; Síntese, caracterização e estudo por difração de raio x de complexos com perclorato de lantanídeos (III) e lactamas; Tese de doutorado; UFSC; São Paulo; (2005); pág.7.
- 12- Martins, Tereza S.; Isolani, Paulo Celso; Terras raras: aplicações industriais e biológicas, Quím. Nova, Vol. 28, (2005), Nº1, 111-117.

3 - Considerações Gerais sobre o Ácido Perclórico e Ânion Perclorato

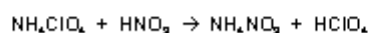
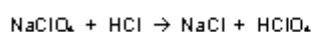
O ácido perclórico é um dos mais poderosos ácidos inorgânicos. Seu potencial de ionização é muito alto. É um poderoso oxidante e extremamente instável. Deixando cair uma gota do ácido sobre papel ou madeira, pode haver inflamação instantânea. Sobre carvão vegetal, acontecerá uma explosão.

O ácido perclórico é o único dos oxiácidos do cloro que pode ser isolado no estado puro. É um líquido incolor, oleoso, à temperatura ambiente e, quando puro, é bastante instável, decompondo-se explosivamente [1]. O ácido perclórico, HClO_4 , é disponível comercialmente na concentração de 70 a 72 % em peso, onde entra em ebulição a 203 °C com evolução de cloro, e deve-se evitar o contato direto deste com bons agentes redutores e com matéria orgânica.

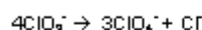
O ácido perclórico pode ser obtido através de vários métodos. A síntese de quantidades grandes de HClO_4 anidro foi descrita por Mascherpa [2], destilando o perclorato de potássio com ácido sulfúrico concentrado sob reduzida pressão (13×10^2 Pa):



A partir desta síntese, surgiram outras com processos semelhantes, como por exemplo, a ação do ácido clorídrico concentrado sobre o perclorato de sódio e destilação [3], ou a reação de ácido nítrico diluído com perclorato de amônio [4]:



Os Percloratos poderiam ser produzidos pela oxidação eletrolítica dos cloratos, porém essa reação é muito lenta e de pouca utilidade, porque a desproporcionamento do ClO_3^- a ClO_4^- e Cl^- , apesar de favorável, é cineticamente proibida [4,5,6].



O íon perclorato foi descoberto em 1816 e a sua habilidade de coordenação foi demonstrada somente em 1961 por Hathaway e Underhill [7] através da interpretação dos espectros infravermelho do perclorato de cobre. Durante os anos seguintes o perclorato (ClO_4^-) foi classificado como um ânion de coordenação e sua basicidade muito fraca, de acordo com a teoria de Brönsted, são correlacionados à acidez muito forte de HClO_4 ($\text{p}K_a = -18$) [7].

Em vista da basicidade de Brönsted e da carga negativa única do íon perclorato, (ClO_4^-), ele é uma base de Lewis fraca, com pouca tendência a formar complexos com cátions em solução aquosa. Deste modo os percloratos de lantanídeos são freqüentemente usados para estudar as propriedades dos íons hexaágua em solução [8]. O íon ClO_4^- é usado como um íon fracamente coordenante que pode ser deslocado de um complexo por outros ligantes, ou como um ânion de tamanho médio que pode estabilizar sais sólidos contendo complexos catiônicos grandes com ligantes facilmente deslocáveis [5,8].

O perclorato (ClO_4^-) é usado ainda amplamente para o estudo do comportamento dos cátions na solução na ausência de toda a interferência aniônica. Como exemplo, o etil perclorato sintetizado primeiramente em 1862 [9,10].

Desde a descoberta do etil perclorato, outros percloratos orgânicos puros e numerosos foram preparados e caracterizados. Informações de percloratos inorgânicos puros eram escassos e restritos aos sais iônicos [7].

Percloratos de quase todos os metais eletropositivos são conhecidos hoje, exceto para cátions (K^+ , Rb^+ , Cs^+) todos são solúveis em água [1,4,11].

Apresentando estrutura tetraédrica, o íon perclorato forma sólidos iônicos semelhantes a outros íons tetraédricos, como o BF_4^- , MnO_4^- e SiO_4^{4-} .

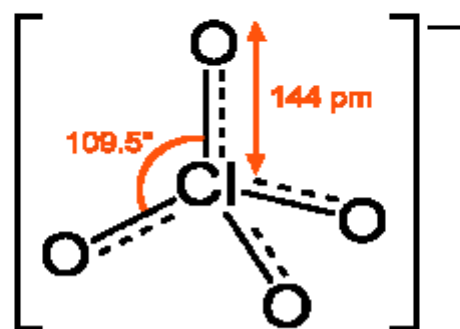


Figura 3.1: Íon perclorato e a sua estrutura tetraédrica.

3.1 – Referências Bibliográficas

- 1 - Russel, John B.; Química Geral; editora McGraw-Hill Ltda; 1ª edição; São Paulo; (1981); pág. 643.
- 2 - G.F. Goodeve; F.D. Richardson; J. Chem. Soc. (1937), 224.
- 3 - Atkins, Peter; Jones, Loretta; Princípio de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente; Editora Bookman; 3ª edição; Porto Alegre; (2006); pág. 684.
- 4 - Lee, J. D.; Química Inorgânica não tão concisa; tradução da 5ª edição inglesa / Henrique E. Toma, Koiti Araki, Reginaldo C. Rocha; São Paulo: 5ª edição; Edgard Blücher; (1999); pág:311, 438.
- 5 - Shriver, D. F / Atkins, P.W.; Química Inorgânica; tradução: Maria Aparecida Gomes; 3ª edição; Porto Alegre: Bookman; (2003); pág: 352.
- 6 - Disponível em: < <http://inorgan221.iq.unesp.br/quimgeral/halogenios/halogenios.html> >; consultado: 16/11/2007.
- 7 - Jean-Louis Pascaud and Frédéric Favier ; Inorganic perchlorate complexes; Coordination Chemistry Reviews; Vol. 178 – 180, Part 1, December (1998), Pages 885 – 902.
- 8 - Mathias S. Wickleder; Inorganic Lanthanide Compounds with Complex Anions; Chem. Rev., (2002), 102, (6), pp 2011–2088.
- 9 - N.S. Zefirov, V.V. Zhdankin and A.S. Kor'min. Russ. Chem. Rev. 57 (1988), p. 1041.
- 10 - M. Schmeisser and K. Brandle; Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 5; (1963), p.41.
- 11 - COTTON / WILKINSON; Química inorgânica; tradução Horácio Macedo; 1ª Edição; Ed. LTC; (1978); pág: 467.

4 - Considerações Gerais sobre as Amidas Cíclicas

As amidas constituem uma das classes de compostos que mais foram estudadas ultimamente. Os estudos realizados têm como base a originalidade de suas propriedades físicas e químicas e também a sua particular importância nas investigações da química de macromoléculas biológica, como proteínas e peptídeos, nas atividades farmacológicas antitumores, na síntese de complexos metálicos, que podem ser usados como catalisadores em acilação de Fiedel-Crafts, em reação de Diels-Alder, como ligantes que atuam no sítio de coordenação (simetria) e a sua compreensão, sabendo-se que este possui um alto potencial ligante na formação de complexos com íons metálicos de transição dos blocos d e f. [1,2,3]

As propriedades químicas de amidas assemelham-se a de outros compostos derivados de ácidos carboxílicos, como ésteres, anidridos e cloretos de ácido. No entanto, com relação a algumas propriedades físicas, tais como ponto de fusão e ebulição de amidas primárias e secundárias (mono substituídas), os valores são mais altos do que aldeídos e cetonas de massa molecular relativamente semelhante. Essas anomalias observadas em tais propriedades físicas são provenientes da formação de dímeros ou cadeias mais longas, provenientes de interações intermoleculares, especificamente, ligações de hidrogênio [4].

As amidas são caracterizadas como bases de Lewis frente aos ácidos correspondentes, como por exemplo, 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 dissustituídas.

As lactamas são amidas cíclicas, que podem ser formado por:

- um rearranjo catalisado por ácido de oximas no rearranjo de Beckmann [5];
- cetonas cíclicas e amônia na reação de Schmidt [6];
- uma ciclização de aminoácidos, onde os grupos amino e carboxílico se unem, sob aquecimento, para formar a lactama [7,8];
- uma iodolactamização [9];
- uma catálise com cobre em cicloadição 1,3-dipolar de alcinos e nitronas na reação de Kinugasa [10].

As Figuras 4.1, 4. 2 e 4.3, mostram algumas das reações de formação das lactamas.

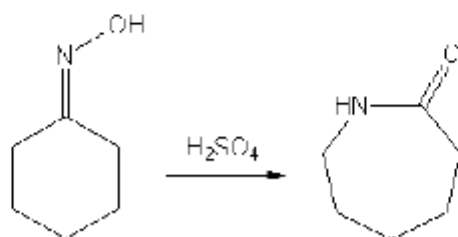


Figura 4.1 - O rearranjo de Beckmann ou transposição de Beckmann.

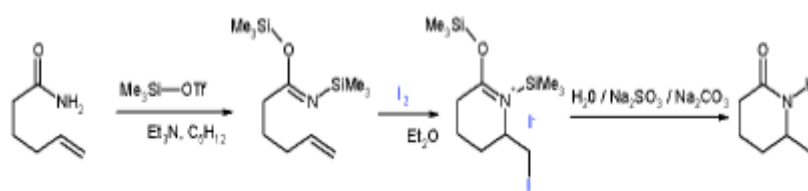


Figura 4.2 – Reação de iodolactamização.

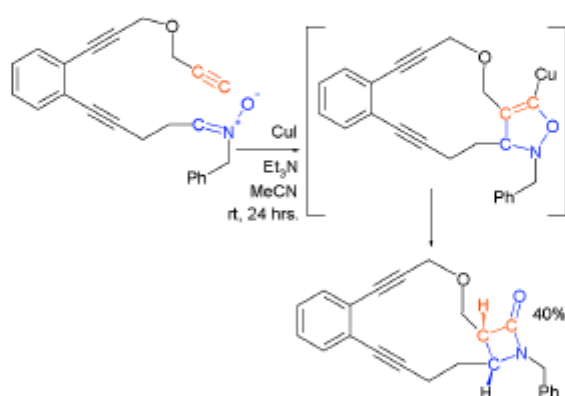


Figura 4.3 – Reação de Kinugasa.

Dependendo do tamanho do anel, as lactamas podem apresentar-se sob a conformação de *cis* ($n < 7$) ou *trans* ($n > 7$) [7,11,12]. Em geral, as lactamas com anéis inferiores ou iguais a sete membros, são as mais estudadas e as absorções nas formas *cis* ocorrem com energias menores que as formas *trans*, indicando uma maior flexibilidade do anel na conformação *trans* [13,14,15].

As lactamas possuem pelo menos dois átomos capazes de se coordenarem a um íon metálico; um é o átomo de oxigênio da carbonila e o outro o átomo de nitrogênio da amida.

BRIGGHT e colaboradores, 1965 [16], prepararam e analisaram os espectros de uma série de compostos de percloratos de níquel (II) e cromo (III) com as lactamas: ϵ -Caprolactama, δ -Valerolactama, γ -Butirolactama, e estabeleceram o poder doador relativo das referidas amidas, através do parâmetro do campo ligante, Dq. Os autores ainda observaram que o oxigênio das lactamas é melhor doador que o oxigênio carbonílico das cetonas. Tal comportamento foi atribuído a deslocalização do par de elétrons não ligados do nitrogênio para um orbital molecular π , envolvendo O, C e N [17].

A constatação de que a coordenação da lactama ao centro metálico se dá pelo átomo de oxigênio ou nitrogênio, em geral, é feita através de comparação entre os espectros vibracionais de absorção dos complexos com os das lactamas livres. Em compostos onde a coordenação ocorre através do átomo de oxigênio da carbonila, a frequência do estiramento $\nu_{C=O}$, da lactama é deslocada para frequência mais baixa e, como consequência, haverá um deslocamento da frequência do estiramento do grupo ν_{C-N} para regiões mais altas. Porém se a coordenação ocorrer pelo nitrogênio, a absorção referente ao estiramento $\nu_{C=O}$ ocorrerá em uma região de maior frequência e a referente ao estiramento ν_{C-N} aparecerá em uma região de frequência mais baixa.

MUNHOZ e colaboradores, 1998 [18], assim como BRIGGHT, constatou através do estudo dos compostos de δ -Valerolactama com perrenatos de lantanídeos, que também esta lactama se coordena através do oxigênio carbonílico com os íons lantanídicos (III).

Apesar do grande potencial ligante do átomo de oxigênio, PENLAND e colaboradores, (1957) [19], estudando alguns complexos de Pd (II) e Pt (II) com a uréia, observaram que a coordenação ocorria através do átomo de nitrogênio.

O grupo funcional carbonila é formado por uma ligação sigma e uma ligação pi. A ligação 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 e o par de elétrons deslocalizado do nitrogênio, ocupando um orbital molecular pi, o qual intensifica a polarização no átomo de oxigênio, possibilitando uma interação mais eficiente com centros metálicos deficientes de elétrons, por isso os íons metálicos capazes de formar compostos de adição com ligantes fortemente polarizados devem preferir a coordenação através do átomo de oxigênio, que apresenta maior contribuição nesse tipo de ligação como o que ocorre no caso dos lantanídeos tripositivos e outros íons receptores fortes de pares de elétrons [16].

Quando radicais orgânicos (alquila, arila), substitui o átomo de hidrogênio na ligação com o nitrogênio, (lactama N-Substituída) verifica-se um aumento na capacidade doadora do nitrogênio e no oxigênio, no entanto o nitrogênio não é favorecido para uma coordenação, pois o impedimento estérico gerado através do radical do N-substituído dificulta uma possível coordenação com o nitrogênio, o que por sua vez favorece a coordenação através do átomo de oxigênio aos centros metálicos deficientes de elétrons [20].

A Figura 4.4 mostra a estrutura do grupo amídico através dos híbridos de ressonância para o ligante N-metil-ε-Caprolactama (NCa).

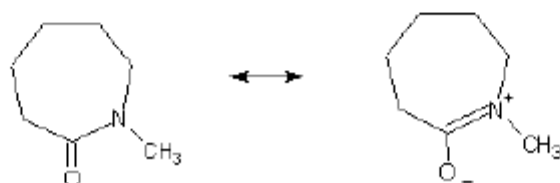


Figura 4.4 - Híbridos de ressonância da N-metil-ε-Caprolactama.

Podemos verificar o aumento da densidade da carga no oxigênio carbonílico da lactama através da comparação do momento dipolar da ϵ -Caprolactama com a N-metil- ϵ -Caprolactama (NCaI), conforme mostra a Tabela 4.1 [20].

Tabela 4.1 - Comparação do Momento Dipolar da ϵ -Caprolactama e N-metil- ϵ -Caprolactama.

Ligante	Momento Dipolar
ϵ -Caprolactama.	3,88
N-metil- ϵ -Caprolactama.	4,23

Estudos termoquímicos dos calores entálpicos envolvendo o sistema ϵ -Caprolactama-fenol, e N-metil- ϵ -Caprolactama-fenol, confirmaram que o aumento na densidade de carga no átomo de oxigênio do grupo amídico para a lactama N-sustituída é devido ao efeito indutivo provocado pelo grupo metila [21].

As amidas cíclicas primárias apresentam a capacidade de formar cadeias através de ligações de hidrogênio acarretando um aumento no ponto de fusão em relação às amidas cíclicas N-sustituído. Assim, a ϵ -caprolactama (CaI), δ -valerolactama (VaL), γ -butirolactama (BuL), α -enantolactama, 2-azadotridecanona são sólidas à temperatura ambiente, enquanto que a N-metil- ϵ -caprolactama (NCaL), N-metil- δ -valerolactama (NValL) e a N-metil- γ -butirolactama (NBuL) são líquidas nas mesmas condições.

A Tabela 4.2 apresenta uma revisão bibliográfica dos compostos contendo lactamas como ligantes e o perclorato como íon coordenante, encontrados na literatura.

Tabela 4.2 - Revisão Bibliográfica: Compostos Contendo Lactamas e Percloratos.

Composto	Resumo	Ref
$M(ClO_4)_2 \cdot 6C_4H_7NO$ M = Cr, Mn, Fe, Al, Pb, Cu, Mg, Ca, Zn, Cd, Co.	Síntese e caracterização através dos espectros eletrônicos de absorção na região do infravermelho. Determinação do intervalo do ponto de fusão.	22
$M(ClO_4)_2 \cdot 6C_4H_7NO$ M = Ni, Cr	Síntese e caracterização através dos espectros eletrônicos de absorção na região do infravermelho e visível. Determinação dos parâmetros do campo ligante.	13
$MX_2 \cdot 6C_4H_7NO$ X = Cl, Br, ClO_4^- , BF_4^-	Síntese e caracterização através dos espectros eletrônicos de absorção na região do infravermelho, condutância molar e medidas de susceptibilidade magnética.	23
$Ln(ClO_4)_3 \cdot 8C_4H_7NO$ $Ln(ClO_4)_3 \cdot 8C_4H_7NO$ Ln = lantanídeos $Ln(ClO_4)_3 \cdot 3C_{11}H_{19}NO \cdot 6H_2O$	Síntese, caracterização e estudos por difração de raios x de complexos com perclorato de lantanídeos (III) e lactamas (2- pirrolidinona, ϵ -Caprolactama, e 2-azaciclotridecanona).	7
$Ln(ClO_4)_3 \cdot 8C_4H_7NO$ Ln = La – Ho $Ln(ClO_4)_3 \cdot 7C_4H_7NO$ Ln = Er – Lu, Y	Síntese, propriedades e estrutura dos complexos de perclorato de lantanídeos com a δ -Valerolactama. Estudos dos espectros de absorção na região do infravermelho e visível, condutância molar, difração de raios x.	24
$Ln(ClO_4)_3 \cdot 8C_4H_7NO$ Ln = La – Tb $Ln(ClO_4)_3 \cdot 7C_4H_7NO$ Ln = Dy – Yb, Y	Complexos de metais de terras raras com a N-metil- γ -butirolactama. Estudos espectros eletrônicos de absorção na região do infravermelho, condutância molar.	25
$Ln(ClO_4)_3 \cdot 8C_4H_7NO$ Ln = La, Nd, Sm, Eu AZA = 2- azaciclononanona	Determinação dos parâmetros cinéticos da degradação térmica de complexos entre percloratos de terras raras com 2- azaciclononanona (AZA).	26
$Ln(ClO_4)_3 \cdot 8C_4H_7NO$ Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Y	Complexos de metais de terras raras com a N-metil- γ -butirolactama. Estudos espectros eletrônicos de absorção na região do infravermelho, condutância molar.	27
$M(ClO_4)_2 \cdot 6C_4H_7NO$ M = Mg, Ca, Sr, Al, In, Cd. $LiClO_4 \cdot 4C_4H_7NO \cdot 2H_2O$ $NaClO_4 \cdot 2C_4H_7NO \cdot H_2O$ $Zn(ClO_4)_2 \cdot 4C_4H_7NO$	Complexos de metais de representativos e transição com a N-metil- γ -butirolactama. Estudos espectros eletrônicos de absorção na região do infravermelho, condutância molar, difração de raio-X.	28
$M(ClO_4)_2 \cdot 6X$ M = Ni; Cr; X = L ₁ ; L ₂ ; L ₃ ; L ₄ L = C ₄ H ₇ NO (I) L ₂ = C ₄ H ₇ NO · CH ₃ (II) L ₃ = C ₆ H ₉ NO (III) L ₄ = C ₆ H ₇ NO (III) L ₅ = C ₇ H ₉ NO (IV)	Complexos de metais de transição com a butirolactama (I), N-metil- γ -butirolactama (II), valerolactama (III), caprolactama (IV) e N-metil- ϵ -Caprolactama (V). Estudos espectros eletrônicos de absorção na região do infravermelho, resultados dos parâmetros do campo ligante.	29

4.1 – Referências Bibliográficas

- 1 - Teotonio, Ercules Epaminondas de Souza; Síntese, Caracterização e Estudos Espectroscópicos de Complexos de Íons Lantanídeos Trivalentes com N-(X-metil 2-piridil) Acetamidas; Dissertação de mestrado; UFPB; João Pessoa; (2000); Cap. 1; pág. 2.
- 2 - Kawada, A.; Mitama, S. and Kobayashi, S.; J. Chem. Soc. Comm.; 14; (1993); 1157-1158.
- 3 - Dudley, H. W. and Fleming, I.; (1995). Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. Fifth Edition. The McGraw-Hill companies.
- 4 - Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. and Morrill, T. C.; (1994). Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Quinta edição. Guanabara Koogan.
- 5 - Kusama, H.; Yamashita, Y.; Naradaka, K.*Bull. Chem. Soc. Jpn., (1995), 68, 373-377.
- 6 - Organic Syntheses, Coll. Vol. 10, (2004); p.207 Vol. 79, (2002), p.165.
- 7- Cardoso, Maria da Conceição Campos; Síntese, caracterização e estudo por difração de raios-x de complexos com perclorato de lantanídeos (III) e lactamas; Tese de doutorado; UFSC; São Paulo; (2005); pág.7.
- 8 - Wade, L. G., Jr. – Organic Chemistry, 3th ed., USA, (1995).
- 9 - Spencer Knapp, Frank S. Gibson Organic Syntheses Organic, Coll. Vol. 9, (1998); p.516; Vol. 70, (1992); p.101.
- 10- A novel synthesis of -lactam fused cyclic enediyne by intramolecular Kinugasa reaction Runa Pal and Amit Basak Chem. Commun., (2006), 2992-2994.
- 11 - R. Hisgen and H. Walz, Chem. Ber., 69, (1956), 2799.

- 12 - Hallan, H. E.; Jones, C. M.; J. Chem. Soc.; (A); (1969), 1033.
- 13 - M. Tsuboi, Bull. Chem. Soc. Jap., 22, (1949), 855.
- 14 - Hallan, H. E.; Jones, C. M.; J. Mol. Structure; 5; (1970), 1.
- 15 - Hallan, H. E.; Jones, C. M.; J. Mol. Structure; 1; (1968), 413.
- 16 - Bright, J.H.; Drago, R.S.; Hart, D.M.; D.M & Madan, S. K. - Inorg. Chem., 4, (1965), 18.
- 17 - Madan, S.K.; "Coord. Chemistry of Cyclic Amides"; Coord. Chemistry; Rev.; pág. 139, Plenum Press, N.Y.; (1969).
- 18 - Munhoz, C.; Isolani, P.C.; Vicentini, G. & Zucherman-Schepctor, J.- J. Alloys Comp., 782, (1998), 275-277.
- 19 - Penland, R. B.; Mizushima, S.; Curran, C. and Quagliano, J. V.; J. Amer. Chem. Soc.; 79, (1957), 1575.
- 20 - Ogata, N.; Bull. Chem. Soc. Japan.; 32, (1959), 813.
- 21 - Schmulbach, C. D.; Hart, D. M.; J. Org. Chem.; 29, (1964), 3122.
- 22 - Madan, S. K.; Denk, H. H.; J. Inorg. Nucl. Chem; 27, (1965), 1049.
- 23 - Dusek, B.; Kutek, F.; Inorg. Chem. Technol.; 24(8), (1980), 33; apud chem. Abstr.; 95, (1981), 107.
- 24 - Carvalho, L.R.F.; Zinner, L. B.; Vicentini, G.; Inorg. Chimica Acta, 191, (1992), 49-56.
- 25 - Niedzielski, R. J.; Horvath, J. C.; J. Inorg. Nucl. Chem.; 30, (1968), 1271.

- 26 - Pedrosa, A. M. G.; Batista, M. K. S.; Borges, F. M. M.; Zinner, L. B.; Scatena Júnior, H.; Melo, D. M. de A.; *Eclética Química*, vol.27, (2002).
- 27 - Miller, W. V.; Madan, S. K.; *J. Inorg. Nucl. Chem*; 30, (1968), 3287.
- 28 - Madan, Stanley K.; *Inorganic Chemistry*, 6, (1967), 421-424.
- 29 - Bright, J.H.; Drago, R.S.; Hart, D.M. ; Madan, S. K.; *Inorg. Chem.* 4, (1965), 18.

5 - PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental foi desenvolvida em duas etapas:

- Síntese dos carbonatos básicos de lantanídeos (III) hidratados, dos sais de perclorato de lantanídeos (III) hidratados e dos compostos de adição com o ligante N-Metil-ε-Caprolactama, conforme a Figura 5.1, que indica o fluxograma das etapas da síntese.

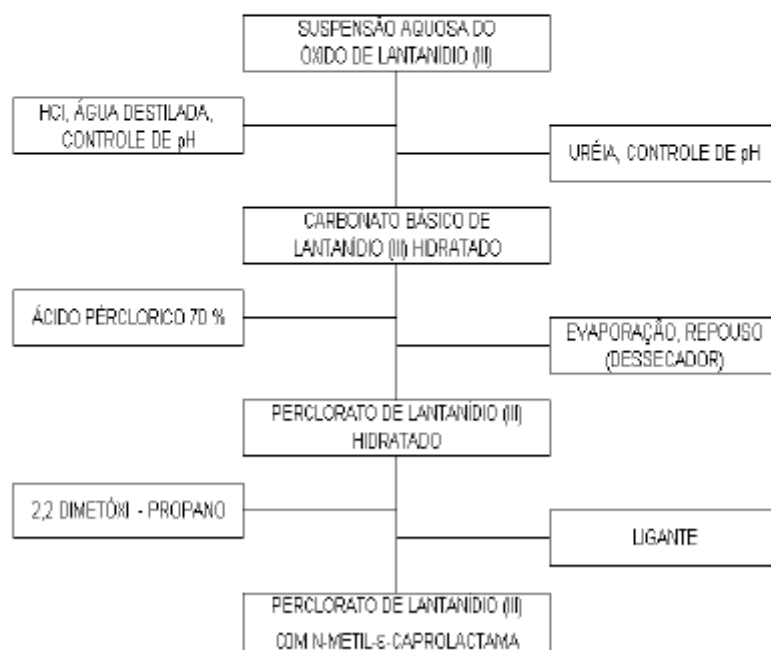


Figura 5.1 – Fluxograma representando as etapas de síntese do complexo.

- Caracterização dos compostos de adição utilizando várias técnicas instrumentais. A Figura 5.2, mostra o fluxograma das etapas envolvidas na síntese e as técnicas utilizadas para a caracterização dos compostos de adição.

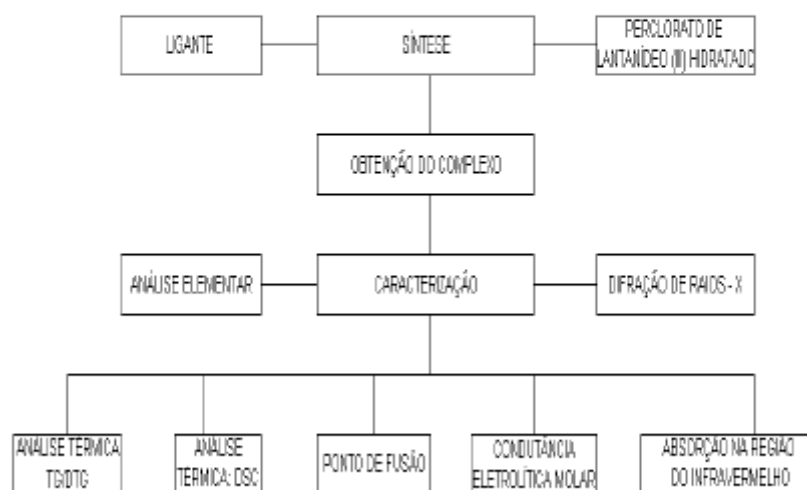


Figura 5.2 - Fluxograma das Etapas Envolvendo a Síntese e a Caracterização dos Compostos de adição.

5.1 – Solventes e Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados para a síntese, para o teste de solubilidade e a sua procedência, encontram-se listados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1- Reagentes utilizados, todos em grau analítico.

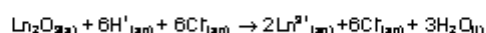
Substâncias	Procedências
Óxidos de terras raras	Sigma
Ácido perclórico	Merck
Uréia	Cromoline
Ácido clorídrico	Merck
Acetonitrila	Merck
Nitrometano	Merck
Metanol	Merck
Etanol	Merck
Dimetilformamida	merck
Piridina	Merck
EDTA	Nuclear
Ácido acético	Cinética
Acetato de sódio	Cinética
Alaranjado de ortoxilenol	Aldrich
2,2 Dimetóxi Propano	Sigma
N-Metil-ε-Caprolactama	Aldrich
Cloreto de Cálcio anidro	Vetec

5.2 – Sínteses

As sínteses aqui tratadas são as preparações dos carbonatos básicos de lantanídeos III hidratados, as preparações dos sais percloratos de lantanídeos hidratados e a preparação do composto de adição.

5.2.1 - Preparação dos Carbonatos Básicos de Lantanídeos (III) Hidratados

Os carbonatos básicos de lantanídeos (III) hidratados foram preparados conforme o procedimento descrito por D'ASSUNÇÃO [1] : em béqueres de 1000mL, foram feitas suspensões aquosas de aproximadamente 5,00g de óxido dos respectivos íons de lantanídeos (II). O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento de aproximadamente 70°C, sendo adicionado, gota a gota, ácido clorídrico concentrado, controlando-se o pH entre 3 e 4, até a dissolução completa dos respectivos óxidos de lantanídeos (III), representada pela equação química abaixo:



Após a abertura dos respectivos óxidos de lantanídeos (II), foi adicionada água destilada até o volume de 800mL. O sistema foi aquecido a uma temperatura em torno de 80 °C. Nesta faixa de temperatura foi adicionada lentamente uréia, até o pH atingir a faixa entre 5 e 6. A respectiva precipitação quantitativa dos íons lantanídicos na forma de carbonato básico hidratado, foi verificada adicionando-se a uma alíquota dessa solução, algumas gotas de hidróxido de amônio 0,1 mol.L⁻¹. Os respectivos carbonatos básicos de lantanídeos (II) hidratados obtidos foram lavados com água destilada até que não fossem mais verificados a presença de íons cloretos (Cl⁻) nas águas de lavagem, através de um teste qualitativo realizado pela adição de AgNO₃(aq) 0,1mol/L. Em seguida, os respectivos carbonatos básicos de lantanídeos (III) hidratados foram secos e armazenados à temperatura ambiente.

5.2.2 - Preparação dos Percloratos de Lantanídeos III Hidratados

Foi Preparada uma suspensão aquosa contendo 3,00 gramas de carbonato básico de íons lantanídeos hidratados, o qual foi mantido sob agitação e aquecimento (60 a 70)°C em banho-maria onde foi adicionado lentamente ácido perclórico 70%, em pequenas quantidades na suspensão, sempre controlando o pH entre 3 e 5.

As soluções foram filtradas a quente e os filtrados foram recolhidos em cápsula de porcelana. O sal foi armazenado em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro.

5.2.3 - Preparação dos Compostos de Adição

Mantendo a relação molar 1:8 do sal lantanídico-ligante, foi adicionado o respectivo sal de perclorato a um béquer de 50mL e 10mL de 2,2 dimetóxi-propano, suficiente para dissolver o mesmo. Em outro béquer de 50mL foi adicionado o ligante, N-Metil- ϵ -Caprolactama, em 10mL de 2,2 dimetóxi-propano. O ligante foi adicionado lentamente na solução do sal sob agitação constante. O precipitado obtido foi separado e lavado durante a filtração e condicionado em dessecador.

5.3 – Caracterização dos Compostos Sintetizados

5.3.1 – Análise Quantitativa dos Íons Lantanídeos (III)

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

5.3.2 - Análise Quantitativa de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, nos compostos de adição, foram quantificados mediante utilização de microanalisador C H N S modelo 932 da Leco, no laboratório de Física da UFES.

5.3.3 - Testes de Solubilidade

Foram feitos testes qualitativos de solubilidade dos compostos de adição à temperatura ambiente, utilizando os seguintes solventes: água, acetonitrila, nitrometano, metanol, dimetilformamida, etanol.

5.3.4 - Medidas de Condutância Eletrolítica

Foi preparado 25 mL de soluções à 10^{-3} mol L⁻¹ dos complexos sintetizados com os solventes acetonitrila e nitrometano. As soluções foram transferidas para o ambiente de cela de medida. O eletrodo de medida foi mergulhado na solução e após 1 minuto foi verificado se houve alguma variação na condutividade, registrando após esse tempo a condutividade. As medidas de condutância eletrolítica foram feitas em um condutivímetro modelo HI 8033, HANNA, com uma constante de célula de 1,2632. A temperatura de análise foi mantida em 25°C durante a medida de cada solução dos complexos.

5.3.5 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho, do ligante e dos compostos de coordenação, foram obtidos pela técnica de dispersão em pastilhas de KBr na região de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando um espectrômetro FTIR 1750 da MIDAC, à temperatura ambiente.

5.3.6 - Difratogramas de Raios-X (Método do Pó)

Os difratogramas de difração de raios-x, método do pó, foram obtidos em um difratômetro de raios - X Rigaku, do laboratório de plasma da UFES, utilizando-se uma radiação de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

5.3.7 - Medidas de Intervalo de Fusão

Os intervalos de fusão foram obtidos utilizando um aparelho de modelo da Marte: ponto de fusão III.

5.3.8 - Termogravimetria (TG)

As curvas TG/DTG foram registradas em uma termobalança TGA-50, (Shimadzu) aquecendo-se aproximadamente 5,0 mg de massa da amostra em cadinho de platina, numa faixa de temperatura de 20 à 900°C. Utilizou-se uma razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de gás da ordem de 90mL/min.

5.3.9 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Calorimetria exploratória diferencial foi utilizado um equipamento Shimadzu (DSC-50). As análises foram realizadas com massas de amostra em torno de 5,0 mg. Utilizou-se uma razão de aquecimento de 10°C/min, a uma temperatura limite de 500°C, sendo utilizado como gás de arraste o nitrogênio, a uma vazão de 50mL/min. Para estas análises foram utilizados cadinhos de alumina.

5.4 – Referências Bibliográficas

- 1 - L.M. D'Assunção, Carbonatos Básicos de Lantanídeos e Ítrio, Tese de doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (1976).
- 2 - Lyle, S. J. & Rahaman, M. m.; Talanta, 10, (1963), 1177.
- 3 - Ionashiro, M.; Ecl. Química; 8, (1983), 29.
- 4 – Osório, V. K. L. & Feitosa, M. L.; Anais do VI simpósio da ACIESP; 1, (1982), 277.

6 – Resultado e Discussões

6.1 – Aspectos Gerais Sobre os Compostos de Adição

Os compostos obtidos a partir dos sais de percloratos de lantanídeos hidratados apresentaram-se sob a forma de pó com granulometria fina. São ligeiramente higroscópicos e apresentam cores características de seus respectivos carbonatos.

Nos testes qualitativos de solubilidade realizados para os compostos, todos se mostraram solúveis em água, acetonitrila, nitrometano, álcool etílico, metanol, dimetilformamida.

Os complexos lantanídicos foram mantidos em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro, sob pressão reduzida.

6.2 – Dados Analíticos e Estequiometria Sugerida

Os resultados obtidos dos dados analíticos referentes aos teores dos Lantanídeos, carbono, hidrogênio e nitrogênio, para os complexos sintetizados são apresentados na Tabela 6.1.

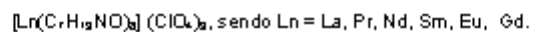
Tabela 6.1 – Dados analíticos referentes aos teores de Lantanídeos, Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.

Ln	Ln (III) %		Carbono %		Hidrogênio %		Nitrogênio %	
	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.
La	9,54	9,33	46,1	45,1	7,1	7,0	7,6	7,5
Pr	9,67	9,72	46,1	43,5	7,1	6,9	7,6	7,2
Nd	9,88	10,06	46,0	43,6	7,1	6,9	7,6	7,2
Sm	10,25	10,22	45,8	43,9	7,0	6,9	7,6	7,3
Eu	10,35	10,40	45,7	43,7	7,0	7,0	7,6	7,2
Gd	10,67	10,77	45,6	44,1	7,0	7,0	7,6	7,3

Exper.: Experimental Calc.: Calculado

Os erros verificados entre a os valores experimentais e calculados estão dentro dos valores especificados no aparelho para cada um dos elementos analisados.

Os resultados obtidos dos teores dos lantanídeos e dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, permitiram sugerir para os complexos sintetizados a estequiometria:



6.3 – Medidas de Condutância Eletrolítica

O emprego de medidas de condutância eletrolítica em solventes permite avaliar o comportamento dos compostos em solução, sugerindo a coordenação ou não do ânion ao centro metálico. No entanto, apesar de ser uma medida fácil e rápida de ser realizada, a literatura tem reportadas preocupações quanto à escolha do solvente utilizado [1].

A escolha de um solvente adequado para as determinações de condutividade de complexos metálicos constitui uma etapa importante para a confiabilidade dessas medidas, uma vez que as interações soluto-solvente se fazem presentes em uma solução, com possibilidade de coordenação da molécula do mesmo ao cátion metálico provocando, dessa forma, a saída de grupos da esfera de coordenação, problemas de hidrólise (caso seja a água), dificuldades de solubilidade, entre outros. Assim, qualquer que seja o solvente, antes de sua utilização, uma cuidadosa análise das propriedades do mesmo deve ser feita.

Segundo Geary [1], para que um solvente possa ser utilizado em medidas de condutância ele deve preencher os seguintes requisitos:

- a) ter alta constante dielétrica;
- b) possuir baixa viscosidade;
- c) apresentar pequeno valor de condutividade específica;
- d) ter baixa capacidade doadora;
- e) ser de fácil purificação.

A Tabela 6.2, apresenta algumas propriedades de solventes não aquosos utilizados para avaliação do comportamento de complexos em solução.

Tabela 6.2 - Principais propriedades de solventes não aquosos usados em medidas de condutividade e as suas vantagens [1].

Solventes	Constante Dielétrica	Viscosidade (g ⁻¹ .s ⁻¹)	Condutividade específica (Siemens)	Vantagens
Nitrometano	35,9	0,595	$6,56 \times 10^{-7}$	-Alta constante dielétrica -Baixa viscosidade -baixa condutividade específica -Baixo poder coordenante -Facilidade de purificação
Acetonitrila	36,2	0,325	$5,9 \times 10^{-4}$	-Alta constante dielétrica -baixa viscosidade
Nitrobenzeno	34,8	1,634	$9,1 \times 10^{-7}$	-Alta constante dielétrica -Baixo poder coordenante -Facilidade de purificação
Metanol	32,6	0,545	$1,5 \times 10^{-9}$	-Alta constante dielétrica -baixa viscosidade
Etanol	24,3	1,078	$1,35 \times 10^{-9}$	-baixa condutividade específica -Facilidade de purificação
Acetona	20,7	0,295	$5,8 \times 10^{-4}$	-Baixa viscosidade -Facilidade de purificação
Dimetil-formamida	36,7	0,796	$0,6 \sim 2,0 \times 10^{-7}$	-Alta constante dielétrica -Baixa viscosidade
Dimetil-sulfóxido	46,6	1,960	$3,0 \times 10^{-4}$	-Alta constante dielétrica
Piridina	12,3	0,829	$4,0 \times 10^{-4}$	-Baixa viscosidade

Uma vez que não existe um solvente ideal que apresente todos os requisitos acima, geralmente escolhe-se um solvente que tenha baixa capacidade doadora, alta constante dielétrica e, principalmente, que seja capaz de solubilizar adequadamente o complexo à temperatura ambiente. Baseado no número de doação protônica, a seguinte sequência foi proposta por Gutmann [2]: piridina > dimetilsulfóxido > dimetilformamida > metanol ~ etanol > acetona > acetonitrila > nitrometano.

Os dados das medidas de condutância obtidos neste estudo foram comparados com aqueles estabelecidos por Geary [1], para complexos em solução de acetonitrila (Tabela 6.3) e em solução de nitrometano (Tabela 6.4), para avaliar o comportamento eletrolítico dos compostos sintetizados.

Tabela 6.3 - Intervalos de condutividade molar dos diferentes tipos de eletrólitos para concentração da ordem de 10^{-4} M em acetonitrila.

Intervalos de condutividade (S.mol ⁻¹)	Tipo de Eletrólito
Abaixo de 120	Não eletrólito
120 – 160	1:1
220 – 300	1:2
340 – 420	1:3
500	1:4

Tabela 6.4 – Intervalos de condutividade molar dos diferentes tipos de eletrólitos para concentração da ordem de 10^{-3} M em nitrometano.

Intervalos de condutividade ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Tipo de Eletrólito
Abaixo de 75	Não eletrólito
75 – 95	1:1
150 – 180	1:2
220 – 260	1:3
290 – 330	1:4

Os dados obtidos com as medidas de condutância eletrolítica molar para os complexos dos percloratos de lantanídeos (III) com a N-metil- ϵ -caprolactama em soluções de acetonitrila e nitrometano, são apresentados respectivamente na Tabela 6.5 e Tabela 6.6.

Tabela 6.5 – Condutância molar em solução de acetonitrila para os complexos de fórmula $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$.

Complexos (Ln)	Molaridade 10^{-3} (mol/L)	Condutância (Siemens.Mol $^{-1}$)	Tipo de eletrólito
La	0,959	395	1:3
Pr	1,007	376	1:3
Nd	1,052	348	1:3
Sm	1,003	365	1:3
Eu	1,083	356	1:3
Gd	0,985	363	1:3

Tabela 6.6: Condutância molar em solução de Nitrometano para os complexos de fórmula $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

Complexos	Molaridade 10^{-3}	Condutância (Siemens.Mol ⁻¹)	Tipo de eletrólito
La	1,009	251	1:3
Pr	1,133	265	1:3
Nd	0,996	238	1:3
Sm	0,997	235	1:3
Eu	1,010	250	1:3
Gd	1,041	236	1:3

Os complexos apresentaram comportamento de eletrólitos do tipo 1:3, tanto no solvente acetonitrila, como no solvente nitrometano, sugerindo que o grupo perclorato encontra-se na esfera externa de coordenação dos complexos.

6.4 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho tem sido largamente usado tanto na indústria quanto na pesquisa científica, pois ela é uma técnica rápida e confiável para medidas, controle de qualidade e análises dinâmicas [3]. Tem uma vasta aplicação na investigação dos modos de coordenação do ânion e também para se obter informações relacionadas à coordenação do ligante ao redor do íon lantanídeo.

A absorção de radiações eletromagnéticas por átomos ou moléculas exige que elas tenham energia apropriada e que haja um mecanismo de interação que permita a transferência de energia. O mecanismo apropriado à excitação vibracional é proporcionado pela variação periódica de dipolos elétricos na molécula durante as vibrações; a transferência de energia ocorre, então, por interação destes dipolos oscilatórios com o campo elétrico oscilatório da luz (radiação infravermelha) desde que a frequência com que ambos variam seja a mesma [4].

É possível obter-se informações ao se comparar, os espectros do ligante livre e dos compostos de adição. Essas comparações podem ser feitas tomando-se como alterações nas frequências de absorção das bandas, tais como: deslocamentos, alargamentos, desdobramentos ou ainda surgimento de novas bandas, que estão relacionadas com a coordenação do ligante e do tipo de átomo envolvido na interação lantanídeo-ligante. Também é possível avaliar a presença ou não de água ou outro solvente na estrutura dos compostos de adição.

6.4.1 - Características Vibracionais do N-Metil- ϵ -Caprolactama

Estudos relacionados à posição no espectro vibracional da frequência de estiramento ν_{CO} para lactamas livres com anéis inferiores e superiores a sete membros indicaram que para as lactamas com anéis inferiores ou iguais a sete membros o ν_{CO} desloca para regiões de menor energia em uma proporção maior, quando comparadas com às lactamas de anéis superiores a sete membros, sugerindo uma maior rigidez do anel, o mesmo acontecendo para as lactamas N-substituídas [5,6].

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 nos 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 (ν_{CN}), correspondente à ligação carbono-nitrogênio [7].

A banda de estiramento $C=N$ (ν_{CN}), atribuída no espectro vibracional das amidas cíclicas aparece entre 1500 e 1400 cm^{-1} [8,9].

As absorções mais intensas que se observam nos espectros de absorção na região do infravermelho para as amidas cíclicas primárias ocorrem nas faixas de 1700 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , que são devidas às frequências de estiramento ν_{CO} e ν_{NH} , respectivamente [10,11].

No espectro vibracional das lactamas livres, são esperados deslocamentos consideráveis para a frequência de estiramento ν_{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 formadas com isômeros cis (ou uma mistura dos 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 [12,13].

A Figura 6.1 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho da N-Metil- ϵ -Caprolactama livre e a Tabela 6.7, mostram algumas frequências (cm^{-1}) deste ligante nos espectros de absorção na região do infravermelho, deste trabalho e nos trabalhos de Ogata, Hall & Zbinden, Silva [5, 14, 15].

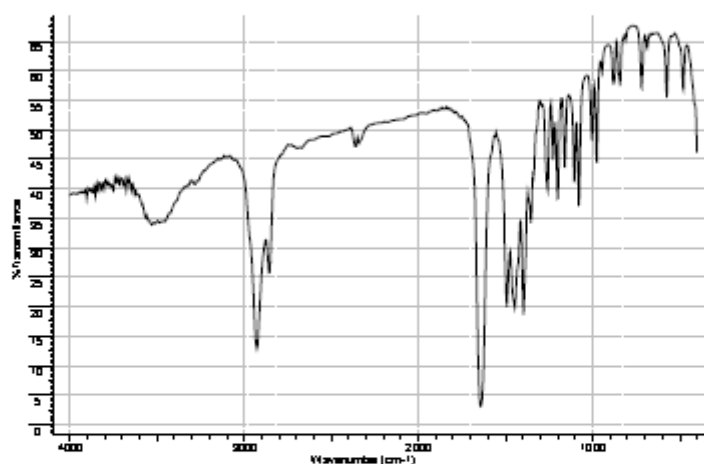


Figura 6.1 - Espectro de absorção da N-metil- ϵ -Caprolactama livre.

Tabela 6.7 - Frequências observadas (cm^{-1}) em alguns trabalhos com a N-metil- ϵ -Caprolactama.

Atribuição das Bandas	Este trabalho (a)	Silva [15] (a)	Hall & Zbinden [14] (a)	Ogata [5] (a)
Estiramento C=O ($\nu_{\text{C=O}}$)	1643	1646	1646	1634
Estiramento simétrico ν_{CH_2}	2858	2857	2878	2870
Estiramento assimétrico ν_{CH_2}	2927	2928	2932	2930

(a) Filme líquido do ligante

6.4.2 - Características Vibracionais do Ânion Perclorato

O íon perclorato livre possui simetria tetraédrica regular pertencente ao grupo pontual T_d , e contém nove graus de liberdade vibracional que estão distribuídos em quatro modos normais de vibração [16,17]. Esses modos vibracionais estão ilustrados na Figura 6.2.

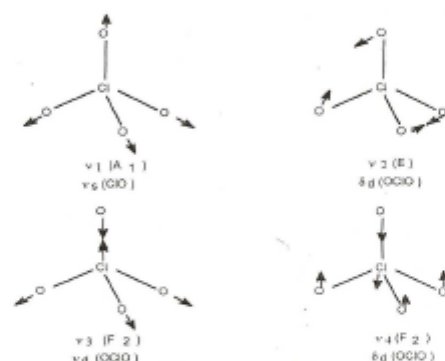


Figura 6.2- Modos normais de vibração do íon perclorato (simetria T_d).

A coordenação do íon perclorato faz com que sua simetria T_d seja baixada para C_{3v} (perclorato monodentado) ou C_{2v} (perclorato bidentado ou bidentado tipo ponte) [16]. Além da coordenação do perclorato ao cátion metálico, fatores como distorção do ClO_4^- tetraédrico no retículo cristalino e um campo não uniforme devido à molécula de água em torno do cátion estão associados ao abaixamento da simetria [18]. A coordenação do ânion perclorato através do oxigênio pode ocorrer de três modos diferentes, conforme mostrado na Figura 6.3.

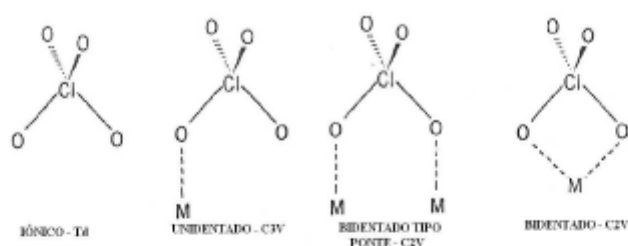


Figura 6.3 - Modos de ligação metal - perclorato.

Em uma simetria T_d , o perclorato é não coordenado e o espectro do infravermelho dos compostos mostram a banda ν_2 (F_2), larga, de forte intensidade e com um máximo pouco definido em torno de 1070 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} e a banda ν_4 (F_2), estreita, em torno 630 cm^{-1} [19].

Quando o íon perclorato passa de iônico a grupo coordenado, através de uma ligação covalente parcial entre um oxigênio e um cátion, a equivalência dos oxigênios é quebrada e a simetria T_d é baixada para C_{3v} . Com isso, as bandas ν_1 e ν_2 que teoricamente são proibidas no infravermelho aparecem como absorções fracas em cerca de 930 cm^{-1} e 460 cm^{-1} , respectivamente, e as bandas ν_3 e ν_4 ativas desdobram-se em cada uma em duas [20].

Caso o grupo perclorato ocupe uma posição no retículo cristalino tal que dois dos átomos de oxigênio estejam envolvidos na formação de uma ligação covalente parcial com o mesmo cátion ou com dois cátions separados, a simetria do grupo perclorato é baixada para C_{2v} . Deste modo o aparecimento de ν_1 e ν_2 e o desdobramento de ν_3 e ν_4 no espectro infravermelho, indicariam o abaixamento de simetria pela coordenação do grupo perclorato, possibilitando tirar algumas conclusões a respeito da coordenação ou não do ânion perclorato. Ocorrendo a coordenação poderia ser verificado qual o tipo de coordenação (monodentado, bidentado, bidentado tipo ponte).

Apesar de o baixo poder coordenante do íon perclorato [17], a literatura registra, diversos casos de compostos contendo percloratos coordenados, cujos espectros na região do infravermelho apresentam-se de acordo com o esperado para casos de simetria mais baixa que Td [21,22], assim como, compostos onde parte dos percloratos se encontra coordenados, ao passo que a outra não [23].

A Tabela 6.8 mostra as bandas de vibração do grupo ClO_4^- em função da simetria, bem como as bandas que são proibidas na região do infravermelho e os valores aproximados das bandas de absorção.

Tabela 6.8 - Bandas de vibração do grupo ClO_4^- em função da simetria.

T_d Iônico ClO₄⁻	ν_1 A ₁ :R Estir.sim 932cm ⁻¹	ν_2 E:R Def. simétrica 460cm ⁻¹	ν_3 F ₁ :R, IV Estir. assimétrico 1110cm ⁻¹ - 1070cm ⁻¹			ν_4 F ₂ :R, IV Def. assimétrico 626cm ⁻¹			
C_{3v} Mono- dentado	ν_1 A ₁ :R, IV Estir. Sim. ClO ₁ 930cm ⁻¹	ν_2 E:R, IV "Rocking" 482cm ⁻¹	ν_3 A:R, IV Estir. Sim. ClO* 1030cm ⁻¹	ν_4 E:R, IV Def. assim. ClO* 1090cm ⁻¹	ν_5 E:R, IV Def. assim. ClO ₁ 638cm ⁻¹	ν_6 A:R, IV Def. sim. ClO* 1030cm ⁻¹			
C_{1v} Biden- tado	ν_1 A ₁ :R, IV Estir. Sim. Cl-O ₁ * 928cm ⁻¹	ν_2 A ₁ :R, IV Def. sim. ClO ₁ * 465cm ⁻¹	ν_3 A ₁ :R, IV torsion 420cm ⁻¹	ν_4 A ₁ :R, IV Est. sim. ClO ₁ * 1038cm ⁻¹	ν_5 B ₁ :R, IV Estir. Assim. ClO ₁ * 1125cm ⁻¹	ν_6 B ₁ :R, IV Estir. Assim. ClO ₁ * 1170cm ⁻¹	ν_7 A ₁ :R, IV Def. sim. ClO ₁ * 635cm ⁻¹	ν_8 B ₁ :R, IV rocking 617cm ⁻¹	ν_9 B ₁ :R, IV Rocking 623cm ⁻¹

obs: A e B, não degenerados; E, duplamente degenerado; F, triplamente degenerado; IV, ativo no infravermelho; R, ativo no Raman; O*, oxigênio coordenado ao íon metálico; Estir., estiramento; sim, simétrico; Def, deformação; assim., assimétrica.

A Tabela 6.9, apresenta as frequências (cm⁻¹) observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos de coordenação obtidos.

Tabela 6.9 - Algumas frequências (cm^{-1}) observadas, nos espectros de absorção da região do infravermelho, para os compostos de fórmula: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$.

Ln	Complexos		νOH	ClO_4^-	
	νCO	νCN		ν_s	ν_a
La	1608	1512	3448	1080	625
Pr	1605	1508	3421	1092	629
Nd	1605	1512	3421	1092	625
Sm	1605	1512	3421	1088	625
Eu	1608	1512	3421	1092	629
Gd	1605	1512	3401	1088	625
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$	1643	1493	-	-	-
HClO_4	-	-	-	1088,0	626

Comparando os espectros na região do infravermelho dos compostos de adição obtidos e os valores apresentados nas Tabelas 6.8 e 6.9, referentes às atribuições efetuadas, observa-se que:

- A banda relativa ao estiramento νCO (1643 cm^{-1}) nos compostos de adição sofre um deslocamento para frequências mais baixas, em relação à banda de estiramento νCO da N-Metil- ϵ -Caprolactama livre.
- Quantitativamente, o deslocamento das frequências observado do estiramento $\nu\text{C-O}$ é de aproximadamente 40 cm^{-1} .
- A vibração de estiramento νCN sofre um deslocamento para frequências maiores, em relação a N-Metil- ϵ -Caprolactama livre.
- O deslocamento observado para frequências maiores do estiramento νCN é em cerca de 20 cm^{-1} .

- A estabilidade conferida ao modo vibracional ν_{CN} pode ser atribuída à estrutura do anel da N-Metil-ε-Caprolactama que assume configuração cis para o grupo $-\text{CONCH}_2-$ [8].
- A coordenação da N-Metil-ε-Caprolactama ocorreu através do oxigênio do grupo carbonila [24].
- Tendo em vista o comportamento das bandas ν_3 e ν_4 e a ausência das bandas ν_1 e ν_2 , exclui-se, a possibilidade desse ânion estar coordenado ao metal, mantendo assim, sua simetria tetraédrica [16].
- Os espectros dos complexos apresentam o modo vibracional característico da água (ν_{OH}) na região próxima de 3450 cm^{-1} , sugerindo a sua presença nos complexos devido à higroscopicidade dos mesmos [23].

As Figuras 6.4 a 6.9, apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos lantanídicos preparados.

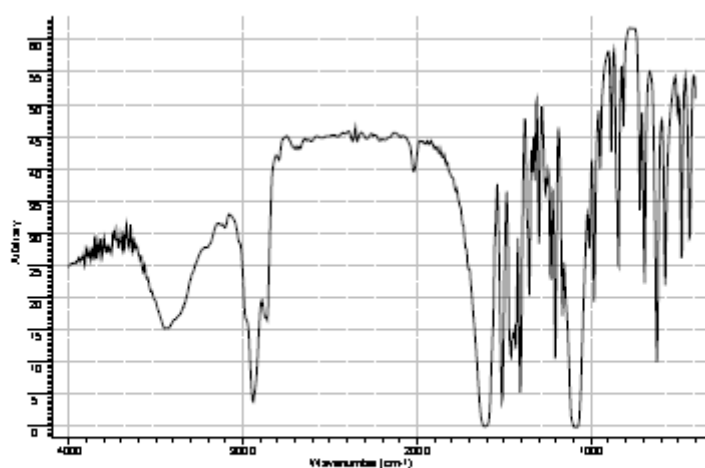


Figura 6.4 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo: $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$.

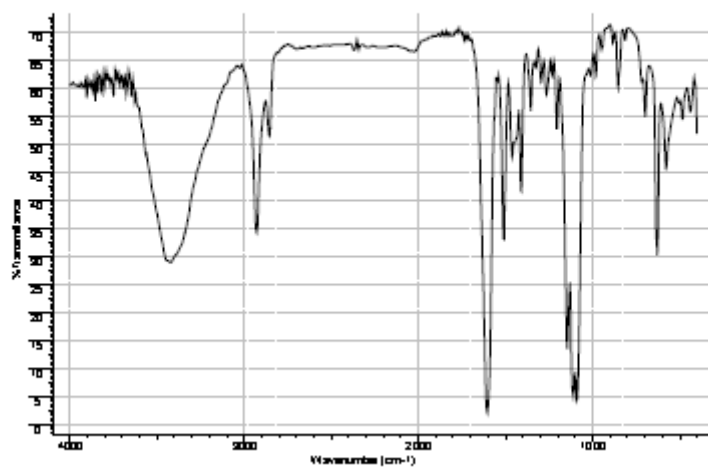


Figura 6.5 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo: $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

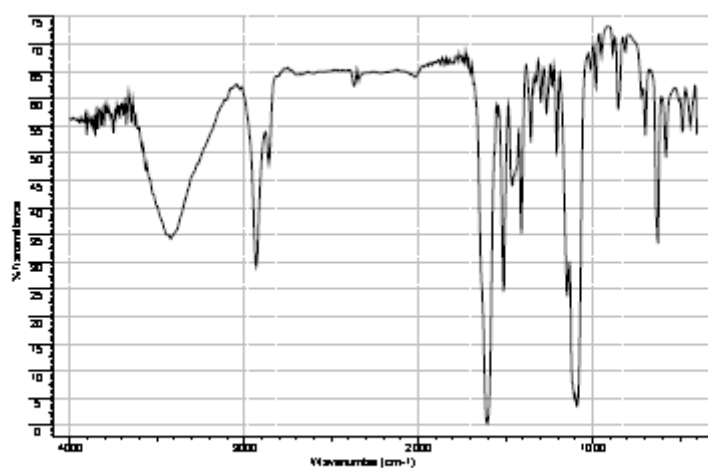


Figura 6.6 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo: $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

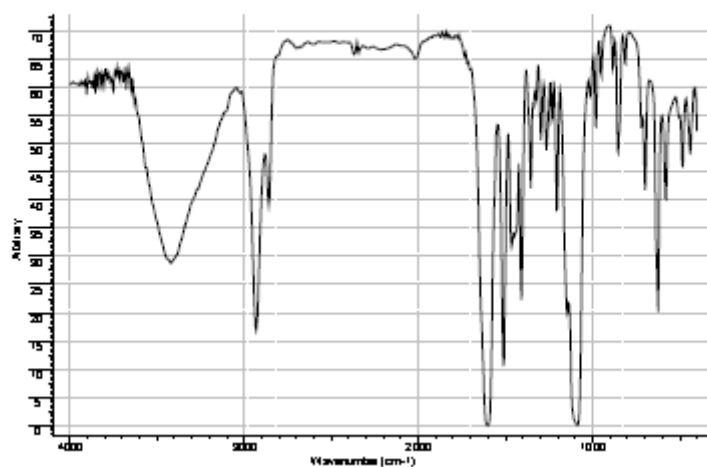


Figura 6.7 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo: $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

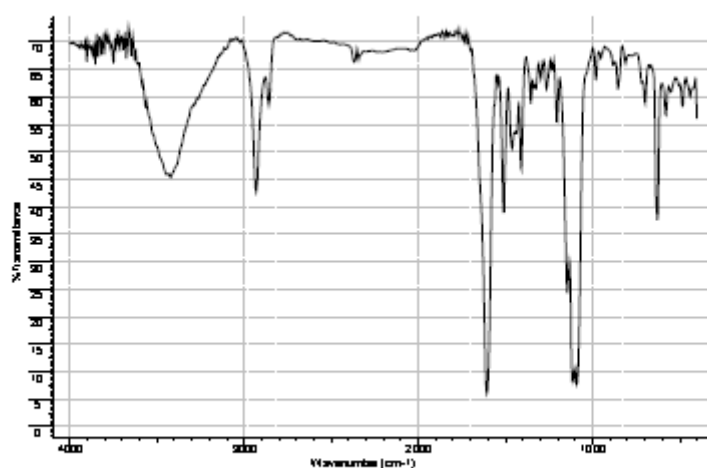


Figura 6.8 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo: $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

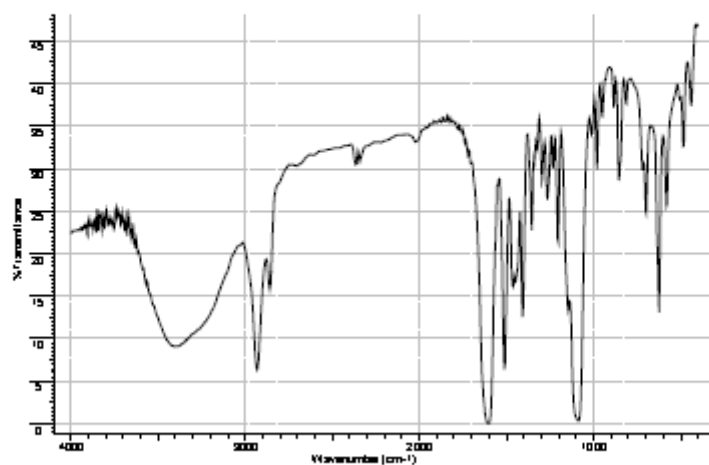


Figura 6.9 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo: $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

6.5 – Difração de Raios-X

Com a finalidade de caracterizar os compostos e de verificar a existência de isoformismo, foram obtidos os difratogramas de raios-x pelo método do pó, de todos os complexos preparados.

Skoog e colaboradores [25] definem os raios-x como: "uma radiação eletromagnética de comprimentos de onda curta produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimentos de onda dos raios-x vai de cerca de $10^5 \text{ \AA}$ até $100 \text{ \AA}$ ". A zona do espectro eletromagnético ocupado pelos raios-x, está compreendida sem limites bem definidos, entre o ultravioleta distante e os raios γ .

Em 1912, W. L. Bragg, na tentativa de explicar o espalhamento de raios-x por cristais deduziu uma equação simples que tratava a difração como reflexões de planos paralelos em um retículo cristalino. A Figura 6.10 indica o que ocorre quando um feixe de raios-x incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d e o ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subseqüentes apresentarão o fenômeno da difração [26,27].

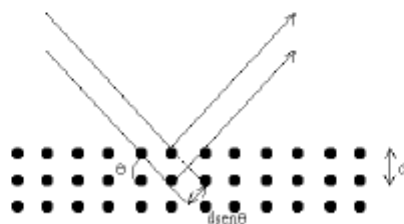


Figura 6.10 – Feixe de raios-X incidindo sobre um conjunto de planos cristalinos.

A expressão $2d \sin \theta = n\lambda$, é conhecida como lei de Bragg e desempenha papel fundamental no uso da difração de raios-x para estudos cristalográficos. Quando a diferença de caminho ótico entre dois feixes é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, isto significa que as ondas estão em fase, ou os máximos e mínimos de uma onda coincidem com os máximos e mínimos da outra. Quando a diferença de caminho ótico não é um número inteiro de comprimentos de onda, as ondas estão fora de fase. Nestes casos, os máximos e mínimos de uma onda aparecem deslocados em relação aos máximos e mínimos da outra onda [28].

Quando $2d$ é menor que λ não será possível à difração, pois isso iria requerer que $\sin \theta$ seja maior que um. Mas se $2d$ é maior que λ , podemos observar diferentes ordens de difração, ou seja, $n=1,2,\dots$; de acordo com incidência de raios-x em diferentes ângulos [29].

A posição das linhas de difração em um difratograma de pó é inteiramente determinada pela dimensão da célula unitária dos cristais na amostra e pelo comprimento de onda da radiação X usada. Isto fica claro através da equação de Bragg ($2d \sin \theta = n\lambda$), a qual mostra que para uma dada distância interplanar d , as linhas de difração aparecem a ângulos diretamente relacionados ao comprimento de onda (λ), da radiação [30].

Em compostos inorgânicos e orgânicos que geralmente possuem células de dimensões moderadas, foi observado que a radiação α do cobre ($\text{CuK}\alpha$), cujo comprimento de onda é em torno de $1,540 \text{ \AA}$, é a ideal, sendo geralmente usada [26,27].

As Tabelas 6.10, 6.11 e 6.12 apresentam as posições angulares (2θ), intensidade relativa (I/I_0) e distâncias interplanares (d) dos complexos sintetizados.

Tabela 6.10 - Posições angulares (2θ), intensidade relativa (I/I_c) e distâncias interplanares (d) dos compostos: $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.

$\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$		
2θ	d (Å)	I/I_c
10,43	8,48	29
12,51	7,08	84
17,03	5,21	47
17,77	4,99	34
19,41	4,57	39
20,21	4,39	53
20,91	4,25	63
23,89	3,72	100
24,93	3,57	37
26,95	3,31	31
30,15	2,96	32
32,41	2,76	36
34,58	2,60	32
38,93	2,31	29
39,75	2,27	29
40,47	2,23	25

Tabela 6.11 - Posições angulares (2θ), intensidade relativa (I/I_c) e distâncias interplanares (d) dos compostos: $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.

$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$		
2θ	d (Å)	I/I_c
12,54	7,06	61
13,6	6,51	51
14,13	6,27	52
16,14	5,49	100
17,04	5,20	79
18,47	4,80	68
20,67	4,30	73
22,20	4,00	59
24,54	3,63	34
26,79	3,33	63
28,59	3,12	66
31,45	2,84	49
33,33	2,69	70
36,08	2,49	54
38,7	2,33	53

Tabela 6.12 - Posições angulares (2 θ), intensidade relativa (I/I_c) e distâncias interplanares (d) dos compostos: Ln(ClO₄)₃(Ncal)₃
Ln = Pr, Nd, Gd e Sm.

Pr(ClO ₄) ₃ ·8C ₇ H ₉ NO			Nd(ClO ₄) ₃ ·8C ₇ H ₉ NO			Gd(ClO ₄) ₃ ·8C ₇ H ₉ NO			Sm(ClO ₄) ₃ ·8C ₇ H ₉ NO		
2 θ	d	I/I _c	2 θ	d	I/I _c	2 θ	d	I/I _c	2 θ	d	I/I _c
10,43	8,48	29	10,37	8,53	23	10,84	8,16	42	10,27	8,61	40
12,51	7,08	84	12,64	7,00	73	11,68	7,64	15	12,88	6,87	45
13,37	6,62	92	13,59	6,52	60	13,91	6,36	63	13,93	6,36	62
15,66	5,69	48	15,43	5,74	50	15,67	5,65	75	15,84	5,60	87
17,03	5,21	47	16,98	5,22	40	16,78	5,28	43	17,11	5,18	50
17,77	4,99	34	17,72	5,00	31	17,92	4,55	49	17,68	5,02	77
18,65	4,78	77	18,21	4,87	59	18,69	4,74	54	18,25	4,86	18
19,41	4,57	39	19,39	4,57	38	19,76	4,49	84	19,42	4,57	48
20,26	4,47	100	20,44	4,34	100	20,60	4,33	100	19,67	4,51	100
23,41	3,80	65	23,89	3,72	61	23,68	3,76	31	23,24	3,83	45
24,94	3,57	91	24,02	3,70	98	24,44	3,64	68	24,25	3,67	59
26,83	3,32	88	26,95	3,30	20	26,46	3,37	80	26,31	3,39	96
29,04	3,07	42	28,72	3,10	48	28,79	3,10	43	28,86	3,09	63
29,66	3,01	80	29,89	2,99	31	29,73	3,01	47	29,81	2,99	67
30,54	2,93	71	30,78	2,90	40	30,96	2,89	41	30,34	2,95	73
32,76	2,73	72	32,44	2,75	73	32,18	2,78	34	32,20	2,78	73
35,77	2,55	99	34,49	2,60	51	34,13	2,62	56	33,76	2,65	44
39,48	2,28	48	39,58	2,27	42	39,27	2,29	39	39,76	2,27	45

As Figuras 6.11, 6.12 e 6.13, apresentam os difratogramas dos complexos lantanídicos preparados.

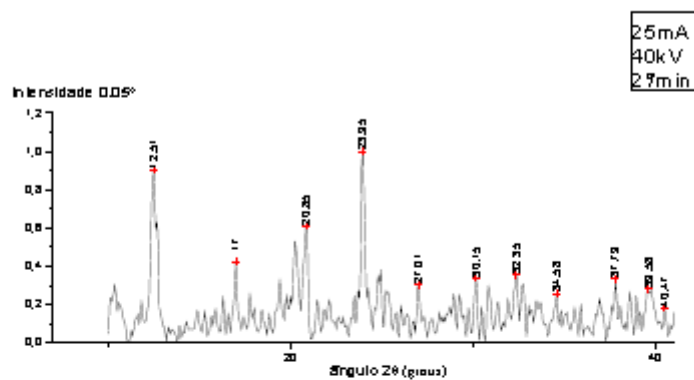


Figura 6.11 – Difractograma do Composto: $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

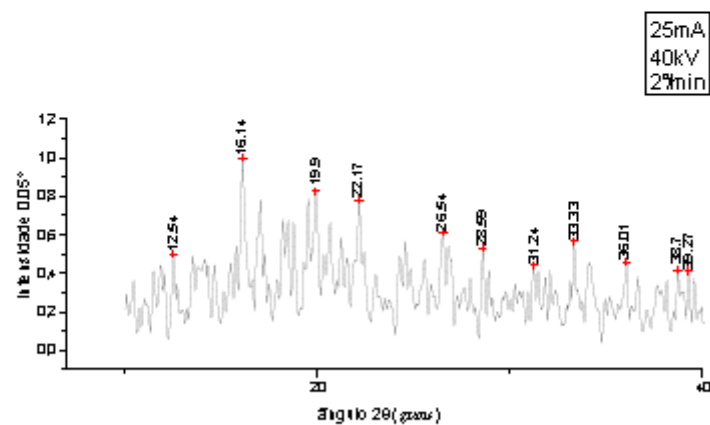


Figura 6.12 – Difractograma do composto: $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

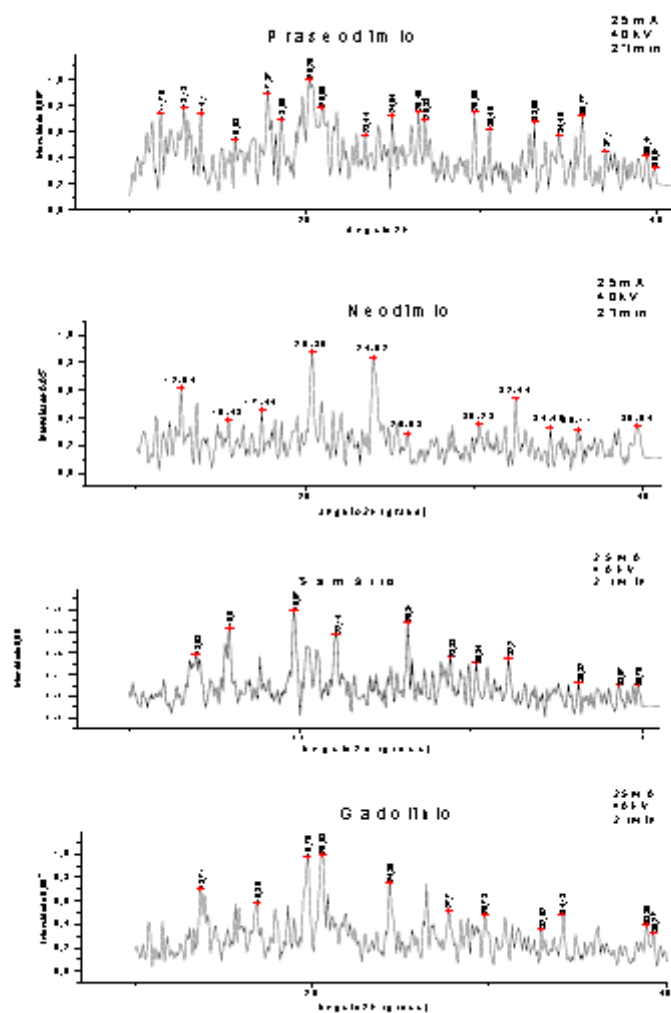


Figura 6.13 – Difratoogramas dos compostos: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$
 $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd e Sm}$.

Os dados numéricos relativos aos difratogramas dos compostos de adição, foram obtidos considerando as posições angulares (2θ), intensidade relativa (I/I_0) e distâncias interplanares (d) dos compostos, sendo atribuído ao pico de maior intensidade em cada difratograma o valor 100.

Através da análise dos difratogramas foi possível agrupar os complexos lantanídicos em três séries isomorfas:

- a) La
- b) Eu
- c) Pr, Nd, Sm e Gd.

Apesar dos seis compostos apresentarem a mesma estequiometria, o lantânio apresenta um raio iônico maior que os demais compostos, podendo assim apresentar uma estrutura diferente dos demais [31]; já o európio pode ser justificado pela granulação não uniforme apresentada pela amostra durante a análise [32].

6.6 – Análise Térmica

6.6.1 – Considerações Sobre Análise Térmica

São técnicas em que as variações de propriedades físicas ou químicas de uma substância são medidas em função do tempo ou da temperatura. Nas propriedades físicas incluem-se massa, temperatura, entalpia, dimensão, características dinâmicas e outras. Nas propriedades químicas incluem-se desidratação, decomposição, reação de óxido-redução, combustão, polimerização, reações catalíticas e outras. A natureza dos resultados será determinada pelo tipo de composto e do que se deseja analisar [33].

A análise térmica abrange um conjunto de técnicas, o qual o tipo de instrumentação será determinado de acordo com a propriedade química ou física que se deseja analisar.

Algumas das principais técnicas termoanalíticas são [33,34]:

- a) Termogravimetria (TG): Mede a variação de massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo.
- b) 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 a referência são submetidas a um processo térmico controlado.
- c) 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 a referência são submetidas a um processo térmico controlado.
- d) Análise dos gases desprendidos (EGA): Mede quantitativamente e qualitativamente os produtos voláteis formados durante a análise térmica.

- e) **Análise termomecânica (TMA):** mede as mudanças dimensionais do material envolvido.

A Tabela 6.13 mostra uma classificação geral das técnicas térmicas, de acordo com a propriedade física que a acompanha [35].

Tabela 6.13 – Propriedades físicas medidas e técnicas relacionadas, em análise térmica.

Propriedade Física	Técnica Relacionada	Abreviatura usada
Massa	Termogravimetria	TG
	Determinação de gás envolvido	EDG
	Análise de gás envolvido	EGA
Temperatura	Análise térmica diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC
Dimensões	Termodilatometria	-
Características Mecânicas	Análise termomecânica	TMA
	Análise termomecanométrica	DMA
Características Acústicas	Termossönimetria	-
	Termoacustimetria	-
Características Ópticas	Termoptometria	-
Características Elétricas	Termoeletrometria	-
Características Magnéticas	Termomagnetometria	-

6.6.2 - Termogravimetria (TG)

O equipamento básico utilizado no estudo da termogravimetria é composto de uma balança de precisão e um forno programado para que a temperatura aumente linearmente com o tempo. A perda de massa com a elevação da temperatura é avaliada através de um gráfico conhecido como curva termogravimétrica (TG) e pode-se obter também uma curva termogravimétrica diferencial (DTG), onde a primeira derivada sobre a curva TG é calculada quando ocorrer mudanças no ponto de inflexão ao longo da curva TG [33,34].

Cavalheiro e colaboradores [35,36] demonstraram 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 e atmosfera do forno.

Outros fatores que afetam os experimentos 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 do forno, etc. [35,36].

A Tabela 6.14 apresenta os intervalos de fusão de todos os complexos sintetizados.

Tabela 6.14 – Intervalos de fusão dos compostos de coordenação.

Complexos: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$	Intervalo de Fusão	Variação de temperatura (ΔT)
$\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$	100°C - 104°C	4°C
$\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$	134°C - 141°C	7°C
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$	158°C - 162°C	4°C
$\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$	146°C - 155°C	9°C
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$	67°C - 72°C	5°C
$\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$	160°C - 164°C	4°C

Os dados apresentados na Tabela 6.14, indicam que os complexos quando aquecidos, sofrem fusão sem decomposição, exceto para os compostos de neodímio e gadolínio, que apresentaram decomposição durante a fusão [pág.78].

A elevação da temperatura de fusão observada para os respectivos complexos indicou um aumento na estabilidade desses complexos, com exceção do complexo de európio.

A Tabela 6.15, apresenta os valores obtidos relativos às respectivas perdas de massas no processo de decomposição dos complexos com o aumento da temperatura.

Tabela 6.15 – Dados relativos às perdas de massa em função da elevação temperatura obtida a partir das curvas termogravimétricas dos complexos.

Ln	Faixa de temperatura (°C)	Resíduo (%)		Perda de massa (%)	
		Calculado	Experimental	Calculado	Experimental
La	1ª Etapa:144 – 470	30,10	29,38	69,90	70,62
	2ª Etapa:470 – 764	13,10	13,23	17,00	16,15
Pr	1ª Etapa:145 – 465	30,19	30,79	69,81	69,21
	2ª Etapa:465 – 720	13,22	14,06	16,97	16,73
Sm	1ª Etapa:161 – 466	30,64	29,80	69,36	70,20
	2ª Etapa:466 – 836	11,90	11,32	18,74	18,48
Eu	1ª Etapa:159 – 457	30,72	28,71	69,28	71,29
	2ª Etapa:457 – 838	11,99	11,34	18,73	17,37
Nd	1ª Etapa:150 – 169	91,29	90,78	8,71	9,22
	2ª Etapa:169 – 466	30,35	29,98	60,94	60,80
	3ª Etapa:466 – 720	13,42	13,78	16,93	16,20
Gd	1ª Etapa:158 – 170	91,37	91,18	8,63	8,82
	2ª Etapa:170 – 477	30,97	31,63	60,40	59,55
	3ª Etapa:477 – 758	14,19	14,52	16,78	17,11

A análise das curvas (TG/TDG), juntamente com os dados termoanalíticos apresentados na Tabela 6.15, mostram que estes compostos são termicamente estáveis até temperaturas próximas à 145°C, onde se iniciam duas etapas de decomposição, para os complexos de lantânio, praseodímio, samário e európio.

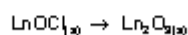
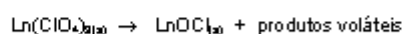
A primeira etapa corresponde à saída e a decomposição simultânea das moléculas da lactama que ocorre na faixa de temperatura de 144°C - 465°C.

A segunda etapa ocorre na faixa de temperatura em torno de 466°C - 720°C, com a decomposição em oxicloretos de lantanídeos (II). A partir de 800°C ocorre à formação dos óxidos de lantanídeos (III).

1ª etapa : Saída e decomposição simultânea das lactamas.



2ª etapa: Formação dos oxicloretos e óxidos de lantanídeos (III):



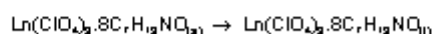
A decomposição térmica para os complexos de neodímio e gadolínio ocorre em três etapas.

A primeira etapa ocorre na faixa de temperatura de 150°C - 170°C, correspondendo à fusão com a saída e decomposição de uma das lactamas.

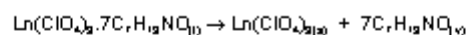
A segunda etapa ocorre na faixa de temperatura 170°C - 466°C, correspondendo à saída e a decomposição simultânea do restante das moléculas do ligante.

A terceira etapa ocorre na faixa de 466°C - 720°C, correspondendo à decomposição do sal do perclorato de lantanídeo (II) formando os respectivos oxicloretos de lantanídeos (II). Acima da temperatura de 800°C, ocorre à formação dos óxidos de lantanídeos (III).

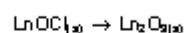
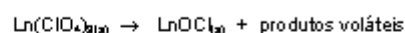
1ª etapa: Fusão com saída parcial de um ligante.



2ª etapa: Saída e decomposição das lactamas:



3ª etapa: Formação dos oxidoretos e óxidos de lantanídeos (III):

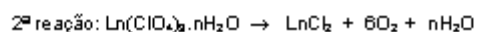


As perdas de massas observadas no resíduo obtido na temperatura de 720°C, correspondem ao oxidoreto de lantanídeo (III), e foi confirmada através de testes qualitativos para os íons cloretos, utilizando íons Ag^+ em ambiente de ácido nítrico.

A formulação do resíduo obtido como oxidoreto de lantanídeo (III), apresenta concordância com os trabalhos apresentado por Mioti [37], Nascimento [32], Cucinotta [38] e Cardoso [8].

O teste para os íons cloretos realizados acima de 800°C foi negativo para o oxidoreto de lantanídeo (III), sugerindo a formação do óxido de lantanídeo (III) como resíduo [39,40].

De acordo com Steinberg e Shidlovsky [41], a decomposição dos percloratos de lantanídeos (III) hidratados pode ocorrer através de três reações distintas, onde a primeira reação é a principal, para os percloratos de lantanídeos (III) hidratados ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{e Sm}$) estudado por eles.



Embora não tenhamos feito os testes para os produtos voláteis em nossos estudos realizados de análise térmica, com base nos trabalhos de Steinberg e Shidlovsky, podemos sugerir que os produtos gasosos devem ser os mesmos produzidos em nosso trabalho.

Os compostos apresentaram características de decomposição térmica semelhantes entre si e as curvas termogravimétricas (TG/DTG) dos compostos sintetizados são apresentadas nas Figuras 6.14 a 6.19.

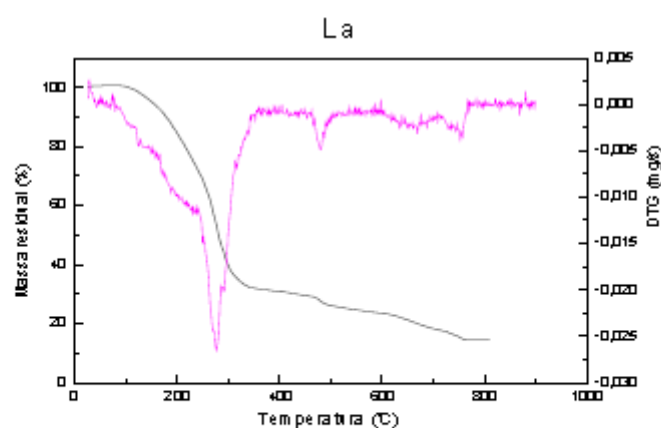


Figura 6.14 – Curva TG/DTG para o composto de $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}$.

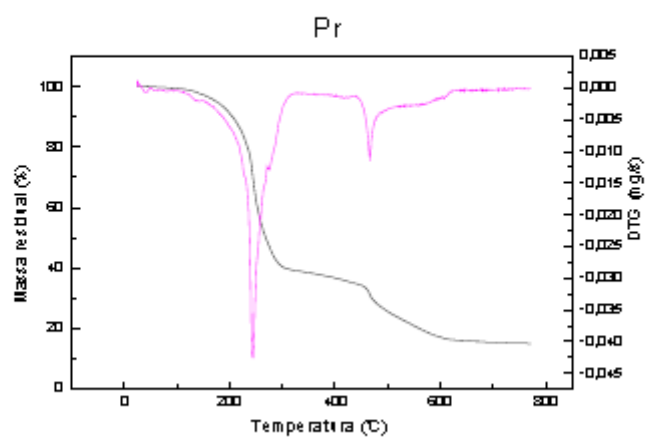


Figura 6.15 – Curva TG/DTG para o composto de $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

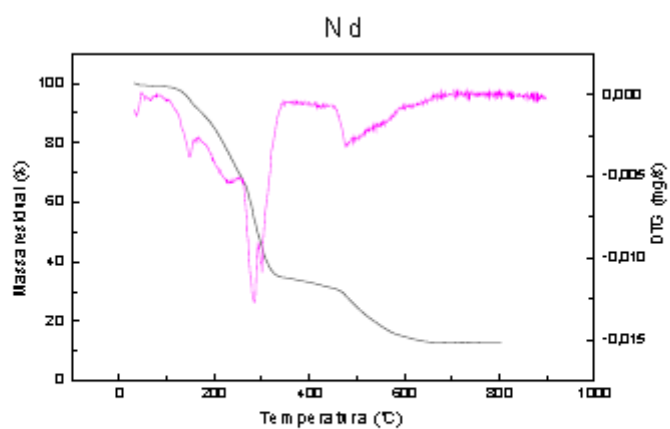
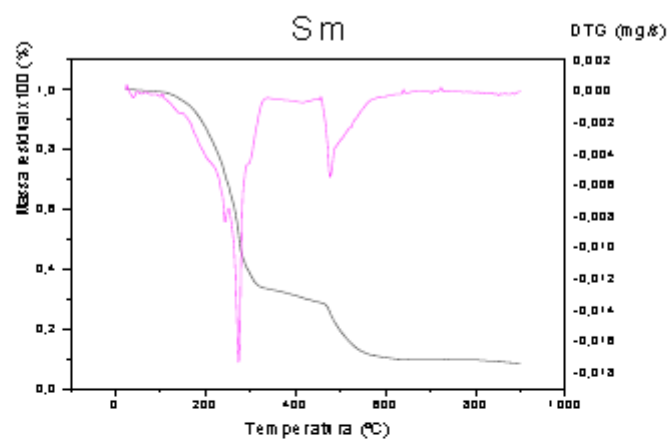
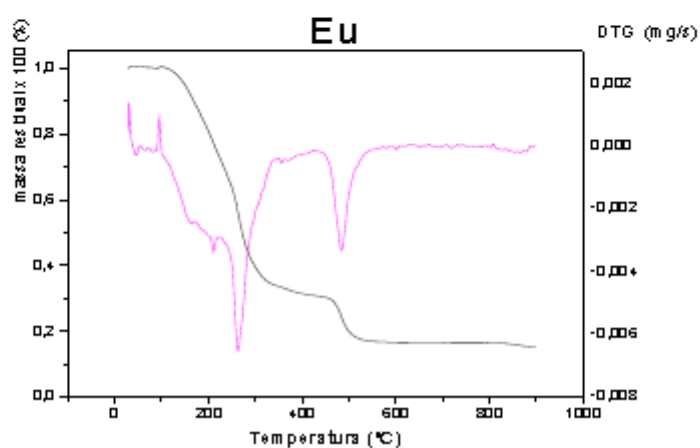


Figura 6.16 – Curva TG/DTG para o composto de $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

Figura 6.17 – Curva TG/DTG para o composto de $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.Figura 6.18 – Curva TG/DTG para o composto de $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

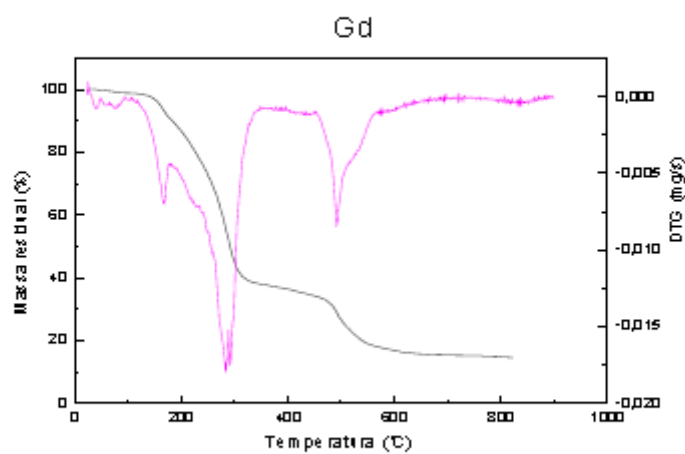


Figura 6.19 – Curva TG/DTG para o composto de $Gd(ClO_4)_3 \cdot 8C_7H_7NO$.

6.6.3 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

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 [42]. 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 exotérmicos [43].

A Figura 6.20, apresenta um fluxograma de aplicação do DSC e do DTA, para compostos inorgânicos.



Figura 6.20 – Aplicação das técnicas DSC e DTA para compostos inorgânicos [43].

Gordon [44] apresentou um resumo dos principais eventos térmicos observados em DSC e DTA e as 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 6.16 e 6.17.

Tabela 6.16 – Caráter exotérmico e endotérmico dos picos DSC (ou DTA), de acordo com a sua origem física, segundo Gordon [44].

Fenômeno	Variação da entalpia	
	Endotérmica	Exotérmica
Físico		
Transição Cristalina	X	X
Fusão	X	
Vaporização	X	
Sublimação	X	
Adsorção		X
Dessorção	X	
Absorção	X	
Transição de ponto curie	X	
Transição vítrea	Mudança sem linha base, sem picos	
Transição de cristal líquido	X	

Tabela 6.17 – Caráter exotérmico e endotérmico dos picos DSC (ou DTA), de acordo com a sua origem química, segundo Gordon [44].

Fenômeno	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 óxido-redução	X	X
Combustão		X
Polimerização		X
Pré-cura (resinas)		X
Reações catalíticas		X

De acordo com o método de análise utilizado, tem-se o DSC com compensação de potência, desenvolvido pela Perkin Elmer e o DSC com fluxo de calor, desenvolvido por outras empresas. O DSC com compensação de potência possui um arranjo no qual a referência e a amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico [42].

Para as curvas DSC com compensação de potência, é adotada a convenção termodinâmica endotérmica ($\Delta H > 0$) como um pico crescente e a convenção termodinâmica que indica um evento exotérmico ($\Delta H < 0$) decrescente. Para as curvas DSC com fluxo de calor o pico decrescente indica o processo endotérmico ($\Delta H > 0$) e o pico crescente apresenta um processo exotérmico ($\Delta H < 0$).

Assim como na termogravimetria (TG) a taxa de aquecimento, massa da amostra, fluxo do gás de arraste, adensamento da amostra e atmosfera do forno afetam os resultados do experimento, além dos fatores ligados ao equipamento, como geometria do forno, tipo de porta amostra, condutividade térmica dos materiais do forno, características de termopares, capacidades caloríficas de materiais usado na construção do equipamento, etc.;[35,36,42].

Algumas das principais aplicações da técnica termoanalítica DSC para compostos em geral, encontra-se resumida na Tabela 6.18.

Tabela 6.18 – Principais aplicações da técnica termooanalítica DSC.

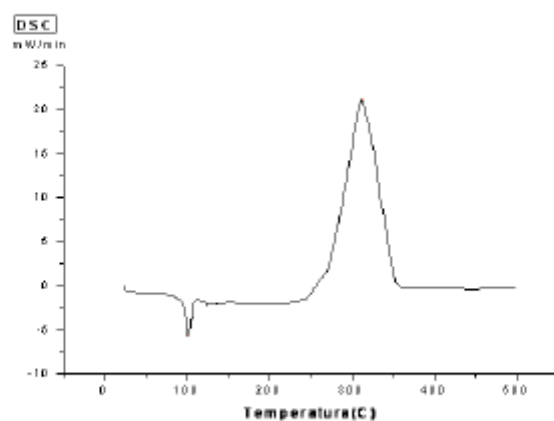
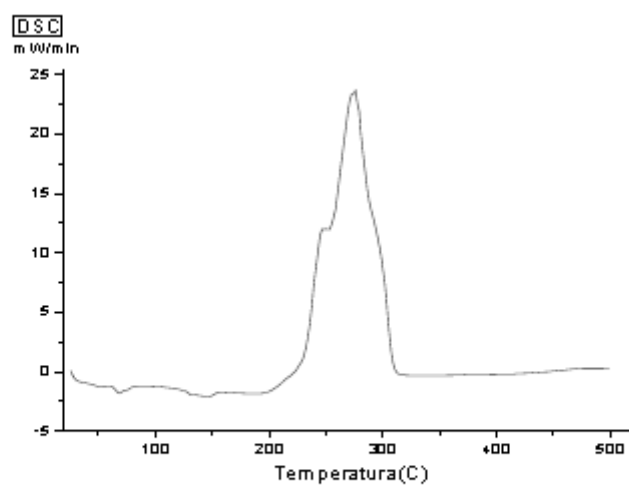
Aplicação	Fenômeno investigado
Catalisadores	Reações de decomposição
Polímeros	Processos físico-químicos
Graxas e lubrificantes	Cinética de reação
Óleo e gorduras	Processos físico-químicos
Compostos de coordenação	Reações de desidratação e decomposição
Carboidratos	Danos causados por radiação
Aminoácidos 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.

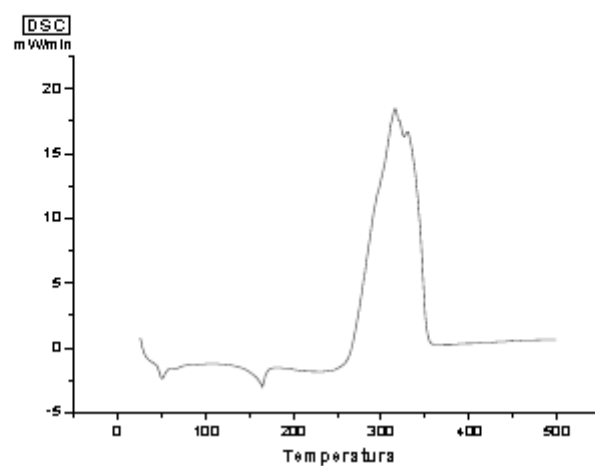
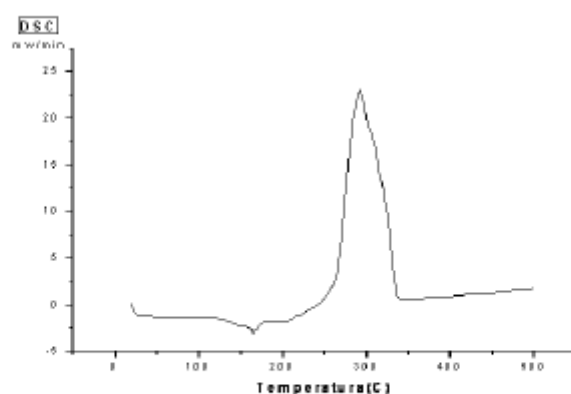
A Tabela 6.19 apresenta os valores dos intervalos de temperatura e os picos correspondentes à fusão (processo endotérmico) e decomposição dos ligantes (processo exotérmico) nos produtos sintetizados.

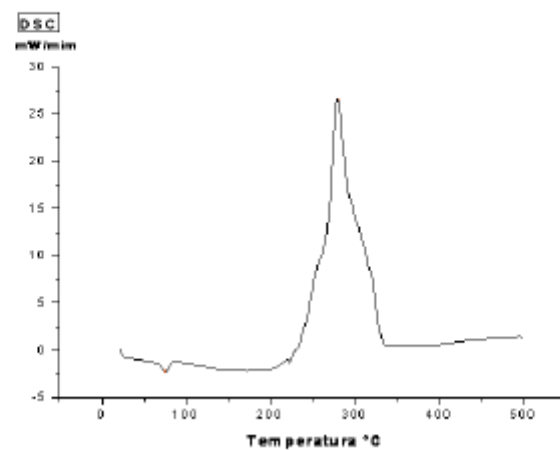
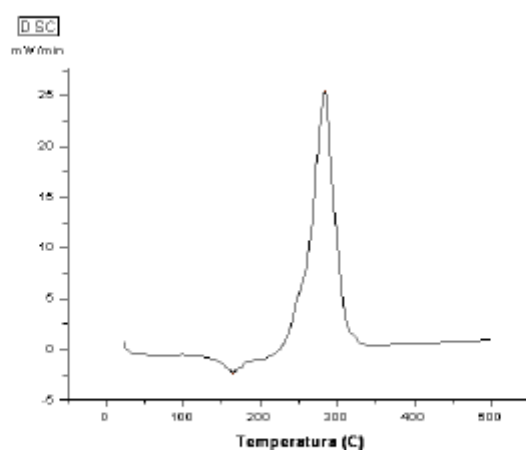
Tabela 6.19 - Valores dos intervalos de temperatura e dos picos endotérmico e exotérmico para os complexos sintetizados de fórmula geral: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$.

(Ln)	Evento Endotérmico		Evento Exotérmico	
	Intervalo de temperatura	Temperatura do pico	Intervalo de temperatura	Temperatura do pico
La	88°C - 110°C	101,6°C	219°C - 363°C	312,2°C
Pr	122°C - 151°C	144,4°C	190°C - 317°C	276,0°C
Nd	145°C - 173°C	164,7°C	230°C - 364°C	316,1°C
Sm	136°C - 170°C	166,7°C	197°C - 343°C	291,3°C
Eu	61°C - 88°C	75,7°C	189°C - 339°C	279,9°C
Gd	146°C - 175°C	166,7°C	196°C - 337°C	284,1°C

As Figuras 6.21 a 6.26 apresentam as curvas DSC para os complexos de fórmula geral: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd).

Figura 6.21 – Curva DSC do Complexo: $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}$ Figura 6.22 – Curva DSC do Complexo: $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}$

Figura 6.23 – Curva DSC do Complexo: $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.Figura 6.24 – Curva DSC do Complexo: $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

Figura 6.25 – Curva DSC do Complexo: $\text{Bu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.Figura 6.26 – Curva DSC do complexo: $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$.

Os picos e as faixas de temperatura observados nas curvas DSC apresentam características endotérmicas e exotérmicas. Os picos endotérmicos são atribuídos a um fenômeno físico (ponto de fusão), uma vez que praticamente não se observa perda de massa, exceto para os complexos de neodímio e gadolínio, que perdem um ligante durante a fusão e a faixa de temperatura também é similar a faixa de temperatura do ponto de fusão dos complexos.

Pedrosa e colaboradores [37] em um estudo sobre parâmetros cinéticos da degradação térmica de complexos entre percloratos de terras raras com lactama (2-azaciclonononona) verificaram dois picos nas curvas DSC, sendo a primeira endotérmica e a segunda exotérmica.

Cardoso [8] trabalhando com três tipos de perclorato de lantanídeos (II) e lactamas, também, observou dois picos nas curvas DSC, sendo a primeira endotérmica e a segunda exotérmica.

Ao pico exotérmico observado após a fusão e em correspondência com as perdas de massa observados nas curvas TG/DTG foi atribuído à oxidação da matéria orgânica durante o processo de decomposição térmica.

6.7 – Considerações Finais

Iniciamos nosso trabalho através das sínteses dos carbonatos básicos de lantanídeos (III) hidratados, em seguida a síntese dos perclorato desses lantanídeos hidratados (La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd) onde a partir desses sais foram feitas as respectivas sínteses dos complexos. Prosseguimos com as suas análises e caracterizações através da análise elementar, titulometria, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios-x, ponto de fusão, termogravimetria (TG/DTG) e Calorimetria (DSC).

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

- Todos os sais dos percloratos de lantanídeos (III) hidratados preparados são sólidos cristalinos e ligeiramente higroscópicos. Solúveis em água, acetonitrila, nitrometano, metanol, dimetilformamida, etanol.
- Os complexos também são sólidos cristalinos, ligeiramente higroscópicos, solúveis em água, nitrometano, acetonitrila, metanol, dimetilformamida, etanol.
- As análises quantitativas das curvas TG, as porcentagens de Carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidas por meio analítico e a titulometria com EDTA, nos possibilitou sugerir a estequiometria dos complexos sendo $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$.
- As informações obtidas através dos espectros de absorção na região do infravermelho indicaram que a coordenação da lactama ao íon lantanídeo ocorre para todos os complexos, através do átomo de oxigênio da carbonila e que o íon perclorato não se encontra coordenado diretamente ao centro metálico lantanídico, fazendo parte da esfera externa de coordenação no complexo. A não coordenação do perclorato foi corroborada por análise de condutividade eletrolítica molar, cujos complexos comportaram-se como eletrólitos do tipo 1:3 em soluções de nitrometano e acetonitrila.

- A análise das distâncias interplanares e das intensidades relativas das linhas dos difratogramas registrados para os complexos obtidos, permitiu sugerir três séries isomórfas:

a) La;

b) Eu;

c) Pr, Nd, Sm e Gd.

- As curvas termogravimétricas (TG) nos informaram que estes compostos são termicamente estáveis até temperaturas próximas à 145°C, porém nem todos os complexos sofreram decomposição da mesma maneira. Podemos separar a decomposição térmica dos complexos em dois grupos, um para os complexos de La, Pr, Sm e Eu e um outro para o Nd e Gd.

a) Para os complexos $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ (Ln = La, Pr, Sm e Eu): O processo de decomposição térmica ocorre em duas etapas distintas, onde a primeira etapa corresponde à saída e a decomposição das moléculas do ligante e a segunda etapa é a decomposição dos sais anidros de perclorato dos lantanídeos (III) em oxiclreto de lantanídeo (III) em temperaturas até 720°C. A temperaturas próximas de 800°C, estes se convertem em óxido de lantanídeo (III).

b) Para os complexos $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ (Ln = Nd e Gd): O processo de decomposição térmica ocorre em três etapas distintas, o qual, a primeira etapa corresponde à fusão com a saída de um ligante; a segunda etapa corresponde à saída dos ligantes que sobraram, juntamente com a sua decomposição e a terceira etapa é a decomposição do sal de perclorato de lantanídeo (III) em oxiclreto de lantanídeo III em temperaturas próximas de 720°C. Em torno de 800°C estes se convertem em óxidos de lantanídeos (III).

- A análise das curvas DSC encontra-se em concordância com os dados obtidos da termogravimetria e ponto de fusão. Foram observados dois picos nas curvas DSC, uma com característica endotérmica e outra sendo exotérmica. O pico endotérmico é atribuído a um fenômeno físico (fusão dos complexos). O pico exotérmico foi atribuído a um fenômeno químico, sendo a oxidação da matéria orgânica responsável por este pico, durante a primeira etapa de decomposição para os complexos de La, Pr, Sm, Eu, e na 2ª etapa para os complexos de Nd e Gd, observado após a fusão e em correspondência com as perdas de massa observados nas curvas TG/DTG.

6.8 – Referências Bibliográficas

- 1 - Geary, W. J.; *Coord. Chem. Rev.*, 7, (1971), 81-122.
- 2 - Gutmann, V.; *Elektrochim. Acta*, 21, (1976), 661-670.
- 3 - Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_infravermelho>; acesso em 04 de dezembro de 2007.
- 4 - Disponível em: <<http://www.angelfire.com/ab/pnvs/Infrav.html>>; acesso em 05 de dezembro de 2007.
- 5 - Ogata, N.; *Bull. Chem. Soc. Japan*; 34, (1961), 245.
- 6 - Hall, H. K.; Zbinden, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 80, (1958), 6428.
- 7 - A.P. De Silva, H.Q.N. Guranatne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher, T.E. Rice, *Chem. Rev.*, 97, (1997), 1515.
- 8 - Cardoso, M. da C. C.; Síntese, caracterização e estudo por difração de raio x de complexos com perclorato de lantanídeos (III) e lactamas; Tese de doutorado; UFSC; São Paulo; 2005.
- 9 - Carvalho, L.R.F.; Zinner, R. B.; Vicentini, G.; Synthesis, properties and structure of δ - valerolactam lanthanide perchlorate complexes; *Inorg. Chem. Acta*, 191, (1992), 49-56.
- 10 - Mecker, R.; Mecker, R. Jr; *Chem. Ber.*; 89, (1956), 343.
- 11 - Russel, R. A.; Thompson, H. W.; *Spectrochim. Acta*, 8, (1956), 138.
- 12 - Klemperer, W.; Cronyn, M. W.; Maki, A. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; 76, (1954), 5846.
- 13 - Hallan, H. E.; Jones, C. M.; *J. Mol. Structure*; 5, (1970), 1.

- 14 – Hallan, H. E.; Jones, C. M.; J. Mol. Structure; 1, (1968), 425.
- 15 - Silva, Elias Meira Da; Composto de adição dos cloroacetados de lantanídeos (III) tendo como ligantes a ε - caprolactama e a N-metil - ε - caprolactama; Tese de doutorado; USP; São Paulo; 1995.
- 16 – Hathaway, B. J. and Underhill, A. E.; J. Chem. Soc., (1961), 3091-3096.
- 17 – Rosenthal, M. R. J.; Chem. Educ., 50, (1973), 331.
- 18 – Ross, S. D.; Spectrochimica Acta, 18, (1962), 225-228.
- 19 - Jean-Louis Pascal , Frédéric Favier; "Inorganic perchlorate complexes", Coordination Chemistry Reviews, vol 178–180, (1998), pág 865–902.
- 20 - Teotônio, Ercules Epaminondas de Souza; Síntese, Caracterização e Estudos Espectroscópicos de Complexos de íons Lantanídeos Trivalentes com N-(X-metil 2-piridil) Acetamidas; Dissertação de mestrado; UFPB; João Pessoa; Cap. 3; pág. 60; 2000
- 21 – Wickenden, A. E. e Krause, R. A; Complexes of nickel (II) with acetonitrile. Coordination of perchlorate. Inorg. Chem.; 4; (1965), 404–407.
- 22 – Buffagni, S.; Vallarino, L. M. e Quagliano, J. V.; Coordination compounds of nickel (II) salts with substituted pyridines. Square-planar, tetrahedral, and octahedral compounds of 3,4 - and 3,5 - dimethylpyridine; Inorg. Chem.; 3; (1964), 671–678.
- 23 – Vicentini, G. e Dunstan, L. P. O.; N,N - dimethyl – diphenyl – phosphinamide (DDPA) adducts of the lanthanide perchlorates. J. Inorg. Nucl. Chem.; 34; (1972), 1303 – 1308.
- 24 – Munhoz, C.; Isolani, P.C.; Vicentini G.; Zucherman-Schepeto, J; J. Alloys Comp., 782, (1998), 275 – 277.

- 25 – Skoog; Holler; Nieman; Princípios de Análise Instrumental, Editora: Bookman; 5ª Edição; Porto Alegre; 2000; páginas: 252; 257-258; 271.
- 26 – Ewing, G. W.; Métodos Instrumentais de Análise Química; Editora: Edgard Blücher; Volume I; São Paulo; 1972; pág: 169; 174,175.
- 27 – Disponível em: <<http://www.if.ufrgs.br/txis/142/taios/txconc.html>>; consultado em: 02 de janeiro de 2008.
- 28 – Hanawalt, J. D.; Ind. Eng. Chem. Anal.; Ed. 8, (1936), 57.
- 29 - Adriano, Cris; Dissertação de mestrado; Estudo de propriedades estruturais e magnéticas de filmes epitaxiais de MnAs sobre o GaAs(001); Campinas, Unicamp, 2004, pág: 27.
- 30 - Bish, D. L.; Reynolds, R.C.; Sample preparation for X-ray diffraction in: Modern Powder Diffraction, Mineralogical Society of America, Washington, D. C.; Cap: 4; Vol: 20; (1989); pág: 73 - 97.
- 31 – Sinha, S. P.; Struct. Bonding; 25, (1976), 69.
- 32 – Nascimento, A. B. do; Tese de doutorado; Compostos de Adição entre Percloratos dos Lantanídeos e Isoniazida (INH); São Paulo; 1977; pág: 44,46.
- 33 – Vogel; Análise Química Quantitativa; 6ª Edição; Editora LTC; 2002; Pág: 265.
- 34 – Cienfuegos, Freddy; Vaitsman, Delmo; Análise Instrumental; Editora Interciência; 1ª Edição; Rio de Janeiro; 2000; pág: 523,524.
- 35 – Cavaleiro, Éder T. G.; Ionashiro, Massao; Breviglieri, S. T.; Marino, G.; Chierice, G. O.; A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas; Química nova on-line; Volume 18; número 3; maio/Junho 1995.

- 36 - Bernal, Cláudia; Couto, Andréa Boldarini; Breviglieri, Susete Trazzi; Cavalheiro, Éder Tadeu Gomes, Influence of some experimental parameters on the results of differential scanning calorimetry / DSC.. Química Nova, vol.25; (2002); nº 5.
- 37 - Miotti, Renata Diana; Maia, Alessandra de Souza; Oliveira, Wanda de; Paulino, Ícaro Sampaio; Schuchardt, Ulf Organolanthanide compounds containing the pirazinamide ligand: synthesis, characterization and catalytic activity in ethylene polymerization. Química Nova, , vol.25, (2002), nº 5.
- 38 - Cucinotta,V.; Gurrieri,S.; Musumeci, S. e Sammartano, S.; Thermal analysis of lanthanide perchlorates; Thermochimica Acta. 17 ; (1976); 375-377.
- 39 - Pedrosa, Anne Michelle Garrido; Batista, Mary Kalina Sarmento; Borges, Filipe Martel Magalhães; Zinner, Léa Barbieri; Scatena Júnior, Hélio; Melo, Dulce Maria de Araújo; Kinetic parameters of thermal decomposition of rare earth perchlorates complexes with lactame. Eclética Química; São Paulo - 2002; vol.27; número 01; (2002); ISSN0100-4670.
- 40 - 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.
- 41 - Steinberg, M. e Shidlovsky, I.; DTA Thermogravimetric study of lanthanum, praseodymium, neodymium and samarium perchlorates. J. Inorg. Nucl. Chem., 26; (1964), 887-890.
- 42 - Cavalheiro, Éder T. G.; Breviglieri, S. T.; Bernal, Cláudia; Couto, Andréa Boldarini; Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais; Química nova on-line; Volume 25; número 5; (2002), 849-855;.

43 - Felisbert, M. I; *Introdução a análise térmica dos materiais*; Unicamp, São Paulo, pág 39 e 59. Disponível em < <http://gppol.iqm.unicamp.br/>>, acesso em 10 de abril de 2008.

44 – Gordon, S.; *J. Chem. Educ.*;40; (1963); A87.

7 – Perspectivas Futuras

Outras análises como espectroscopia Raman para reforçar a afirmação da não coordenação dos percloratos aos íons de lantanídeos (III); a espectroscopia de absorção na região do visível para os compostos no estado sólido, para se determinar os parâmetros β , b^* e δ , no complexo de neodímio, para a verificação se a interação metal-ligante no complexo é eletrostática ou covalente; a espectroscopia de emissão na região do visível para o complexo de európio no estado sólido, para se determinar a microsimetria ao redor do íon metálico central. Além disso, há a intenção de se obter monocristais dos complexos para a realização da medida de raios-X pelo método do monocristal. Estas são algumas das técnicas que infelizmente não foi possível a sua realização, seja por falta de equipamentos (espectrofotômetro UV-visível para análise de sólido, espectrofluorímetro para análise de sólido, espectrofotômetro raman) ou por falta do material obtido (monocristais).