

Aprovado
01/03/77
Clayton
Filbert
Leslie Graham Heliot

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Compostos de adição entre percloratos
e nitratos de alguns lantanídeos(III)
e a N-(2-piridil)acetamida (AAPH) "

Francisco Santos Dias

Campinas - 1977

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE PERCLORATOS E NITRATOS DE ALGUNS
LANTANÍDEOS (III) E A N-(2-PIRIDIL) ACETAMIDA (AAPH).

Francisco Santos Dias

Tese de Mestrado orientada pelo
Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas - 1977

"Dos resultados de um trabalho científico nunca
se poderá chegar a deduzir o valor deste ideal".

- Max Weber -

AGRADECEMOS:

- Ao Prof. Dr. Cláudio Airoidi, não só pela dedicada orientação, mas, e principalmente pela compreensão que foi demonstrada quando problemas de saúde nos afligiu durante a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Geraldo Vicentini e equipe, do Instituto de Química da USP, pela permissão e colaboração na utilização da aparelhagem para a determinação de nitrogênio.
- Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala e equipe, do Instituto de Química da USP, e à equipe do Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem do Instituto de Química da UNICAMP, pela obtenção dos espectros Raman.
- Ao Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues pelos espectros de R.M.P.
- Ao Prof. Lawrence T. Nielsen e à Srta. Cássia Regina Rigoletto pelas curvas termogravimétricas.
- Ao Sr. Rinaldo Teixeira de Moraes e à Sra. Neusa Maria Couto Moraes pelas purificações dos solventes.
- Aos professores da Universidade Federal do Ceará que nos incentivaram.
- Ao Prof. Dr. Gilberto Fernandes de Sá pelo apoio e incentivo demonstrados antes e durante a realização deste curso.
- Aos professores, colegas e amigos do Instituto de Química da UNICAMP, que direta ou indiretamente cooperaram com seu apoio, sugestões e incentivo.
- Aos colegas e amigos: Alberto, Arimatéia, Cláudio, Matos, Zé da Silva e Paulo, cuja convivência nos ajudou a suportar a ausência da terra natal.
- À Srta. Marilza Vezehaci pela paciência e zelo no trabalho datilográfico.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

co (CNPq) pelas bolsas de estudo recebidas.

- À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pelo auxílio financeiro concedido.

Aos meus pais, pela
minha formação.

ÍNDICE

	página
I - INTRODUÇÃO.....	1
I-1. Amidas - Generalidades.....	1
I-2. Efeitos de coordenação em amidas.....	5
I-3. Compostos de adição entre íons lantanídeos (III) e amidas.....	6
I-4. Compostos de adição entre íons lantanídeos (III) e ligantes contendo nitrogênio heterocíclico.....	9
I-5. Compostos de lantanídeos (III) com ligantes con- tendo nitrogênio heterocíclico-oxigênio.....	11
I-6. Objetivo e apresentação.....	13
I-7. N-(2-piridil)acetamida (AAPH).....	15
I-7.1. Propriedades.....	15
I-7.2. Estrutura.....	15
I-7.3. Complexos de N-(2-piridil)acetamida (AAPH) com metais-d.....	18
II - PARTE EXPERIMENTAL.....	20
II-1. Materiais de partida.....	20
II-2. Preparações.....	21
II-2.1. Preparação dos percloratos e nitratos hi- dratados de lantanídeos (III).....	21
II-2.2. Preparação da N-(2-piridil) acetamida (AAPH)	21
II-2.3. Preparação da N-(2-piridil)acetamida N-deu- terada (AAPD).....	23
II-2.4. Preparação dos compostos de adição entre percloratos de alguns lantanídeos (III) e a N-(2-piridil)acetamida (AAPH).....	23
II-2.5. Preparação dos compostos de adição entre nitratos de alguns lantanídeos (III) e a N-(2-piridil)acetamida (AAPH).....	24

II-3.	Análises químicas.....	25
II-3.1.	Determinação de lantanídeos.....	25
II-3.2.	Determinação dos íons nitrato e perclora to.....	25
II-3.3.	Determinação de nitrogênio.....	25
II-4.	Estudos dos compostos sólidos.....	26
II-4.1.	Espectros de absorção na região do infra vermelho e espectros Raman.....	26
II-4.2.	Medidas de Intervalo de Fusão.....	26
II-4.3.	Termogravimetria (TG).....	26
II-5.	Estudos dos compostos em solução.....	27
II-5.1.	Medidas de condutividade eletrolítica...	27
II-5.2.	Espectros de ressonância magnética pro- tônica (RMP).....	27
III-	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
III-1.	Resultados analíticos e características gerais..	28
III-2.	Estudos dos compostos sólidos.....	30
III-2.1.	Espectros de absorção na região do infra vermelho e espectros Raman.....	30
III-2.2.	Termogravimetria (TG).....	63
III-3.	Estudos dos compostos em solução.....	69
III-3.1.	Medidas de condutância.....	69
III-3.2.	Espectros de ressonância magnética protô- nica (RMP).....	72
IV-	SUMÁRIO.....	81
V -	SUMMARY.....	83
VI-	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

I - INTRODUÇÃO

I-1. Amidas - Generalidades

As propriedades das amidas são particularmente importantes concernentes à química dos peptídeos e proteínas, substâncias que são fundamentais a toda a vida e como se sabe suas características são primeiramente devido a suas estruturas de poliamidas (1-2).

Amidas primárias e secundárias, teoricamente podem existir nas formas ceto ($R\text{-CONH-}$) ou enólica ($R\text{-C(OH)=N-}$), cada uma das quais poderia provavelmente ser estabilizada por ressonância com uma forma dipolar. Hantzsch(3) postulou a forma enólica para um número de amidas simples com bases no espectro de absorção na região do ultravioleta, porém medidas de raios -X(10) , indicam que no estado sólido estes compostos existem como polímeros, e que a ocorrência da forma enólica é muito improvável. Além do mais dados de momentos dipolares juntamente com evidências de infravermelho(5-7) são apoios adicionais em favor da estrutura cetônica.

Em consequência, como deve-se esperar, todas as amidas mostram uma absorção da carbonila, cuja frequência será influenciada em alguma extensão pela estrutura dipolar que pode entrar em ressonância com ela (2). Esta absorção é denominada banda amida I, sua frequência é marcadamente afetada por efeitos de pontes de hidrogênio, tal que podem ocorrer deslocamentos consideráveis ao passar do sólido para a solução (8). Isto é aplicado mesmo em maior extensão a outras bandas características das amidas, tal que em trabalho de correlação com as mesmas, deve ser dada particular atenção ao estado físico em que as substâncias são examinadas.

Em amidas N-substituídas a banda amida I aparece como uma forte absorção entre $1680\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ no estado sólido. Esta tem sido atribuída a vibração de estiramento C=O ou a vibração de estiramento antissimétrico do esqueleto O=C-N (15).

Após vários estudos, incluindo análise de coordenadas normais, Mizushima e colaboradores (8,16), concluíram para algumas amidas secundárias, que a principal contribuição para esta banda é de $\nu(\text{CO})$, enquanto que a contribuição de $\delta(\text{NH})$ é muito pequena, pois a mesma raramente muda de frequência com a deuteração. Não obstante pode haver considerável contribuição de $\nu(\text{CN})$ a esta banda, desde que a ligação C-N adquira caráter parcial de dupla ligação.

Em adição a absorção da carbonila, amidas primárias e secundárias mostram bandas características originadas em modos de vibração νNH , que juntamente com a primeira, são geralmente suficientes para caracterizar a classe da amida com razoável certeza (9). Os valores das frequências para as bandas características de uma amida secundária são mostrados na tabela 1.

Amidas secundárias geralmente mostram uma banda devido a estiramento NH, a posição da qual depende se o composto existe na forma cis ou trans. A maioria das amidas secundárias em solução mostram frequências que correspondem a ambas as formas, embora o isômero trans predomine em quase todos os casos (14). Novamente efeitos de ponte de hidrogênio dão surgimento a deslocamentos consideráveis no estado sólido, e absorções de vibrações de estiramento NH livre e ligado geralmente podem ser ambas observadas em soluções concentradas. A posição das absorções de NH em ponte de hidrogênio varia com a natureza destas, existindo, por exemplo, diferenças entre frequências de estiramento NH de amidas secundárias ligadas na forma cis e trans (9).

Amidas secundárias mostram uma segunda forte absorção na região de 1.550 cm^{-1} (sólidos) que tem sido o centro de muita controvérsia, sendo que suas origens não foram ainda definitivamente estabelecidas; esta banda recebe a denominação de amida II.

Uma explicação comumente aceita de início foi a de que esta banda surgiria do modo de deformação NH. Embora este ponto de vis-

ta seja apoiado pelo seu próprio valor a alta frequência, pela sua ausência em amidas terciárias (17), por enfraquecimento com a deuteriação (8), pelas direções dos deslocamentos de frequências que acompanham mudanças de estado e por estudos de polarização (17,19).

Tabela 1 - Posição de absorção para os modos característicos das amidas secundárias

Modos de estiramento NH

vNH "livre" (trans)	-	3460 - 3400 cm^{-1}	(m)
vNH "livre" (cis)	-	3440 - 3420 cm^{-1}	(m)
vNH "ponte de hidrogênio" (trans)	-	3320 - 3270 cm^{-1}	(m)
vNH "ponte de hidrogênio" (cis)	-	3180 - 3140 cm^{-1}	(m)
vNH "ponte de hidrogênio" (cis e trans)	-	3100 - 3070 cm^{-1}	(fr)

Amida I

sólidos	-	1680 - 1630 cm^{-1}	(f)
soluções diluídas	-	1700 - 1670 cm^{-1}	(f)

Amida II

sólidos	-	1570 - 1515 cm^{-1}	(f)
solução	-	1550 - 1510 cm^{-1}	(f)

Amida III	-	1305 - 1200 cm^{-1}	(m)
-----------	---	------------------------------	-----

Esta simples explicação não é satisfatória por um número de razões, por exemplo, não explica a ausência desta absorção em lactamas cíclicas com anéis menores que nove membros, bem como a existência de ambiguidade nos resultados de deuteriação (16).

Por outro lado a ausência desta banda em amidas terciárias (17), os resultados de polarização (19), parecem descartar a possibilidade de atribuição à vibração de estiramento CN como alternati

va dada por Letaw e Gropp (20).

Estes aspectos discordantes tem sido conciliados pelo menos em parte por Frazer e Price (15) que postularam que é supersimplificação considerar qualquer movimento simples de um par de átomos do sistema -CONH- de maneira isolada. O caráter de dupla ligação e a distribuição de carga de ambas as ligações variam durante a vibração, afetando por este meio as outras vibrações do grupo. Acoplamento entre estas vibrações leva a um modo de estiramento OCN assimétrico (amida I) e um simétrico. Este último então acopla com o modo de deformação NH. De acordo com este pensamento eles atribuem a banda amida II como uma vibração mista, que pode ser melhor descrita como uma combinação fora de fase de vibração vs OCN e δ NH. O modo correspondente em fase é atribuído a banda amida III.

A atribuição desta banda (amida II) a vibrações mistas, permite que os resultados de deuteração sejam explicados de uma maneira muito mais satisfatória (9). Contudo uma discussão quantitativa da natureza das vibrações características da amida somente poderia ser conduzida por um apropriado tratamento de coordenadas normais. Estudos desta natureza (16), mostraram para a N-metilacetamida que é pequena a contribuição de estiramento CO, a contribuição de estiramento CN e deformação NH são ambos importantes energeticamente, de modo que esta vibração não pode ser atribuída a uma das duas isoladamente.

A banda amida III ocorre em amidas secundárias na região de $1.305 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ (9), e é mais fraca que as bandas I ou II. Sua origem é quase certamente devido a uma vibração mista envolvendo modos de estiramento OCN e deformação NH, e este aspecto já foi discutido acima em relação à banda II.

Absorções a baixas frequências têm sido chamadas por Mizushima e colaboradores (8), de bandas amida IV e VI. Elas tem suas origens em modos de vibração de esqueleto e são de uso limitado para

fins de caracterização (9).

I-2. Efeitos de coordenação em amidas

Sobre complexação com vários ácidos de Lewis, é observado um decréscimo na frequência da amida I para a molécula de N,N-dimetilacetamida (DMA). Este decréscimo tem sido atribuído ao efeito de coordenação do oxigênio ao ácido em virtude do decréscimo da constante de força da carbonila (21).

A banda amida I na molécula de DMA tem contribuições de vibrações de estiramento CO e CN. Nos complexos metálicos de DMA, a formação de ligações metal-oxigênio resultaria em decréscimo da ordem de ligação C=O e aumento na ordem de ligação C-N.

De conformidade com isto, a banda I é deslocada para baixas frequências por $40\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ nos complexos, onde a banda a 1495 cm^{-1} é deslocada para frequências mais altas por aproximadamente 10 cm^{-1} . Este pequeno deslocamento da última banda é entendido, desde que ela é devido a um modo altamente acoplado e tem uma relativamente pequena contribuição C-N (22).

O decréscimo na frequência de estiramento CO da uréia sobre complexação com Fe(III), Cr(III), Zn(II) ou Cu(II) foi interpretado com indicativo de coordenação pelo oxigênio nestes compostos (23).

A explicação é similar àquela descrita para DMA. Esta conclusão foi confirmada por estudos de Raios-X dos compostos de Fe(II) e Cr(III) (24). Coordenação pelo nitrogênio é observada nos compostos de Pt(II) e Pd(II) com a uréia, e os espectros infravermelho - mostram o aumento esperado na frequência de estiramento CO, bem como um decréscimo na frequência de estiramento CN.

Em se tratando de compostos de adição entre amidas e terras raras até agora estudados, foi concluído, com bases no espectro infravermelho que a interação lantanídeo (III) - ligante se processa

através do oxigênio da carbonila, embora em alguns casos, devido a existência de pontes de hidrogênio e o fato das vibrações serem mistas, torna-se difícil concluir inequivocamente.

I-3. Compostos de adição entre íons lantanídeos (III) e amidas

A partir de 1946 quando surgiram os primeiros estudos com ligantes desta classe (25-26), nos quais foram utilizados antipirina e piramidona, têm-se investigado extensivamente a habilidade dos lantanídeos para formar complexos estáveis com amidas.

O primeiro grupo a estudar a dimetilformamida (DMF) como ligante foi Moeller e colaboradores (27-28). Eles descreveram em 1960, a síntese e propriedades de compostos de fórmula geral $\text{LnI}_3 \cdot 8\text{DMF}$ ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$) e $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{DMF}$ ($\text{Ln} = \text{Ce(III)}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$). Em estudos posteriores Krshnamurthy e Soundararajan (29-30) prepararam e estudaram compostos de adição entre este mesmo ligante com nitratos e percloratos de lantanídeos, os quais apresentaram respectivamente as seguintes composições: $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMF}$ e $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{DMF}$ (onde $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ e Y).

Em 1963, Bull, Madan e Willis (31) descreveram a preparação de vinte e seis complexos metálicos de catorze metais diferentes - com N,N-dimetilacetamida (DMA), incluindo um lantanídeo, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMA}$. Posteriormente, em 1965, Moeller e Vicentini (32) prepararam e caracterizaram compostos de adição entre percloratos e lantanídeos e este mesmo ligante. Os compostos obtidos apresentaram as seguintes fórmulas gerais: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd), $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Os estudos com DMA foram estendidos por Vicentini e colaboradores (33-38), variando os sais dos lantanídeos empregados.

Em 1968, a síntese e caracterização dos adutos de nitratos e

percloratos de lantanídeos com as amidas cíclicas δ -butirolactama (Bul) e N-metil- δ -butirolactama (NMBul) foram descritas por Miller e Madan (39-40). Os compostos apresentaram as seguintes composições: $[\text{Ln}(\text{Bul})_8](\text{NO}_3)_3$ (Ln = La, Nd, Gd); $[\text{Ln}(\text{Bul})_3(\text{NO}_3)_3]\text{Ln}$ = Dy, Er, Yb; $[\text{Ln}(\text{Bul})_8](\text{ClO}_4)_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Y); $[\text{Ln}(\text{NMBul})_8](\text{ClO}_4)_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd) e $[\text{Ln}(\text{NMBul})_7](\text{ClO}_4)_3$ (Ln = Dy, Er, Yb e Y).

Condorelli e Seminara (41) foram os primeiros a obter adutos de lantanídeos com uréia (U); os compostos apresentaram a composição $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{U}$ (onde Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm e Ho).

Em trabalho posterior os mesmos autores ampliaram o estudo a outros derivados da uréia (42); foram preparados compostos de biureto (B), 1,3-dimetiluréia (DMU), 1,1-diethyluréia (DEU) e tetrametiluréia (TMU), cujas fórmulas gerais são mostradas abaixo:

$\text{MCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$ e $\text{MCl}_3 \cdot 5\text{DMU} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd e Ho);

$\text{MCl}_3 \cdot 3\text{DEU} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{MCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M = La, Ce, Pr, Nd e Sm);

$\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ (M = La e Ce)

Em todos estes com exceção dos percloratos, existe uma quantidade substancial de coordenação de ânion.

O comportamento da TMU como ligante para lantanídeos, difere do observado para a DMA que forma complexos do tipo $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{Lig}$. (x=8 para os lantanídeos mais leves, x=7 para os intermediários e x=6 para os mais leves). Esta variação tem sido considerada como refletindo mudanças no número de coordenação, como uma consequência do decréscimo do raio iônico dos íons lantanídeos (32,43); embora a validade desta conclusão deva ser testada por determinação de estrutura cristalina.

No entanto a TMU forma complexos com lantanídeos do tipo, $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{Lig}$ os quais foram estudados por Giesbrecht e Kawashita (44). A existência de somente um tipo de aduto é provavelmente de

vido aos maiores requisitos estéricos destes ligantes que impedem os lantanídeos de alcançar números de coordenação elevados (45).

A amida cíclica ciclopropilenouréia (CPU) foi estudada em 1971 por Burgess e Toogood (46), obtiveram complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{CPU})_3]X_3$ (onde $X = \text{ClO}_4^-$ ou NO_3^-). Foram preparados os percloratos para todos os lantanídeos mas para os nitratos somente foram formados compostos do lantânio ao gadolínio. Em ambos os casos evidências de infravermelho indicam que os ânions não estão coordenados. A razão para o comportamento diferente para este ligante cíclico não está ainda bem entendida, mas provavelmente está relacionado com a natureza cíclica dos ligantes e uma redução no efeito estérico.

Nota-se na literatura que em poucos anos tem sido descritos muitos complexos de terras raras com amidas. Contudo, referências sobre habilidades complexantes das diamidas acíclicas foram feitas somente a partir de 1969 por Vicentini e Perrier (47), estudando a N,N,N',N'-tetrametilmalonamida (TMMA).

Em trabalhos posteriores Vicentini e colaboradores voltaram a estudar este mesmo ligante (48-49), e outros como N,N-dimetilacetacetamida (50), e N,N,N',N'-tetrametiladipamida (51).

A partir de 1972, Airoidi, Gushikem e Alves, estudaram a habilidade complexante do grupo RCONHCOR , utilizando a diacetamida (DA) (52), di-n-butiramida (DB) (53), dipropionamida (DP) (54), acetiluréia (AU) (55), e acetilpropionamida (AP) (56). Os percloratos destas diamidas tem a fórmula geral $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4 \text{ diamida}$, com exceção da N,N,N',N'-tetrametiladipamida para a qual os complexos de Sm-Lu têm somente três moléculas da diamida. Em todos estes percloratos a simetria T_d do íon é mantida indicando que o mesmo não está coordenado. Os complexos com outros ânions mostram uma redução no número de ligantes orgânicos coordenados.

I-4. Compostos de adição entre íons lantanídeos (III) e ligantes contendo nitrogênio heterocíclico

Antes de 1963, eram conhecidos doadores de nitrogênio somente em combinação com doadores de oxigênio, como nos poliamino carboxilatos e outros. No entanto desde 1964, o uso de solventes não aquosos, tem proporcionado muito sucesso na síntese de complexos lantanídicos derivados de vários doadores de nitrogênio.

O isolamento dos primeiros complexos lantanídicos derivados de doadores de nitrogênio fracamente básicos 1,10-fenantrolina e 2,2'-dipiridila foi descrito em 1963 (57-59). Complexos destes ligantes e outras espécies relacionadas são mostrados na tabela 2.

O número de ligantes neutros coordenados ao íon lantanídeo depende primariamente da habilidade de coordenação do ânion presente. Quando o ânion é fortemente quelante, como 1,3-dicetonato ou acetato, somente complexos monosubstituídos são obtidos, indicando a inabilidade de amins fracamente básicas em deslocar um ânion fortemente coordenante da esfera de coordenação. Contudo, a adição de um grupo bidentado como fenantrolina ou dipiridila a complexos tris-dicetonato demonstra expansão da esfera de coordenação do lantanídeo, o que é indicativo de significativa interação lantanídeo (III)-nitrogênio (64).

Prova da ligação Ln-N é encontrada na estrutura cristalina do $[\text{Eu}(\text{acac})_3\text{phen}]$ (60), na qual o íon lantanídeo é octa coordenado com um arranjo antiprisma quadrático dos átomos de oxigênio e nitrogênio, levemente distorcidos.

Complexos de bis-fenantrolina e bis-dipiridila são obtidos quando o ânion é cloreto, nitrato ou salicilato. Dados de infravermelho são indicativos da interação lantanídeo (III) -nitrogênio nestas espécies (103), o que tem sido confirmado ultimamente por determinação completa de estrutura para o composto $[\text{La}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3]$ (60).

Determinação de estrutura cristalina, mostra que o lantânio está deca-coordenado na espécie $[\text{La}(\text{dipy})_2(\text{NO}_3)_3]$ (62). Embora os doadores de nitrogênio fracamente básicos não desloquem os ânions - nitrato e cloreto da esfera de coordenação, dois ligantes fenantro-lina e dipiridila são acomodados na esfera de coordenação, o que é permitido devido aos pequenos requisitos estéricos destes ânions. Somente um grupo terpiridila é acomodado na esfera de coordenação dos sais nitratos, talvez indicando os maiores requisitos estéricos deste ligante tridentado (64), embora complexos bis-terpiridila sejam obtidos com sais cloretos e brometos.

Tabela 2 - Complexos de lantanídeos com amidas fracamente básicas

FÓRMULA	DESIGNAÇÕES
$\text{Ln}(\text{dicet})_3\text{phen}$	
$\text{Ln}(\text{dicet})_3\text{dipy}$	
$\text{Ln}(\text{dicet})_3\text{terpy}$	
$\text{Ln}(\text{dicet})_3 \text{B}_2$	B = piridina, picolina quinolina
$\text{Ln}(\text{phen})_2\text{X}_3 (\text{H}_2\text{O ou C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$	X = Cl, NO_3 , SCN, SeCN; n=0-5
$\text{Ln}(\text{dipy})_2\text{X}_3 (\text{H}_2\text{O ou CH}_3\text{OH})_n$	X = Cl, NO_3 , SCN, SeCN; n=0-2
$\text{Ln}(\text{terpy})\text{X}_3 (\text{H}_2\text{O})_n$	X = Cl, Br, NO_3 ; n = 0-3
$\text{Ln}(\text{terpy})_2\text{X}_3$	X = Cl, Br, ClO_4
$\text{Ln}(\text{phen})_3\text{X}_3$	X = SCN, SeCN
$\text{Ln}(\text{dipy})_3\text{X}_3$	
$\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{ClO}_4)_3$	
$\text{Ln}(\text{terpy})_3(\text{ClO}_4)_3$	

dicet = dicetonato; phen = 1,10-tenantrolina; dipy = 2,2'-dipiridila; terpy = terpiridila.

* Tabela extraída da referência (64).

Complexos tris fenantrolina e tris dipiridila são obtidos quando o ânion é tiocianato ou selenocianato (63).

Coordenação máxima por doadores de nitrogênio neutros é obtida para o perclorato, devido a sua pequena tendência coordenante. Então tem sido isoladas espécies: $\text{Ln}(\text{phen})_4(\text{ClO}_4)_3$ e $\text{Ln}(\text{terpy})_3(\text{ClO}_4)_3$. A estrutura cristalina do complexo tris indica a formação de nove ligações Metal-nitrogênio (63).

I-5. Compostos de lantanídeos (III) com ligantes contendo nitrogênio heterocíclico-oxigênio

Para estes compostos o espectro infravermelho pode ser usado para determinar a coordenação pelo nitrogênio desde que o modo de vibração de respiração do anel "breathing", a aproximadamente 990 cm^{-1} é deslocado para energia mais alta com a coordenação (65).

Ligantes típicos são o ânion do ácido dipicolínico, primeiramente estudado por Vannerberg e Albertsson (66) que obtiveram o composto de fórmula $\text{Na}_3[\text{Nd}(\text{Dipic})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para o qual, evidência estrutural direta parece ser indicativa de interação lantanídeo-anel piridínico.

Thompson e Mannila (65) obtiveram compostos de neodímio, európio e érbio com o ânion do ácido 2-picoliminodiacético (PIMDA), que apresentam as seguintes composições:

$(\text{CH}_3)_3\text{N}[\text{Nd}(\text{PIMDA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{CH}_3)_3\text{N}[\text{Ln}(\text{PIMDA})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para $\text{Ln} = \text{Eu}$ e Er .

Dentro desta categoria dar-se-á ênfase, dado a similaridade com o ligante ora em estudo ao ligante 2-piridina carboxamida (ou picolinamida), fig. 1.

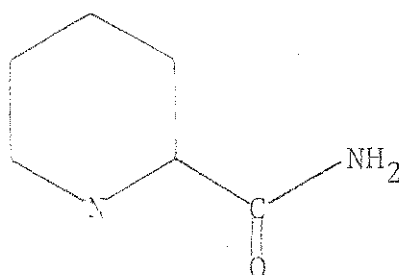


Fig. 1 - Picolinamida

Complexos de picolinamida (PA) com nitratos, tiocinatos e percloratos de lantanídeos foram preparados por Condorelli, Semina-
ra e Mussumeci (67). Os compostos são do tipo: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{PA}$
($\text{Ln} = \text{La-Er}$); $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{PA}$ ($\text{Ln} = \text{Tm-Lu}$); $\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{PA}$ ($\text{Ln} = \text{La-Tb}$);
 $\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{PAH}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Ho}$); $\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 3\text{PA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Er}$);
 $\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 2\text{PA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tm-Lu}$); $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{PAH}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce}$);
 $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{PA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr-Er}$) e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{PA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tm-Lu}$).

Estas espécies foram caracterizadas por análise elementar, -
análise termogravimétrica, DTA, espectros eletrônico, infraverme-
lho, e medidas de condutividade em acetonitrila. Os compostos de
nitratos e tiocianatos são não eletrólitos, enquanto que os perclo-
ratos são eletrólitos 1:3.

Através do espectro na região do infravermelho, observaram -
que a banda amida I, ocorre para PA em soluções de acetonitrila a
 1690 cm^{-1} e nos complexos lantanídeos em emulsão a $1660\text{-}1665 \text{ cm}^{-1}$.

Eles atribuíram o abaixamento citado da amida I, relacionan-
do o espectro dos complexos no estado sólido e ligante em solução
como indicativo de ligação através do oxigênio do grupo amida (68-
-69) e interpretaram o fato de que a posição desta banda inaltera-

da no espectro no estado sólido para PA e seus complexos, como apoio para a existência de pontes de hidrogênio no ligante "livre".

A banda amida III é encontrada nos complexos a 1430 cm^{-1} comparada a 1390 cm^{-1} no ligante não complexado, deslocamento este normalmente associado com coordenação pelo oxigênio (68).

Deslocamentos significativos para frequências mais altas foram também observadas para bandas a 1470 e 420 cm^{-1} no espectro do ligante "livre", atribuídas a estiramento e deformação no plano respectivamente do anel piridínico. Este aumento na frequência foi interpretado pelos autores como indicativo de ligação através do nitrogênio do anel, pois o mesmo tem sido observado também em complexos de metais-d com piridina e piridinacarboxamida (70). Desse dados eles concluíram que a picolinamida está ligada ao íon lantanídeo através de seus átomos de oxigênio e nitrogênio piridínico.

I-6. Objetivo e Apresentação

Em todos os compostos de adição de amidas, com lantanídeos (III), têm-se verificado através de análise do espectro na região do infravermelho, que a ligação ocorre pelo oxigênio da carbonila. Isto deve-se principalmente ao fato de que os íons terras raras pertencem a classe a, na classificação de Ahrlund, Chatt e Davies (71) ou a dos ácidos duros na designação de Pearson (72), e íons desta classe ligam-se preferencialmente ao oxigênio. Por outro lado a ligação lantanídeo (III)-nitrogênio já é bem caracterizada, tanto em compostos de aminas fortemente básicas como naquelas que utilizam aminas aromáticas como ligantes (64).

Com o objetivo de dar prosseguimento ao estudo de amidas que este laboratório vem realizando (52-56, 104) escolheu-se para estudar, no presente trabalho, compostos de adição entre alguns lantanídeos (III) e a N-(2-piridil)acetamida (AAPH).

AAPH é uma amida bastante interessante, pois tem como um dos substituintes, a piridina na posição orto, isto evidentemente, faz deste, um ligante que potencialmente apresenta três pontos de coordenação: o oxigênio da carbonila, o nitrogênio piridínico e o nitrogênio do grupo amida. A interação deste último com o tipo de metal em estudo é muito pouco provável. Entretanto a experimentação faz-se necessária, a fim de que tal especulação, ainda que com bases, seja comprovada.

Está bem estabelecido que números de coordenação maiores que seis são favorecidos em sistemas lantanídicos. A variação no número de coordenação (seis a doze) comumente observada nos complexos de lantanídeos pode ser atribuído a fatores estéricos e forças eletrostáticas de atração e repulsão, melhor do que orientação de ligação pelos bem protegidos orbitais 4f do íon metálico. Então devido ao tamanho relativamente grande dos íons lantanídeos (III), geralmente é permitido a acomodação de mais do que seis átomos na esfera de coordenação (73).

Deste modo, tentar-se-á também observar, se numa série de complexos, existe mudança na fórmula química geral com a variação do raio iônico do metal, que poderia refletir uma mudança no número de coordenação. Evidentemente, isto pode também ser refletido, não por uma mudança no número de ligantes orgânicos ligados, mas na mudança de ânion coordenado para não coordenado devido ao aumento de impedimento estérico.

Por outro lado o efeito da mudança de um ânion fracamente coordenante para um coordenante, no número de ligantes orgânicos presentes, será também estudado.

Apresenta-se na primeira parte deste trabalho, uma discussão das propriedades gerais das amidas; a estrutura e propriedades da N-(2-piridil)acetamida; uma revisão de compostos de terras raras com: (a) amidas "simples", (b) aminas aromáticas, (c) doadores de ni

trogênio heterocíclico-oxigênio; visto que o AAPH tanto pode ser considerado como um derivado de 2-amino-piridina por acetilação ou da acetamida em que um hidrogênio é substituído pela piridina na posição dois.

Na segunda parte, apresenta-se os resultados obtidos juntamente com a discussão dos mesmos, e por último, no sumário, as conclusões que foram possíveis de ser tiradas destes.

I-7. N-(2-piridil)acetamida (AAPH)

Até 1960 este composto aparece na literatura com o nome de 2-acetamidopiridina, sendo que a partir de 1961 é encontrado como N-(2-piridil)acetamida.

I-7.1. Propriedades

N-(2-piridil)acetamida recristalizada de benzeno e ligroina funde no intervalo 68-69°C (75), também citado a 71°C (74).

Apresenta-se como cristais brancos, monoclínicos prismáticos, $a:b:c = 1,4939:1:2,0719$, $\beta = 89^\circ 14' 1/2''$ (74).

AAPH é menos tóxico que a minvanina embora mais tóxico que a novocaina, sendo a dose fatal em rãs, 0,005 g (76).

Getler e Yerington (77) fizeram referências quanto a sua eficácia como inseticida e ascaricida. Sua atividade contra "Mycobacterium B₅" e "Mycobacterium tuberculosis" foi testada e detectada por Mndzhoyan e Afrikyan (4).

Estudos realizados por Reinert e Williams (78) indicam o uso de AAPH como método para controle de pássaros.

I-7.2. Estrutura

Os parâmetros estruturais do grupo amida tem sido cui

dadosamente determinados para um grande número de compostos (10-13, 79-82) o que dá uma idéia razoável do que é esperado para a maioria das amidas. Uma característica importante deste grupo é que ele é planar ou quase planar - os átomos de carbono, oxigênio e os primeiros átomos do grupo R permanecendo no mesmo plano. Isto é previsto com bases tanto em ressonância como em métodos de orbitais moleculares (83-84).

As estruturas de ressonância mais importantes para o grupo amida são as mostradas na figura 2.

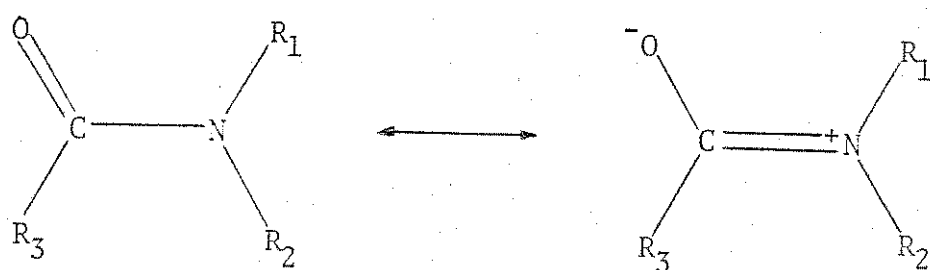
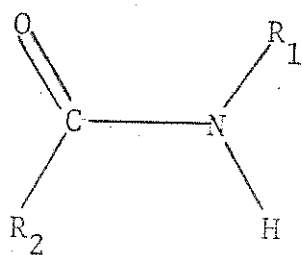


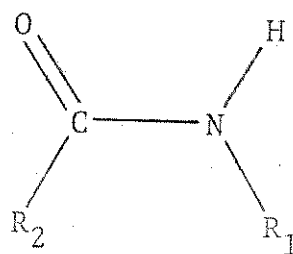
Fig. 2 - Representação das estruturas de ressonância mais importantes para o grupo amida.

Se a estrutura dipolar é significativa, a coplanaridade se faz necessária (2).

Destas circunstâncias, existe a possibilidade de isomerismo cis-trans em amidas como mostrado abaixo:



Trans.



Cis

Dados de raios-X tem sugerido que a configuração trans é a mais estável, e tem-se mostrado que em polipeptídeos e proteínas, as ligações peptídicas são predominantemente trans, exceto em alguns oligopeptídeos cíclicos (85-86).

Existe uma boa quantidade de evidências disponíveis tanto de estudos de infravermelho, ressonância magnética protônica e momentos dipolares que confirma este tipo de configuração como predominante nas amidas de cadeia aberta. Sendo que na maioria dos casos existem evidências da presença também do outro isômero em solução, e naqueles onde fatores estéricos ou de outra ordem imperam, somente é detectada uma configuração (6,14,87-88).

Determinação de estrutura por Raios-X, mostra que a acetanilida (uma molécula similar a do ligante ora em estudo) no estado sólido é aproximadamente planar, com a carbonila orientada na direção do anel aromático dando configuração trans ou Z (12).

Posteriormente, estudos de RMP confirmaram esta conclusão, propondo a mesma estrutura em solução, baseados nos valores da contribuição anisotrópica pra o deslocamento orto (89).

Embora não exista estudos de raio-X para a molécula de AAPH, o notável efeito de desproteção do próton-3 sugere fortemente uma configuração planar, trans (forma Z, endo), como é mostrado na Fig. 3-I. (89-90).

Esta configuração (trans), geralmente predomina em amidas monosubstituídas tanto no estado sólido como em solução na temperatura ambiente (91). Porém a barreira de energia para rotação em volta da ligação C(O)-N nestes compostos, é geralmente bastante pequena para os mesmos mostrarem, como acontece com o AAPH, efeitos de preferência conformacional (91-93).

Tem sido sugerido fracas pontes de hidrogênio entre próton amino e nitrogênio heterocíclico como explicação, entretanto parece mais provável que o que estabiliza a configuração trans-Z

pelo átomo de nitrogênio do anel. Em condições alcalinas AAPH é deprotonado na presença de paládio (II) para formar $\text{Pd}(\text{AAP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sendo AAP⁻ um ligante bidentado e coordenado através dos átomos de nitrogênio do anel e oxigênio da amida.

Mais recentemente, Bould e Brisdson (93) fizeram um estudo sobre as propriedades complexantes e estereoquímicas de algumas amidas secundárias e terciárias derivadas de 2-aminopiridina, entre elas a N-2(piridil)acetamida.

Além de complexos com amidas terciárias, foram preparados complexos do tipo $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{AAPH}$ (onde M = Co, Ni, Cu e Zn). Os adutos $\text{MCl}_2 \cdot \text{AAPH}$ (M = Co, Ni e Cu) já haviam sido preparados antes (94), e os resultados obtidos pelos dois grupos são concordantes entre si.

II - PARTE EXPERIMENTAL

II-1. Materiais de partida

II-1.1. Óxidos de terras raras

Utilizou-se como materiais de partida, os óxidos de terras raras (M_2O_3) de 99,9% de pureza, de procedência Fluka AG, Buchs SG, sendo $M = La, Nd, Gd, Ho, Yb$ e Lu).

II-1.2. 2-Aminopiridina

2-Aminopiridina, de procedência "Aldrich Chemical Co Inc.", foi recristalizada quatro vezes de éter etílico; os cristais depois de secados fundiram a $59^{\circ}C$, o que concorda com o encontrado na literatura (18).

II-1.3. Anidro acético

O anidro acético procedente da Fisher foi purificado por destilação simples, recolhendo-se a tração intermediária a $140^{\circ}C$.

II-1.4. Solventes-Purificação

Etanol, éter etílico e tetracloreto de carbono de procedência Carlo Erba foram purificados de acordo com o método descrito por Vogel (95).

O nitrometano, procedente da Fisher, foi usado no estado de origem, desde que o mesmo apresentou uma condutância específica de $5,4 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Enquanto que a acetonitrila de procedência Carlo Erba teve que ser purificada por não estar dentro das especificações para fins de condutância. Adicionou-se pentóxido de fósforo no solvente e destilou-se duas vezes utilizando-se de uma coluna de fracionamento "vigreux" de aproximadamente 130 cm^{-1} .

de altura. A fim de eliminar traços de pentóxido, as vezes foi necessário uma terceira destilação, sem usar pentóxido. A acetonitrila assim obtida apresentou uma condutividade específica de $3,7 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

II-2. Preparações

II-2.1. Preparação dos percloratos e nitratos hidratados de lantanídeos (III)

Os percloratos e nitratos hidratados de lantanídeos - foram preparados a partir dos seus respectivos óxidos, tratando-os com o ácido diluído conveniente, deixando-se um ligeiro excesso de óxido e mantendo a suspensão sob agitação e aquecimento durante sessenta minutos.

Após eliminar o óxido por filtração evaporou-se a solução até quase a secura, adicionando-se então etanol e evaporando-se novamente a solução. Este tratamento foi repetido várias vezes e a seguir, preparou-se soluções etanólicas estoques que foram padronizados com EDTA, usando-se xilenol orange com indicador (96).

II-2.2. Preparação da N-(2-piridil)acetamida (AAPH)

Na preparação do AAPH, utilizou-se inicialmente o método descrito por Pitini (76), baseado na reação de Camps (97), porém obtinha-se baixo rendimento.

Utilizou-se como alternativa, o cloreto de acetila como agente de acetilação da 2-amino-piridina, usando-se a piridina como solvente (98), contudo não se conseguiu o produto puro.

O método que apresentou melhores resultados, tanto em se tratando de rendimento como de pureza foi o baseado no trabalho de Nonoyama, Tomita e Yamasaki (94), que faz algumas alterações no de Pitini, e que se descreve em linhas gerais a seguir.

Um mol de 2-aminopiridina foi refluxado com um mol de anidro acético por seis horas. O produto foi destilado a 116°C , à pressão de 10mmHg, sendo que a primeira fração destilou na faixa de $30-50^{\circ}\text{C}$, à pressão de 23 mmHg. O sólido obtido foi dissolvido em água e efetuou-se a neutralização utilizando-se uma solução diluída de bicarbonato de sódio, a fim de eliminar impureza ácida. A seguir fez-se a extração com cloreto de metileno, evaporou-se quase todo o solvente em evaporador rotativo e obteve-se a cristalização com n-hexano.

O produto como obtido acima foi recristalizado cinco vezes de uma mistura de benzeno e n-hexano para dar cristais brancos que foram caracterizados por pontos de fusão, espectros de ressonância magnética protônica, de massa e infravermelho.

a) Ponto de fusão

Os cristais obtidos fundiram a 69°C , sendo que na literatura encontra-se 71°C (74), como também $68-69^{\circ}\text{C}$ (75).

b) Espectros de ressonância magnética protônica (RMP)

Foram observados os sinais esperados, em campo - mais baixo que o TMS, o qual foi usado como padrão interno, e os resultados são apresentados na tabela 18.

c) Espectro de massa

O espectro de massa foi obtido num aparelho Finnigan 1015 S/L de deflexão quadrupolar, sendo a energia dos elétrons 20 e V e a temperatura da amostra a 40°C .

Observou-se o pico íon molecular ($m/e = 136$) e uma fragmentação do mesmo que caracteriza o ligante (99).

d) Espectro na região do infravermelho

Os resultados foram concordantes com os dados compilados na literatura (100-101), e a listagem das frequências observadas para o ligante serão apresentadas e discutidas juntamente com

as dos complexos na secção dos resultados e discussão.

II-2.3. Preparação da N-(2-piridil)acetamida N-deuterada (AAPD)

Preparou-se o ligante N-deuterado por reacção de troca com óxido de deutério, usando-o como solvente, seguida da evaporação deste e secagem a vácuo.

II-2.4. Preparação dos compostos de adição entre percloratos de alguns lantanídeos (III) e a N-(2-piridil)acetamida (AAPH)

O procedimento usado, em linhas gerais foi como desve-se a seguir.

Uma alíquota da solução etanólica estoque de perclorato contendo dois milimoles do lantanídeo (onde Ln = Nd, Gd, Ho, Yb e Lu) foi colocada em um balão de fundo redondo e evaporado em linha de vácuo, a temperatura ambiente até secar. Adicionou-se pequena quantidade de etanol e evaporou-se a solução novamente do mesmo modo. Repetiu-se este procedimento várias vezes, a fim de eliminar a maior quantidade possível de água, sendo que nas últimas operações adicionou-se também, junto com etanol pequenas quantidades de ortoformato de trietila. Deixou-se os cristais sob vácuo por duas horas.

Os cristais (dois mmoles do Ln) foram dissolvidos em dez ml de acetonitrila seca, e foram juntados à solução aproximadamente dez ml de ortoformato de trietila. Com um funil de adição, adicionou-se gradualmente à solução do metal sob agitação nove milimoles de AAPH previamente dissolvidos em dez ml de acetonitrila.

Observou-se turvação para todos os compostos entre trinta a cento e vinte minutos de agitação. Deixou-se o sistema por mais três horas de agitação, para completar a precipitação, guardou-se em refrigerador por vinte e quatro horas, filtrou-se os cristais

em funil de placa porosa e efetuou-se a secagem em linha de vácuo.

II-2.5. Preparação dos compostos de adição entre nitratos de alguns lantanídeos (III) e a N-(2-piridil)acetamida (AAPH)

A secagem dos nitratos foi feita de modo idêntico ao descrito para os percloratos.

Os cristais (dois milimoles do Ln, onde Ln = La, Nd, Eu, Gd, Ho e Yb) foram dissolvidos em dez ml de acetonitrila e juntou-se a esta solução dez ml de ortoformato de trietila.

A esta solução sob agitação, adicionou-se gradualmente oito milimoles de AAPH previamente dissolvidos em dez ml de acetonitrila. Deixou-se o sistema em agitação por mais três horas. Exceto para o composto de gadolínio que precipitou após ligeira evaporação do solvente em linha de vácuo, para os demais não ocorreu nenhuma turvação, mesmo após vários dias guardados em refrigerador.

As soluções obtidas, foram evaporadas sob vácuo, à temperatura ambiente, até um líquido viscoso começar a formar-se. Neste ponto adicionou-se aproximadamente dez ml de tetracloreto de carbono seco à mistura reagente, observando-se formação de grande quantidade de "óleo", o qual com vigorosa agitação em banho de gelo, cristalizou. Deixou-se o sistema em agitação no banho por mais quatro horas e guardou-se em refrigerador por vinte e quatro horas. Efetuou-se a filtração sob condições anidras em linha de vácuo, lavou-se os cristais com tetracloreto de carbono seco e completou-se a secagem em linha de vácuo por seis horas.

Com sais de nitratos não existe nenhuma razão para se acreditar que compostos similares não sejam obtidos com os outros íons da série. Entretanto para os sais de percloratos, não

se obteve êxito na preparação do composto de lantânio com estequiometria definida. Em virtude do mesmo ter merecido atenção prévia, tendo-se em vista dados de RMP, conduziu-se a preparação do composto de lutécio.

II-3. Análises Químicas

II-3.1. Determinação de lantanídeos

O método mais conveniente para determinar quantitativamente lantanídeos é por titulação com EDTA (96). Este possui as vantagens de ser rápido e oferecer grande precisão.

Uma massa conveniente da amostra contendo cerca de dez mg de lantanídeo é dissolvida em água deionizada. Adiciona-se cinco ml da solução tampão, pH = 5,8 (Acetato de sódio/ácido acético), e cinco gotas do indicador (xilenol orange). Titula-se com EDTA aproximadamente 0,01N, colocando-se próximo ao ponto de viragem, uma gota de piridina.

II-3.2. Determinação dos íons nitrato e perclorato

Os ânions foram determinados agitando-se a amostra em água juntamente com uma resina catiônica (Dowex W-X8), e titulando-se o ácido liberado com solução de hidróxido de sódio decinormal, usando-se vermelho de metila como indicador.

II-3.3. Determinação de nitrogênio

Utilizou-se para determinação de nitrogênio total nos compostos, o método clássico de Dumas, da maneira descrita por Niederl e Sozzi (102).

II-4. Estudos dos compostos sólidos

II-4.1. Espectros de absorção na região do infravermelho e espectros Raman

Obteve-se os espectros infravermelho do ligante e dos complexos entre $4.000-400\text{ cm}^{-1}$ utilizando-se um aparelho Perkin-Elmer modelo 180.

Na faixa $4.000-1200\text{ cm}^{-1}$ foram usadas emulsões em óleo fluorolube LG 160, e na faixa de $1400-400\text{ cm}^{-1}$, emulsões em nujol entre placas de KBr.

Os espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro Raman-Laser, modelo 25-300, utilizando-se como fonte de excitação a linha 5.145 Å do laser íon argônio e também a linha 6328 Å do laser Hélio/Neônio, em um Cary 82.

Eles foram obtidos com as amostras no estado sólido, contidas em tubos de vidro selados.

II-4.2. Medidas de intervalo de fusão

Os intervalos de fusão foram determinados, colocando-se pequena quantidade do composto entre lamínulas de vidro e verificando-se as temperaturas de início e final da fusão e/ou decomposição. Usou-se para tanto um aparelho Termopan Ultramicroscope marca Reinchent. A velocidade de aquecimento igual para todos, foi de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

II-4.3. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas numa termobalança Perkin-Elmer TGS-1 com a programação de temperatura fornecida pelo sistema DSC-2 Perkin-Elmer.

Foi feita uma curva de calibração a partir das temperaturas de Curie de vários materiais ferromagnéticos na faixa de

65°C até 1.000°C, em virtude da não linearidade do termopar.

As amostras (cerca de 1 mg) foram aquecidas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 25 ml/min, e a velocidade de aquecimento foi de 5°C/min.

II-5. Estudos dos compostos em solução

II-5.1. Medidas de condutividade eletrolítica

Empregou-se, para as medidas de condutância, uma ponte de condutividade Metrohm Konduktoskop E 365B; utilizando-se células de $K_c = 0,0875 \text{ cm}^{-1}$ e $K_c = 0,846 \text{ cm}^{-1}$ (para eletrólitos fracos e fortes respectivamente), previamente determinadas por meio de solução aquosa de cloreto de potássio.

Utilizou-se para as medidas, soluções aproximadamente milimolares dos compostos em acetonitrila e nitrometano à temperatura de $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

II-5.2. Espectros de ressonância magnética protônica (RMP)

Utilizando-se de um aparelho Varian T-60, foram obtidos os espectros de RMP para o AAPH em solução de clorofórmio deuterado e em acetonitrila, sendo que para os adutos $\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ registrou-se o espectro somente no último solvente. Em todos eles, foi usado tetrametilsilano (TMS) como padrão interno.

III-1. Resultados analíticos e características gerais

A reação de percloratos e nitratos hidratados de lantanídeos em solução de acetonitrila, usando-se ortoformato de trietila, produziu compostos, cujos dados analíticos apresentados na tabela 3, sugerem as formulações gerais: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ onde $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Yb}$ e Lu e $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ para $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$ e Yb ; AAPH = N-(2-piridil)acetamida.

Os compostos de adição dos percloratos não são aparentemente higroscópicos, podendo ser emulsionados na atmosfera ambiente, enquanto que os adutos de nitratos tiveram de ser emulsionados em câmara seca, pois quando triturados, estes exibem tendências à higroscopicidade. Os espectros infravermelho de todos os complexos preparados não apresentaram bandas características de água (105), esta ausência foi também confirmada pela análise das curvas termogravimétricas.

A tabela 4, apresenta os intervalos de fusão com decomposição, observados para os compostos preparados. Observa-se que os intervalos são pequenos, porém estes não apresentam uma variação uniforme à medida que se percorre a série. E que os compostos de adição dos percloratos são termicamente mais estáveis que os dos nitratos.

Todos os compostos de adição obtidos são solúveis em etanol e acetona; são pouco solúveis em acetato de etila, acetonitrila e nitrometano; e praticamente insolúveis em clorofórmio, éter etílico e tetracloreto de carbono.

Durante o processo de filtração e lavagem, observou-se que os compostos de nitratos são sensíveis a pequenas quantidades de água nos solventes, necessitando-se então de solventes bem secos,

enquanto que para os percloratos, este tipo de comportamento não foi observado.

Tabela 3 - Resultados analíticos para os compostos obtidos.

Composto	% Metal		% Nitrogênio		% Ânion	
	encontrada	calculada	encontrada	calculada	encontrada	calculada
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	14,59	14,61	11,16	11,35	30,04	30,22
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	15,23	15,27	11,00	11,26	29,98	29,99
$\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	15,77	15,72	11,03	11,20	29,69	29,83
$\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	16,38	16,36	11,19	11,12	29,78	29,60
$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	17,02	17,03	11,02	11,03	29,20	29,36
$\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	17,21	17,19	10,97	11,01	29,45	29,31
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	23,24	23,26	16,50	16,42	31,20	31,15
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	23,89	23,94	16,45	16,27	30,90	30,87
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	24,81	24,90	15,87	16,07	30,01	30,48
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	25,36	25,54	16,28	15,93	30,16	30,22
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	26,13	26,46	15,81	15,73	29,79	29,85
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	27,74	27,41	15,70	15,53	29,48	29,46

Tabela 4 - Intervalos de fusão e/ou decomposição

Composto	Temperatura °C
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	222,6 - 223,0
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	226,9 - 227,3
$\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	228,4 - 229,0
$\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	223,3 - 224,4
$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	225,7 - 227,3
$\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	237,2 - 237,7
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	173,0 - 173,5
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	188,8 - 190,3
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	176,7 - 177,0
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	192,0 - 193,1
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	184,3 - 185,5
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	181,0 - 182,3

III-2. Estudos dos compostos sólidos

III-2.1. Espectros de absorção na região do infravermelho e espectros Raman

Em moléculas de grande complexidade, uma completa - análise de coordenadas normais geralmente não é possível. As atribuições são feitas frequentemente tomando vantagem da observação experimental de que muitos grupos funcionais absorvem numa faixa estreita do espectro, independente da molécula que o contém. Esta técnica é uma aproximação bastante valiosa e é conhecida como "vibrações de grupo" (106). Contudo, infelizmente, em muitas moléculas complicadas como nesta em estudo (AAPH), existem muitas vibrações de grupo que podem se sobrepor e atribuições das bandas tornam-se difíceis.

As atribuições feitas para o grupamento amida do ligante foram baseadas inicialmente no trabalho de Katritzky (101) em que são feitos estudos em solução de sete compostos derivados da acetamida, entre eles a molécula de N-(2-piridil)acetamida.

Visto que se pode considerar a molécula de AAPH como derivada de N-metilacetamida em que um grupo metila foi substituído pela piridina na posição dois, utilizou-se também das atribuições e discussões feitas para a N-metilacetamida e várias amidas monosubstituídas (8,16). E em adição fez-se a N-deuteração do ligante para confirmar algumas atribuições.

As bandas devido a piridina foram atribuídas com bases em trabalhos sobre piridinas 2-monosubstituídas (100, 109-112). Evidentemente o espectro infravermelho do AAPH (fig.4) é bastante complexo para permitir a atribuição de todas as bandas, porém a tentativa foi feita para as de maior interesse, e os resultados são mostrados na tabela 5.

O fato de não se ter preparado compostos de adição com o ligante deuterado (AAPD), dificultou as atribuições de algumas bandas para os compostos obtidos, principalmente ν_{NH} e amida III. Porém tentou-se fazer atribuições para as mesmas, correlacionando com o espectro do ligante não complexado e com frequências de absorções de compostos de adição entre o próprio AAPH e elementos de transição-d e os análogos deuterados (94).

Algumas das possíveis causas para a dificuldade de interpretação do espectro infravermelho no estado sólido dos complexos de AAPH e moléculas similares, são a presença de pontes de hidrogênio no ligante não complexado que podem ser removidas ou modificadas nos complexos, o fato das vibrações em compostos deste tipo serem bastante acopladas (16, 113-115), e observações de que acoplamentos podem mudar com a complexação (116-117). Tornando-se difícil em alguns casos tirar conclusões inequívocas sobre a(s) po-

sição(ões) de coordenação em tais complexos.

Os resultados das tentativas de atribuições (infravermelho e Raman) encontram-se listados nas tabelas 6 a 9. Nas figuras 6 a 9 são mostrados os espectros infravermelho de dois adutos de percloratos e dois de nitratos representativos.

Objetivando maior clareza, a discussão do espectro vibracional será dividida nas vibrações características do grupo -amida e naquelas devido a piridina.

a) Região de estiramento N-H

O estudo desta região é dificultado pela existência de várias bandas que podem ser observadas nesta região, tanto no ligante "livre" como nos complexos e, também a proximidade com outros tipos de absorções que não foram atribuídas aqui, mas que provavelmente são devido a vibrações de estiramento (vCH) da piridina (109).

Os próprios valores destas absorções no infravermelho do AAPH, cujas atribuições foram feitas utilizando-se dados de deuteração, a 3240 cm^{-1} , 3185 cm^{-1} e 3115 cm^{-1} (estas bandas deslocaram-se para 2.375 cm^{-1} , 2310 cm^{-1} e 2190 cm^{-1} com a deuteração) são indicativos de fortes pontes de hidrogênio no estado sólido (9, 101). Sendo que a única absorção observada no espectro infravermelho em solução diluída (conc = $6,25 \times 10^{-3}\text{ M}$, caminho ótico = 0,05 mm) de tetracloreto de carbono, a 3440 cm^{-1} sugere a existência nestas condições de NH livre e provavelmente na forma trans (14, 101), ver tabela 1.

Em vista de não se ter resultados de deuteração para os complexos obtidos, como já foi frizado, isto torna-se mais complicado, porém o que se observa claramente para estes, é que há um aumento nas frequências de estiramento NH em relação ao ligante não complexado. O que talvez possa ser atribuído a quebra das fortes pontes de hidrogênio existentes no AAPH "livre", pois

provavelmente a ligação NH está envolvida em pontes de hidrogênio mais fracas nos complexos.

Em adição observa-se um maior número de bandas para os adutos de nitratos em relação aos de percloratos, isto tem sido amplamente verificado para compostos de aminas com terras raras, e tem sido atribuído a efeitos de coordenação de ânion (64, 118-119).

b) Amida I

A banda amida I que consiste principalmente de estiramento $C = O$ (8,16,101) aparecendo no espectro infravermelho do ligante a 1690 cm^{-1} (e encontrada a 1718 cm^{-1} no AAPD), desloca-se com a complexação para frequências mais baixas, entre $1640\text{--}1637\text{ cm}^{-1}$ para os percloratos. Em adição a este abaixamento, para os adutos de nitratos observa-se claramente um desdobramento em duas bandas, e que ao chegar em elementos mais pesados hólmio e Ytérbio, verifica-se a existência de uma banda adicional.

Estes deslocamentos são significativos e são consistentes com a interação entre o íon lantanídeo (III) e o oxigênio do grupo carbonila, desde que esta interação remove parte da densidade de elétrons π do grupo, diminuindo a constante de força característica. E a ausência de qualquer forte absorção na região da amida I a uma frequência mais alta do que na amida não complexada, é uma confirmação adicional para a coordenação pelo oxigênio (107).

Desdobramentos da amida I em adutos de nitratos em que estes estão coordenados, tem sido observados principalmente por Madan e colaboradores (39,120-121), que atribuíram isto como possivelmente devido a existência de ligantes não equivalentes nas moléculas, como resultado da presença de grupos nitratos monodentados e bidentados.

Estes desdobramentos destas bandas nos complexos poderiam ser causados por vários fatores, os mais prováveis são: (i) acoplamento entre as duas vibrações $\nu_{C=O}$ via o átomo metálico que estão coordenadas, tendendo a produzir ou realmente produzindo modos de estiramento simétrico e assimétrico separados; (ii) a existência, de muitas maneiras possíveis, de ligantes não equivalentes no cristal que poderiam diferir mais ou menos em suas frequências vibracionais (122).

Em adição, o que torna esta região complicada é o fenômeno já observado por Suzz (116), para complexos com benzofenona e acetofenona com ácidos de Lewis e por Archambault e Rivest (117) em complexos de N,N-difenilformamida, nos quais acoplamento das vibrações de carbonila e dos grupos fenilas é apreciável. Um aumento de ressonância envolvendo elétrons da carbonila e de grupos fenila poderia provavelmente explicar este comportamento.

O espectro infravermelho dos complexos de N-(2-piridil)acetamida parecem exibir um comportamento similar, mostrando acoplamento de banda da carbonila com uma banda do anel piridínico, cuja intensidade é aumentada, esta última aparecendo a $1623-1618\text{ cm}^{-1}$ ao invés de 1600 cm^{-1} na amida "livre".

c) Amidas II e III

As bandas II e III resultam do acoplamento entre $\nu(C-N)$ e $\delta(N-H)$, sendo que esta última é uma vibração mais complicada. A análise de coordenadas normais para a N-metilacetamida indica que a amida III envolve também estiramento C-C.

A banda II que aparece em 1532 cm^{-1} no ligante "livre" (AAPH) e em 1935 cm^{-1} no ligante deuterado (AAPD), deslocou-se para frequências maiores, entre $1549-1545\text{ cm}^{-1}$ nos adutos de percloratos e para $1546-1540\text{ cm}^{-1}$ nos complexos de nitratos.

A explicação para isto é que a maior deslocalização π provocada pela complexação, diminui o caráter de dupla da

ligação C=O, e consequentemente a ordem de ligação π CN aumenta (123).

Para o AAPH a banda III aparece com um dublete em 1253-1242 cm^{-1} e no AAPD a 972 cm^{-1} . Nos complexos preparados, como já foi explicado anteriormente, existe dúvida quanto a localização exata desta absorção.

Porém se as atribuições feitas para esta banda em compostos de AAPH com metais-d nas quais foram utilizados resultados de deuteração, são levadas em conta. E, de posse da informação de que os compostos aqui obtidos apresentam-se com o mesmo número de bandas e intensidades similares que aqueles, pode-se fazer uma tentativa de atribuição para a banda a aproximadamente 1350 cm^{-1} nos percloratos.

Nos nitratos esta região é mais complicada devido a absorção ou absorções do ânion e em alguns casos observa-se desdobramento de bandas. Porém para os compostos de lantânio, neodímio e holmio, constata-se o mesmo padrão observado para os percloratos, com exceção, evidentemente de uma absorção adicional atribuída ao ânion.

A explicação para estes deslocamentos é idêntica a dada para a banda amida II, e os maiores deslocamentos para a amida III em relação a amida II pode ser provavelmente a que a contribuição de ν (CN) em relação a δ (NH) aumenta para a amida III(16).

d) Amidas IV e VI

A banda amida IV parece corresponder a vibração de deformação do esqueleto da amida onde a ligação C=O tem um papel importante (8,124), mas cálculos mostram que o movimento de estiramento C-CH₃ é também importante (16).

A banda amida VI surge principalmente do modo de deformação π C=O fora do plano em que o átomo de carbono do gru-

po C=O, move-se para cima e para baixo do plano dos átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio (8).

As bandas IV e VI encontradas a 677 e 556 cm^{-1} , no ligante "livre" são deslocadas para frequências maiores tanto nos adutos de percloratos quanto nos de nitratos, observa-se ainda, que a amida IV foi a que sofreu maiores deslocamentos em relação a amida VI, e que esta última se encontra em alguns casos desdobrada nos nitratos. Estes deslocamentos são também apoios adicionais, - que sugerem a coordenação pelo oxigênio da carbonila (22,94).

e) Bandas devido a piridina

As vibrações do anel piridínico atribuídas para o AAPH foram:

I) Vibrações de caráter predominante CC, CN.

Estiramento CC,CN a 1600 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} e 1432 cm^{-1} os modos de deformação CC, CN no plano a 624 cm^{-1} e deformação fora do plano a 412 cm^{-1} .

II) Vibrações de caráter predominante CH.

As vibrações de estiramento CH não foram atribuídas porém foi feita tentativa de atribuição para os modos de deformação CH no plano em 1156 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} e 1054 cm^{-1} e modos de deformação CH fora do plano a 1000 cm^{-1} e 774 cm^{-1} .

As bandas $\nu_{\text{CC,CN}}$ no espectro infravermelho - dos compostos preparados estão nas faixas: 1618 cm^{-1} , $1598 - 1595\text{ cm}^{-1}$, 1477 cm^{-1} e $1430-1417\text{ cm}^{-1}$ nos percloratos, e nos nitratos - entre $1623-1618\text{ cm}^{-1}$, $1600-1592\text{ cm}^{-1}$, $1483-1472\text{ cm}^{-1}$ respectivamente.

O aumento na frequência destas bandas com a complexação, aqui observado para três delas, pode ser tomado como indicação de interação do anel piridínico com o metal (67,70, 110, 125-126). Estes deslocamentos podem ser provavelmente devido a

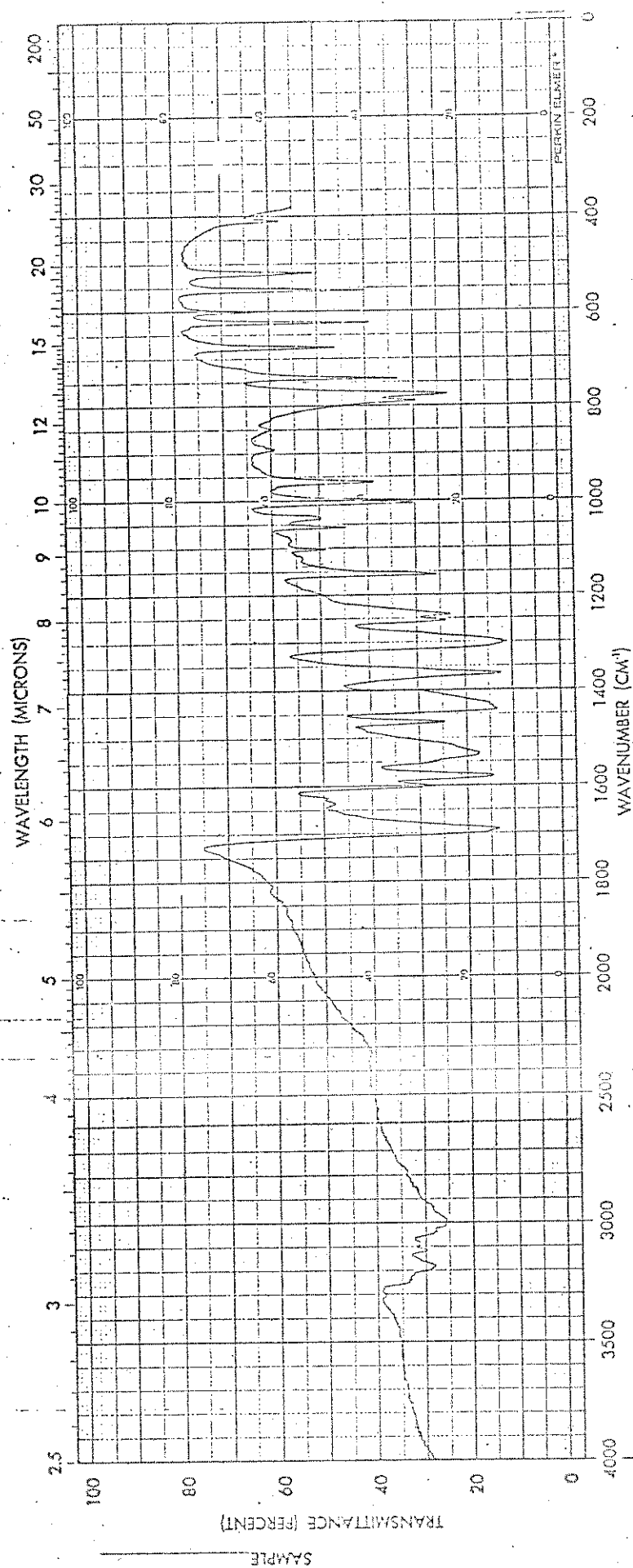


Fig. 4 - Espectro infravermelho da N-(2-piridil)acetamida (AAPH)

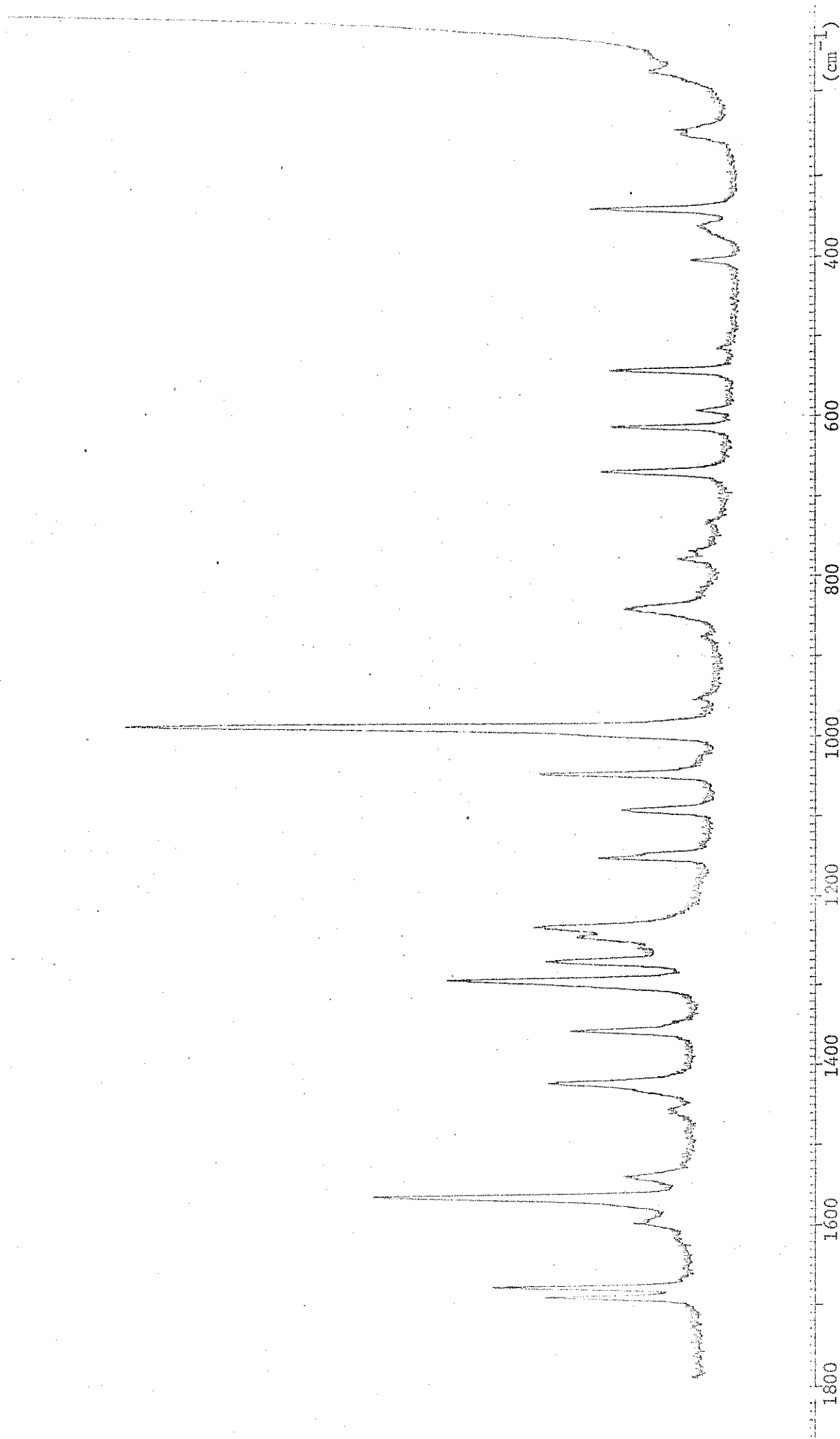


Fig. 5 - Espectro Raman da N-(2-piridil)acetamida

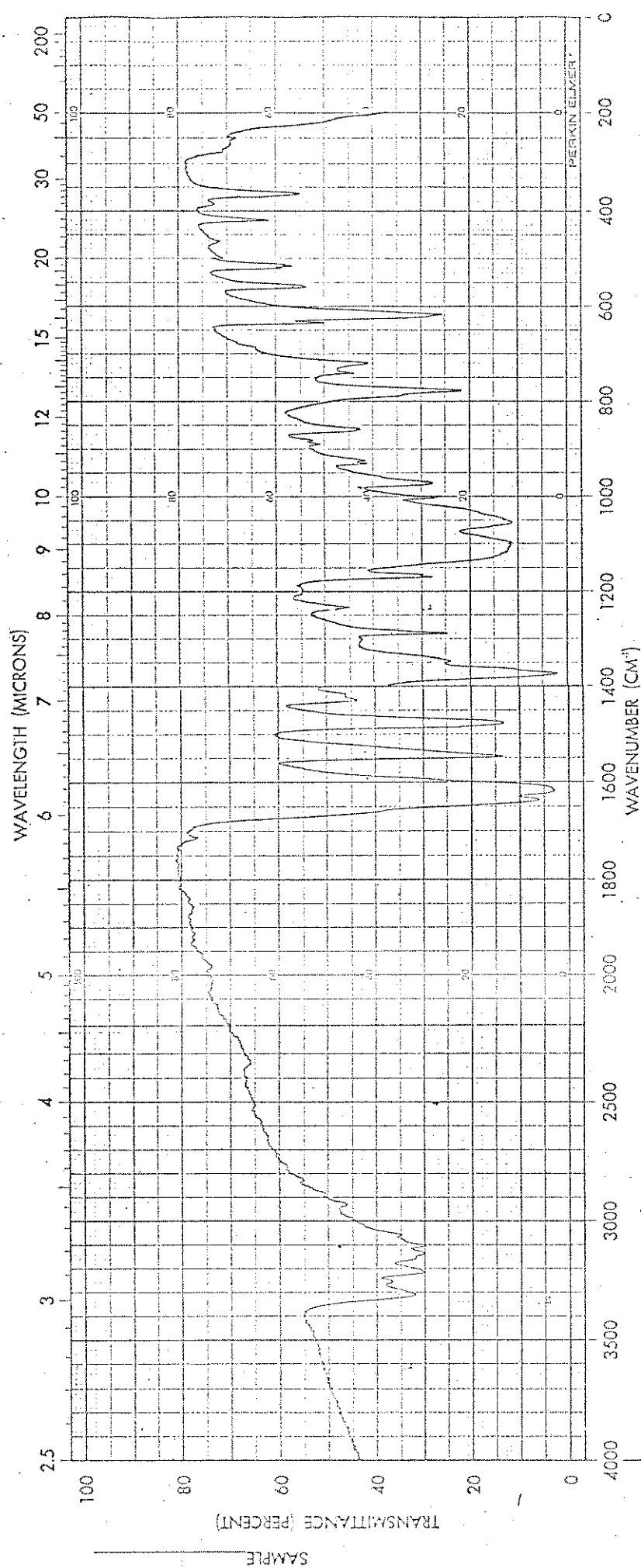


Fig. 6 - Espectro infravermelho do composto $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$

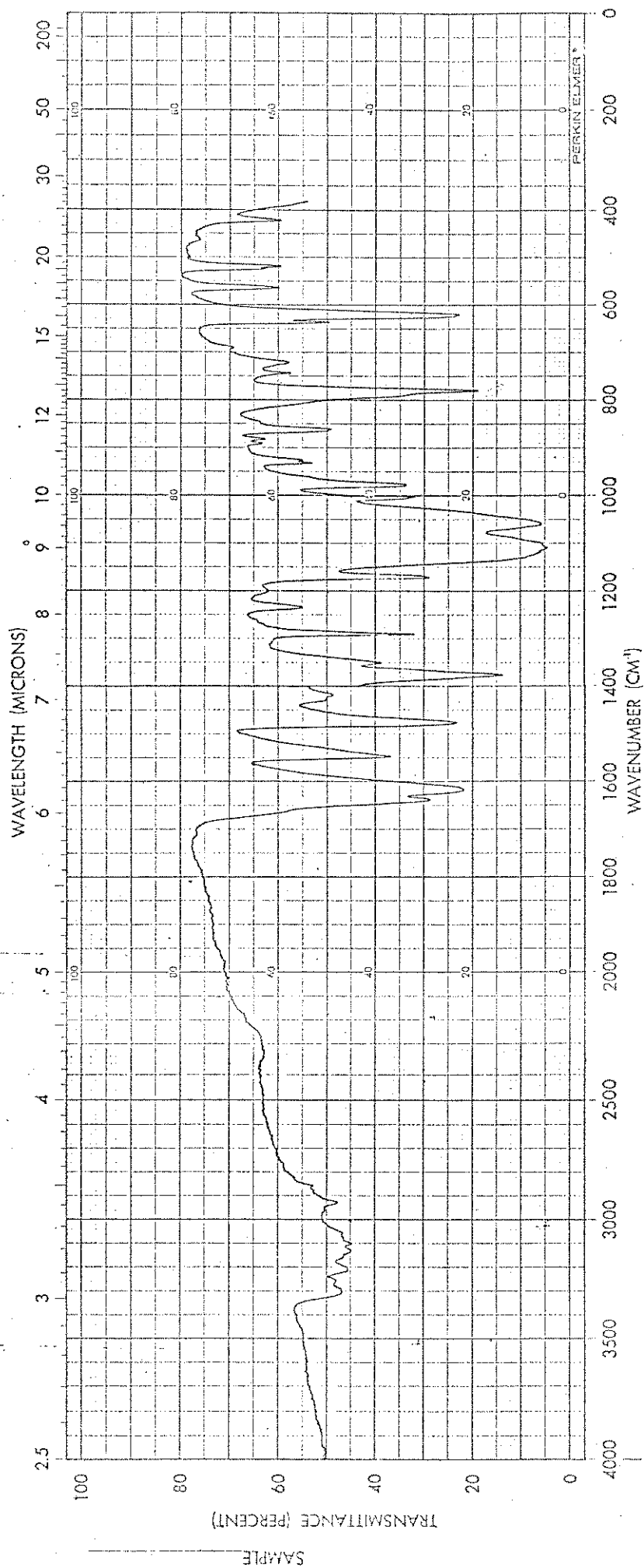


Fig. 7 - Espectro infravermelho do composto $\text{HO}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$

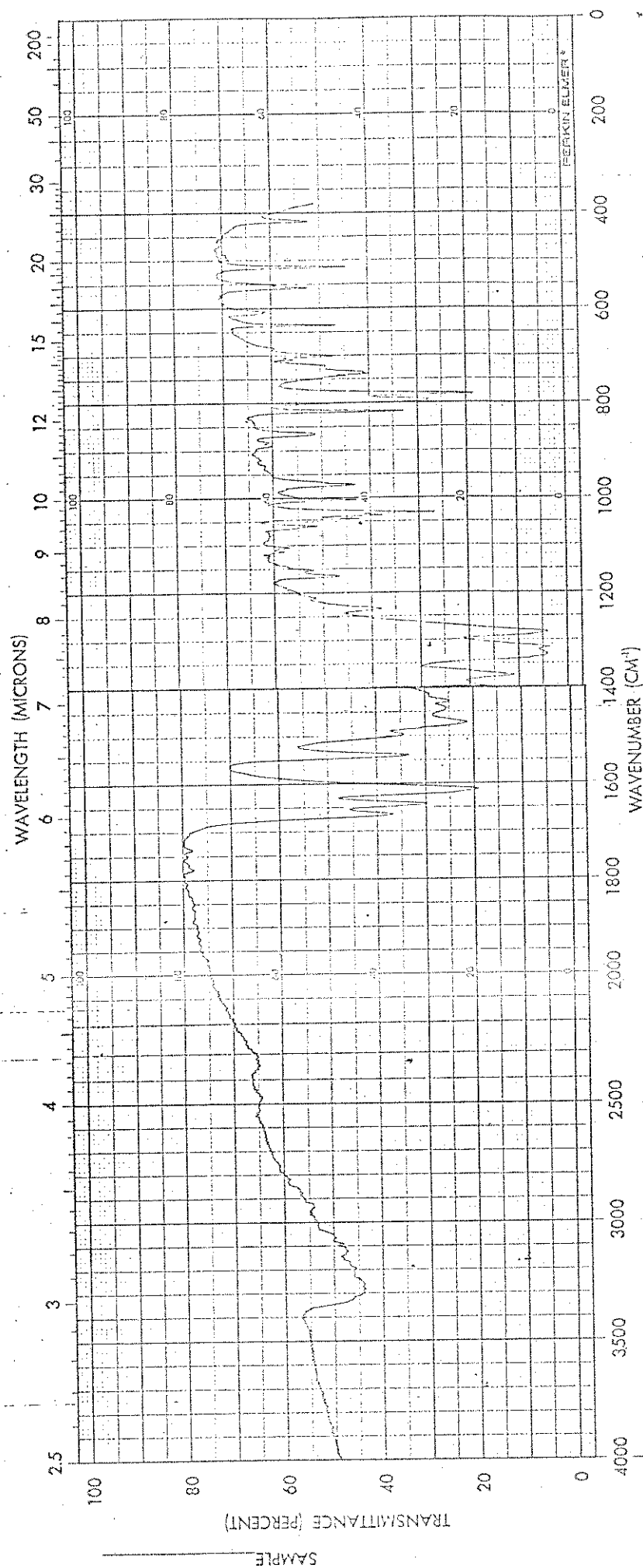


Fig. 8 - Espectro infravermelho do composto $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$

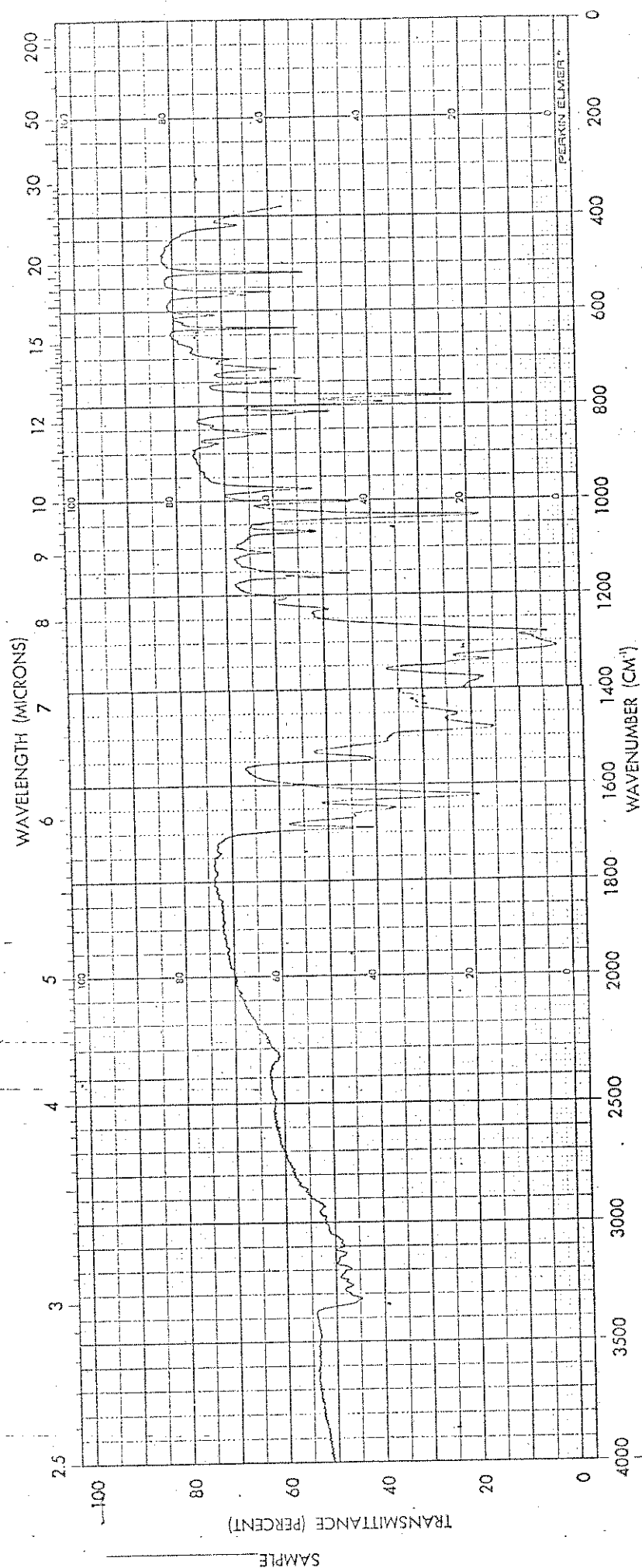


Fig. 9 - Espectro infravermelho do composto $\text{HO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$

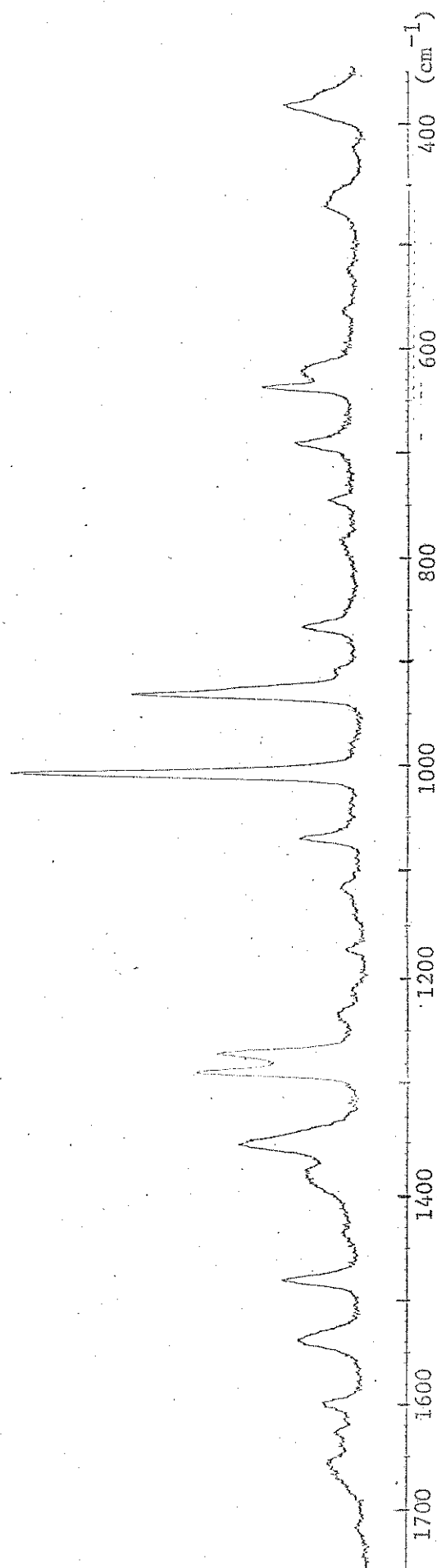


Figura 10 -- Espectro Raman do composto $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$

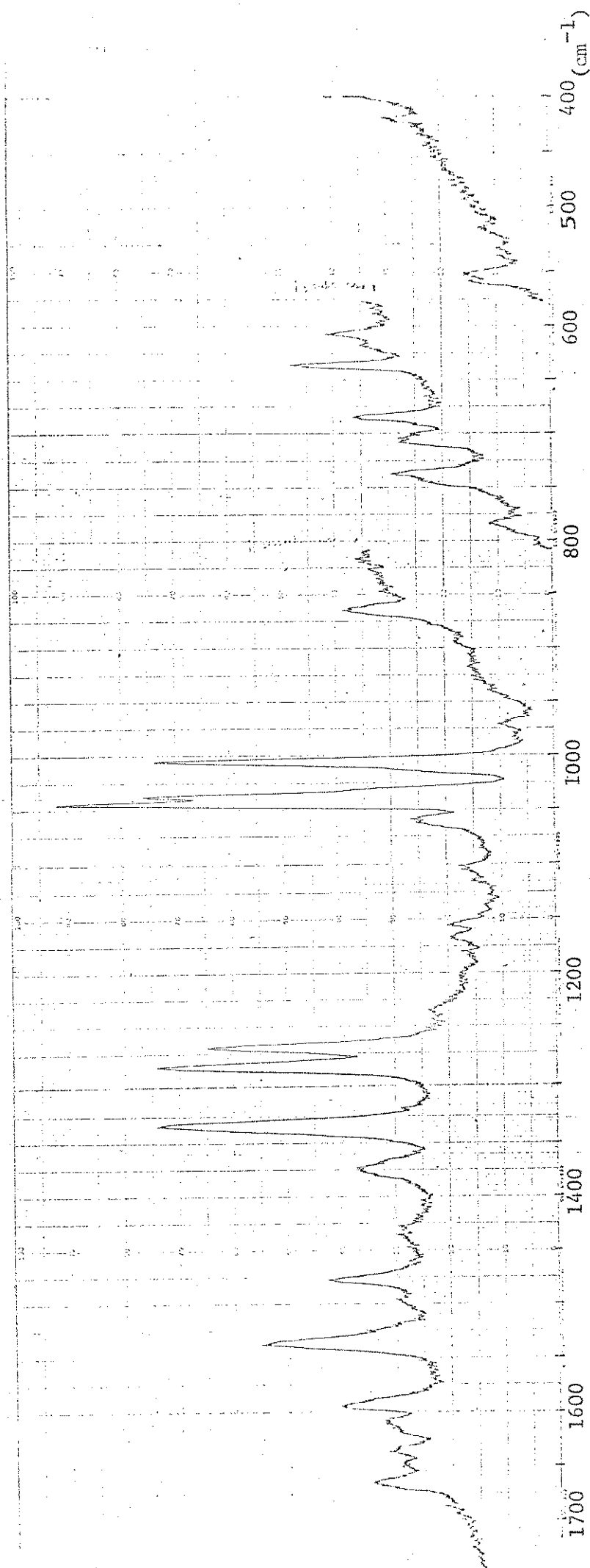


Figura 11 - Espectro Raman do composto $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$

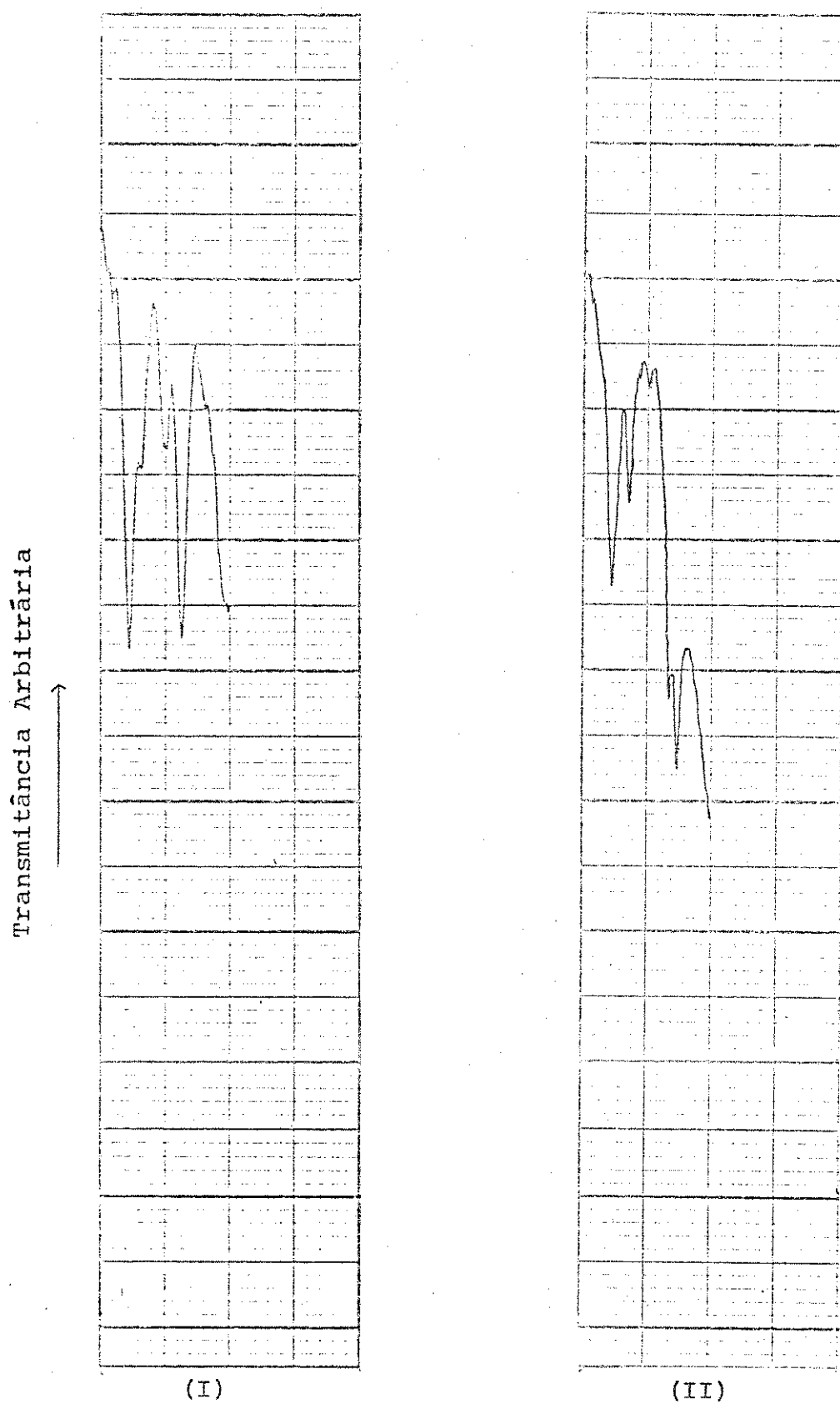


Fig. 12 - Espectro infravermelho entre $1800-1700\text{ cm}^{-1}$, dos compostos:
 (I) $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ e (II) $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$

Tabela 5 - Listagem das frequências (cm^{-1}) atribuídas no I.V. e Raman para o composto AAPH, entre 4.000-400 cm^{-1} .

Infravermelho		Raman	Atribuição
AAPH	AAPH(CCl_4)	AAPH	
3240(o) 3185(fr) 3115(fr)	3438(m)		νNH νNH νNH
1690(mf)	1708(f)	1703(2,8) 1692(3,7)	Amida I
1600(f) 1578(mf)	1590(f) 1576(mf)	1609(1,0) 1582(5,9)	$\nu\text{CC}, \text{CN}$ $\nu\text{CC}, \text{CN}$
1532(f,1)	1508(mf,1)	1550(1,3)	Amida II
1463(mf,1) 1432(mf,1)	1454(m) 1430(mf)	1470(0,4) 1435(2,6)	$\nu\text{CC}, \text{CN}$ $\nu\text{CC}, \text{CN}$
1363(f)	1363(fr)	1163(2,0)	δsCH_3
1253(f) 1242(f)	1250(f) 1215(f)	1256(2,3,o) 1248(3,3)	Amida III Amida III
1156(f) 1100(fr) 1054(m)	1146(fr) 1098(m) 1048(m)	1163(2,0) 1103(1,7) 1060(3,4)	$\delta\text{CH}(\text{py})$ $\delta\text{CH}(\text{py})$ $\delta\text{CH}(\text{py})$
1000(f)	1002(m)	1000(10)	$\pi\text{CH}(\text{py})$
962(m)	960(o)	962(0,4)	ρCH_3
774(mf)		780(0,7)	$\pi\text{CH}(\text{py})$
677		680(3,0)	Amida IV
624(f)	625(f)	625(2,7)	$\delta\text{CC}, \text{CN}$
556(f)	548(fr)	554(2,6)	Amida VI
412(m)	405(mfr)	414(1,1)	$\pi\text{CC}, \text{CN}$

Obs: Nesta tabela, como nas de nºs 6-9, 11, 13-14; os símbolos utilizados tem os seguintes significados: l=larga, f=forte, fr=fraca, mf=muito forte, mfr=muito fraca, m=média, o=ombro, ν =estiramento, δ =deformação no plano, ρ =roking, π =deformação fora do plano, (ClO_4)=banda mascarada por forte absorção do ânion, (L)=ligante absorve nesta região, py=piridina. E os valores entre parênteses ao lado das frequências Raman indicam as intensidades relativas.

Tabela 6 - Listagem das frequências (cm^{-1}) atribuídas no I.V. e Raman para as espécies $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$, (onde Ln = Nd, Eu e Gd).

$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$		$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$		$\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$		Atribuição
I.V.	R	I.V.	R	I.V.	R	
3310(fr,1)		3300(fr,1)		3308(fr,1)		VNH
3253(fr)		3255(fr)		3252(fr)		VNH
3212(fr)		3210(fr)		3215(fr)		VNH
1637(f)	1652(1,3,1) 1625(0,8,1)	1637(f)		1638(f)	1655(0,9,1) 1625(0,7,1)	Amida I Amida I
1618(mf)	1614(0,5)	1618(mf)		1618(mf)	1612(0,7)	VCC,CN
1595(o)	1600(1,2,1)	1594(o)		1595(o)	1598(1,4,1)	VCC,CN
1545(f)	1540(1,6,1)	1547(f)	1540	1548(f)	1540(1,6,1)	Amida II
1477(mf)	1483(1,9)	1477(mf)	1480	1477(mf)	1480(1,8)	VCC,CN
1427(o)	1436(0,5,1)	1428(o)		1427(o)	1437(0,4,1)	VCC,CN
1417(m)		1417(m)		1417(o)		VCC,CN
1373(f)	1382(1,8,1)	1373(m)	1380(1)	1376(m)	1380(1,2,1)	$\delta_s\text{CH}_3$
1347(m)	1352(3,9,1)	1349(m)	1353(1)	1350(m)	1354(2,7,1)	Amida III
1164(m)	1173(0,8)	1171(m)	1170(1,2)	1173(m)	1172(0,6)	$\delta\text{CH}(\text{py})$
1168(m)		1164(m)		1168(m)		$\delta\text{CH}(\text{py})$
(ClO_4)	1116(0,7,1)	(ClO_4)	1117(1,7,1)	(ClO_4)	1115(0,7,1)	$\delta\text{CH}(\text{py})$
1055(mf)	1070(1,9)	1058(mf)	1070(2,9)	1062(mf)	1070(2,3)	$\delta\text{CH}(\text{py})$
1002(m)	1010(10)	1003(m)	1009(10)	1005(m)	1010(10)	$\pi\text{CH}(\text{py})$
972(m)		973(m)		979(m)		ρCH_3
778(f)	785(0,6,1)	782(f)	790(0,6,1)	782(f)	785(0,4,1)	$\pi\text{CH}(\text{py})$
687(fr,o)	692(4,5)	692(fr)	690(2,1)	692(fr)	690(2,0)	Amida IV
637(m)	637(3,9)	638(m)	638(2,9)	648(m)	637(3,4)	$\delta\text{CC},\text{CN}$
562(m)	563(2,4,1)	563(m)	563(1,1,1)	564(m)	563(1,2,1)	Amida VI
420(fr)	423(0,7,1)	422(fr)	423(1,9,1)	422(fr)	424(1,1,1)	$\pi\text{CC},\text{CN}$

(ClO_4) = absorção encoberta por presença de uma forte banda do ânion

Tabela 7 - Listagens das frequências (cm^{-1}) atribuídas no I.V. e Raman para as espécies $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ (onde Ln = Ho, Yb e Lu)

$\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$		$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$		$\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$		Atribuição
I.V.	R	I.V.	R	I.V.	R	
3290(fr,1)		3295(fr)		3300(fr,1)		νNH
3248(fr)		3250(fr)		3255(fr)		νNH
3190(fr)		3190(fr)		3210(fr)		νNH
1638(f)	1666(1,0,1) 1627(0,8,1)	1638(f)	1658(1,0,1) 1648(0,6,o) 1628(0,8,1)	1640(f)	1660(1,4,1) 1640(0,9,o) 1630(1,1,1)	Amida I Amida I
1618(mf)	1614(0,5,o)	1618(mf)	1614(0,6)	1618(mf)	1614(0,7)	$\nu\text{CC}, \text{CN}$
1598(o)	1600(1,2,1)	1596(o)	1600(1,1)	1597(o)	1602(1,2,1)	$\nu\text{CC}, \text{CN}$
1548(f)	1540(1,9,1)	1549(f)	1540(2,2,1)	1549(f)	1542(2,5,1)	Amida II
1477(mf)	1482(2,4)	1477(mf)	1482(2,5)	1477(mf)	1483(2,5)	$\nu\text{CC}, \text{CN}$
1428(o)	1437(0,6,1)	1428(o)	1436(0,6,1)	1430(o)	1437(0,6,1)	$\nu\text{CC}, \text{CN}$
1418(m)		1418(m)		1418(m)		$\nu\text{CC}, \text{CN}$
1376(m)	1380(1,7,1)	1375(m)	1380(1,7,1)	1375(m)	1382(1,8,1)	δsCH_3
1351(m)	1352(3,6,1)	1350(m)	1353(3,5,1)	1350(m)	1353(4,1,1)	Amida III
1172(m)	1173(0,6)	1172(m)	1172(0,6)	1171(m)	1173(0,7)	$\delta\text{CH}(\text{py})$
(ClO_4)	1116(0,7,1)	(ClO_4)	1116(0,7,1)	(ClO_4)	1122(0,9,1)	$\delta\text{CH}(\text{py})$
1058(mf)	1070(1,9)	1058(mf)	1072(1,8)	1058(mf)	1072(2,2)	$\delta\text{CH}(\text{py})$
1003(m)	1010(10)	1004(m)	1010(10)	1004(m)	1012(10)	$\pi\text{CH}(\text{py})$
978(m)		978(m)		978(m)		ρCH_3
780(f)	783(0,7,1)	778(f)	784(0,5,1)	778(f)	786(0,6,1)	$\pi\text{CH}(\text{py})$
690(fr)	693(1,9)	688(fr)	692(1,7)	690(fr)	693(2,0)	Amida IV
637(m)	638(2,9)	637(m)	637(2,7)	638(m)	640(2,9)	$\delta\text{CC}, \text{CN}$
563(m)	565(0,6,1)	562(m)	565(0,5,1)	563(m)	567(0,6,1)	Amida VI
422(fr)	424(0,4,1)	422(fr)	424(0,4,1)	423(fr)	427(0,4,1)	$\pi\text{CC}, \text{CN}$

Tabela 8 - Listagem das frequências (cm^{-1}) atribuídas no I.V. e Raman para as espécies $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ (onde Ln = La, Nd e Eu).

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$		$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$		Atribuição
I.V.	I.V.	R	I.V.	R	
3300(m)	3330(o)		3300(m)		νNH
3250(m)	3300(o)		3250(m)		νNH
3190(m)	3280(m)		3235(m)		νNH
	3260(o)		3205(m)		νNH
	3220(m)		3185(m)		νNH
1666(f)	1663(f)	1665(1,8)	1666(f)	1675	Amida I
1643(f)	1652(f)	1647(1,1,o) 1636(1,4)	1648(f)		Amida I
1618(mf)	1618(mf)	1612(1,4,1)	1618(mf)	1617	$\nu\text{CC,CN}$
1592(o)	1592(o)	1595(2,3)	1595(o)	1597	$\nu\text{CC,CN}$
1540(f)	1538(f)	1540(4,1,1)	1538(f)	1540	Amida II
1474(mf)	1472(mf)	1477(2,7) 1435(1,1,1)	1480(mf)	1478 1435(1)	$\nu\text{CC,CN}$ $\nu\text{CC,CN}$
1373(f)	1375(f)	1375(2,0,1)	1379(f)	1380(1)	δsCH_3
1330(f)	1332(f)	1335(6,4)	1335(f)	1338	Amida III
1163(fr)	1165(fr)	1178(0,9)	1158(m)		$\delta\text{CH(py)}$
1153(fr)	1153(fr)	1155(0,9)			$\delta\text{CH(py)}$
1112(mfr)	1113(mfr)	1115(0,7)	1117(mfr)		$\delta\text{CH(py)}$
1103(mfr)	1105(mfr)	1105(0,9)			$\delta\text{CH(py)}$
1058(fr)	1060(fr)	1062(2,0)	1063(fr)	1063(1,6)	$\delta\text{CH(py)}$
1003(m)	1004(m)	1007(7,9)	1006(m)	1007(10)	$\pi\text{CH(py)}$
968(m)	972(m)	972(0,7)	983(m)	974(0,9)	ρCH_3
778(f)	782(f)	787(0,7)	783(f)	788(0,7)	$\pi\text{CH(py)}$
682(m)	684(o)	688(2,3)	686(o)	687(1,7)	Amida IV
633(m)	636(m)	638(2,7)	633(m)	635(2,2)	$\delta\text{CC,CN}$
557(m)	558(m)	560(1,1)	562(m)	560(1,2)	Amida VI
	552(o)	553(1,1)			Amida VI
415(fr)	418(fr)	424(1,5,1)	418(fr)	426(1,0)	$\pi\text{CC,CN}$

Tabela 9 - Listagem das frequências (cm^{-1}) atribuídas no I.V. e Raman das espéciesLn(NO₃)₃.2AAPH (onde Ln = Gd, Ho e Yb).

Gd(NO ₃) ₃ .2AAPH		Ho(NO ₃) ₃ .2AAPH		Yb(NO ₃) ₃ .2AAPH		Atribuição
I.V.	R	I.V.	R	I.V.	R	
3320(m)		3323(m)		3310(m)		νNH
3263(m)		3265(m)		3260(o)		νNH
3242(m)		3244(m)		3240(o)		νNH
3195(m)		3195(m)		3220(m)		νNH
				3205(fr)		νNH
	1685(1,9)	1689(f)	1680(1,7)	1682(m)	1678(2,4,1)	Amida I
1672(f)	1672(1,2,1)	1676(f)	1660(1,0,1)	1662(m)	1665(2,2,o)	Amida I
1646(f)		1650(f)		1636(f)		
1620(mf)	1623(1,0,1)	1623(mf)	1618(1,0)	1623(mf)	1625(2,4)	νCC,CN
1600(o)	1613(4,o)	1600(o)	1595(1,7)	1598(o)	1604(1,6)	νCC,CN
1543(f)	1555(2,9,1)	1546(f)	1540(2,7,1)	1541(f)	1554(4,0,1)	Amida II
1477(mf,1)	1492(1,9,1)	1483(mf)	1476(1,7)	1480(mf)	1488(2,4,1)	νCC,CN
	1435(1,5,1)		1433(0,5,1)		1438(2,4)	νCC,CN
1377(f)	1388(1,8,1)	1376(f)	1384(1,5,1)	1375(f)	1386(2,8,1)	δsCH ₃
1340(f)	1347(5,0)	1338(f)	1342(3,7)	1335(f)	1352(3,2)	Amida III
1164(m)	1167(0,5,1)	1163(m)	1178(0,4)	1168(m)	1180(0,8,1)	δCH(py)
1156(m)		1154(m)	1160(0,5)	1153(fr)	1160(1,6)	δCH(py)
1111(mfr)	1114(0,8)	1109(mfr)	1108(0,9)	1112(mfr)	1108(1,4)	δCH(py)
1065(fr)	1070(1,7)	1065(fr)	1067(1,9)	1072(fr)	1073(2,8)	δCH(py)
1003(m)	1010(9,2)	1003(m)	1006(7,8)	1006(m)	1010(10)	πCH(py)
985(m)		975(m)	975(0,5)	978(m)	980(0,4)	ρCH ₃
782(f)	792(1,2)	782(f)	792(0,7)	782(mf)	-	πCH(py)
685(o)	700(1,5,1)	682(o)	692(1,0,1)	682(o)	685(2,4,1)	Amida IV
637(m)	642(2,6)	637(m)	638(2,3)	638(m)	643(2,4)	δCC,CN
561(m)	-	566(m)	570(0,6)	568(fr)	568(1,2)	Amida VI
566(m)		559(m)		552(m)		Amida VI
418(fr)	422(1,0)	418(fr)	424(1,0)	422(fr)	416(1,0,1)	πCC,CN

"doação" de elétrons pelo átomo de nitrogênio do anel piridínico que aumenta o caráter de dupla das ligações CC,CN do anel (110).

Os aumentos nas frequências das bandas de deformação CC,CN no plano e fora do plano em todos os complexos preparados é também digno de nota ($\sim 638\text{ cm}^{-1}$ e $423\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ para os percloratos; $638\text{-}633\text{ cm}^{-1}$ e $422\text{-}415\text{ cm}^{-1}$ para os nitratos respectivamente) e tem sido também atribuídos a uma coordenação pelo nitrogênio piridínico (67,94,110,126).

As vibrações de deformação CH também foram deslocadas para frequências mais altas com a complexação e verifica-se que tais deslocamentos foram maiores para deformação no plano em comparação com deformação fora do plano.

Estas evidências sozinhas talvez não possam ser consideradas como prova conclusiva da "coordenação" do nitrogênio do anel, desde que, estes deslocamentos poderiam também surgir por "efeito de moderação" da densidade eletrônica do anel aromático, resultante da coordenação do ligante através do oxigênio da carbonila.

Porém é fato observado que aproximadamente - os mesmos deslocamentos são mostrados em compostos de elementos de transição-d com ligantes similares, inclusive com AAPH, nos quais este tipo de interação tem sido confirmada por outras evidências - (70,93-94).

Evidência adicional é dada pelos resultados de RMP (secção III 3.2) para os compostos de lantânio e lutécio aqui estudados, que juntamente com dados de infravermelho sugerem uma conformação endo (B) do ligante nos complexos (Fig.18), tal que é a conformação necessária para este ocorrer como bidentado.

f) Vibrações do grupo perclorato

O grupo perclorato pode estar presente em complexos de uma forma puramente iônica (simetria T_d), agindo como um

ligante monodentado (C_3v) ou como bidentado (C_2v). O espectro vibracional pode permitir uma diferenciação entre estas espécies, como fica evidenciado pelo diagrama de correlação para os modos vibracionais dos correspondentes grupos pontuais dado por Hathaway e Underhill (127), e apresentado na tabela 10. Nesta tabela listou-se entre parênteses aproximadamente as regiões do espectro onde as vibrações do perclorato são esperadas. Os valores das frequências foram compilados de várias publicações sobre complexos de terras raras (43,52-56,128-133) bem como de percloratos de metais de transição-d (134-140).

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. Entretanto, com bases em apenas uma destas observações não se pode concluir definitivamente, desde que ν_1 que é teoricamente proibida no espectro infravermelho do perclorato iônico, costuma aparecer como uma banda fraca em torno de 930 cm^{-1} , bem como a frequência triplamente degenerada ν_3 a aproximadamente 1110 cm^{-1} , geralmente aparecendo como uma absorção muito forte, pode ocasionalmente ser desdobrada em compostos cujos percloratos não estão coordenados (43,52,127,131,139). Estes efeitos de menores graus, podem ser explicados em termos de distorção de perclorato dentro da rede cristalina ou através do acoplamento de vibrações entre grupos percloratos na mesma cela unitária (127,139).

g) Análise dos espectros infravermelho na região de absorção dos percloratos e espectros Raman.

A tabela 11, mostra as atribuições feitas para as vibrações do perclorato nos compostos obtidos. Observa-se a ocorrência, no infravermelho de todos eles, de uma banda muito forte e larga centrada a 1110 cm^{-1} . Uma banda de igual intensidade em aproximadamente 1060 cm^{-1} atribuída como deformação C-H da piri

Tabela 10 - Modos de vibração do grupo perclorato como função da simetria*

Espécies	Grupo Pontual	M O D O S						
* - ClO ₃ Monodentado	C _{3v}	$\nu_2(A_1)$ est. ClO IV.R (940-914)	$\nu_6(E)$ "rocking" IV.R (480-460)	$\nu_1(A_1)$ est.s.ClO ₃ IV.R (1040-1025)	$\nu_4(E)$ def.a.ClO* IV. R (1160-1120)	$\nu_3(A_1)$ def.s.ClO ₃ IV.R (648-630)	$\nu_5(E)$ def.a.ClO ₃ IV.R (620-616)	
		$\nu_1(A_1)$ def.s. R (936-928)	$\nu_2(E)$ def.s. R (476-458)	$\nu_3(F_2)$ est.a. IV. R (110-1070)	$\nu_4(F_2)$ def. a. IV.R (632-618)	$\nu_3(A_1)$ def.s.ClO ₂ est.s.ClO ₂ IV.R (1038-1025)	$\nu_7(B_1)$ "rocking" IV.R (635-623)	
 Bidentado	C _{2v}	$\nu_1(A_1)$ est.s.ClO ₂ IV.R. (945-928)	$\nu_4(A_1)$ def.s.ClO ₂ IV.R (474-453)	$\nu_5(A_2)$ "torsion" R (-436)	$\nu_6(B_1)$ est.a.ClO ₂ IV.R (1138-1125)	$\nu_8(B_2)$ est.a.ClO ₂ IV.R (1215-1170)	$\nu_9(B_2)$ "rocking" IV.R (617-611)	

* Os valores entre parênteses são as faixas de frequências de dados compilados da literatura (**), IV=ativa no infravermelho, R=ativa no Raman, s=simétrico, a=antisimétrico, A e B= não degenerados, E=duplamente degenerado, F=triplamente degenerado, def=deformação, est=estiramento, O*-refere-se ao oxigênio coordenado ao metal.
(**) = Refs. 43,52-56,128-140.

Tabela 11 - Frequências atribuídas ao grupo perclorato no I.V. e Raman

Composto	ν_1		ν_2		ν_3		ν_4	
	I.V.	R	R		I.V.	R	I.V.	R
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	932(fr)	933(6,6)	462(1,6,1)		1107(mf,1)		617(fr)	623(2,1,1)
	923(fr)							
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	932(fr)	933(7,9)	467(2,5,1)		1110(mf,1)		622(fr)	622(2,5,1)
	926(fr)							
$\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	933(fr)	933(7,1)	460(1,1,1)		1110(mf,1)		622(fr)	620(1,8,1)
	926(fr)							
$\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	932(fr)	934(6,7)	461(1,0,1)		1110(mf,1)		622(fr)	623(1,7,1)
	924(fr)							
$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	932(fr)	933(7,2)	460(1,2,1)		1110(mf,1)		620(fr)	623(1,7,1)
	924(fr)							
$\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	932(fr)	933(6,2)	460(1,2,1)		1110(mf,1)		620(fr)	622(2,2,1)
	924(fr)							

dina no plano poderia surgir também devido a um desdobramento de ν_3 . Então por esta e pelas razões discutidas no item anterior, esta região não será usada aqui como evidência do modo em que os percloratos estão presentes nestas espécies.

Entretanto o aparecimento de ν_1 como fracas absorções entre $933-924\text{ cm}^{-1}$, desde que em compostos de percloratos tipicamente coordenados esta banda é de intensidade média a forte ($127,131-132$), bem como o não desdobramento de $\nu_4(F_2)$ a aproximadamente 620 cm^{-1} , sugerem que não há grupos percloratos coordenados nestes compostos ($52,127,132$).

Os espectros Raman para os compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ (Fig.10, tabela 11-)

mostram três das quatro bandas permitidas. A não observação de ν_3 deve-se ao fato de que esta banda no efeito Raman é geralmente fraca e o ligante absorve na mesma região.

h) Vibrações do grupo nitrato

Tem-se dado muita atenção ao espectro vibracional do grupo nitrato, e uma análise na tabela 12 que fornece atribuições para os modos vibracionais do ânion, feitas por Gathouse e colaboradores ($141-142$), permite distinção entre nitrato coordenado e não coordenado.

O grupo nitrato iônico, que tem simetria D_{3h} , possui quatro vibrações fundamentais, três das quais são ativas no infravermelho (143). Com a coordenação, tanto como um ligante monodentado ou bidentado, a simetria é abaixada para C_{2v} ou C_s (159) que tem seis modos de vibração normais ativos no infravermelho e Raman.

A frequência ν_3 (estiramento antissimétrico NO_2) no íon simétrico nitrato sofre um desdobramento nas frequências ν_4 (estiramento antissimétrico NO_2 , $1531-1481\text{ cm}^{-1}$), e ν_1 (estiramen-

Tabela 12 - Descrição dos modos de vibração do íon nitrato e grupo nitrato coordenado.

ION NITRATO, NO_3^-					
Tipo	$\nu_1(A_1')$	$\nu_2(A_2'')$	$\nu_3(E')$	$\nu_4(E')$	
Atribuição	est. NO	def. fora do plano	est. a . NO_2	def. ang. NO_2	
Atividade	R	IV	IV, R	IV, R	
Frequência (cm^{-1})	1050	830-815	1390-1350	720	
NITRATO COORDENADO, O- NO_2					
Tipo	$\nu_2(A_1)$	$\nu_6(B_2)$	$\nu_1(A_1)$	$\nu_4(B_1)$	$\nu_3(A_1)$
Atribuição	est. NO	"rocking" fora do plano	est.s. NO_2	est. a NO_2	def. ang.s. NO_2
Atividade	IV, R	IV, R	IV, R	IV, R	IV, R
Frequência (cm^{-1})	1034-970	820-780	1290-1253	1531-1481	739 - 713
					725 - 710

to simétrico NO_2 , $1290\text{-}1253\text{ cm}^{-1}$). Em adição, a frequência correspondente ao estiramento NO entre $1034\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ proibida no infravermelho do nitrato iônico, aparece com a coordenação. Também como resultado da coordenação a frequência duplamente degenerada ν_4 do grupo nitrato iônico na região de 700 cm^{-1} (144) é desdobrada em ν_3 e ν_5 , e ν_2 que ocorre a aproximadamente 830 cm^{-1} para o nitrato iônico aparece como ν_6 entre $820\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ para os coordenados (160). Contudo, uma distinção entre nitrato mono e bidentado geralmente não pode ser feita tomando como base somente a análise do espectro infravermelho nesta região (145-146, 159).

i) Análise dos espectros infravermelho na região de absorção dos nitratos e espectros Raman

As atribuições para as absorções no infravermelho nos compostos preparados, foram feitas pelas referências citadas no item anterior e por comparação com o espectro infravermelho dos percloratos.

Como pode ser visto pelas Figs. 8-9 e tabela 13 não há presença de bandas indicativas no nitrato iônico para nenhum dos compostos, mas são observadas todas as bandas do grupo nitrato coordenado, sugerindo que todos os três grupos nitratos estão coordenados ao metal.

j) Especulações sobre o modo de coordenação do grupo nitrato

Como é bem conhecido, um grupo nitrato coordenado, pode estar presente em um complexo, como um ligante monodentado, bidentado ou ainda por ponte (159). Contudo em complexos contendo vários grupos nitratos, mais do que um modo de coordenação - pode estar presente. Muitos trabalhos tem aparecido (141-157) nos

Tabela 13 - Frequências (cm^{-1}) atribuídas ao grupo nitrato no I.V e Raman

Composto	ν_1		ν_2		ν_3, ν_5^*		ν_4		ν_6		$\nu_4 - \nu_1$
	I.V.	R	I.V.	R	I.V.	R	I.V.	R	I.V.	R	
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	1308(f)	-	1034(m)	-	732(f)	-	1495(f)	-	816(m)	-	187
			1027(f)		700(m)						
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	1316(mf)	-	1046(m)	1047(10)	736(m)	739(2,1)	1496(f)	1497(0,7,o)	818(m)	-	180
			1032(f)	1039(7,9)	702(fr)	709(1,4)					
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	1305(mf)	-	1038(f)	1043(8,8)	737(m)	732(1,7)	1495(f,o)	1517	814(m)	-	190
			1032(f)	1037(10)	706(mfr)	707(1,0)		1507			
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	1310(mf,1)	-	1032(f)	1040(10)	743(m)	730(1,0,1)	1495(f,o)	1503(0,6,o)	814(m)	-	185
					703(fr)	715(1,0,1)					
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	1312(mf,1)	-	1033(f)	1037(10)	743(m)	-	1509(f,o)	1502(0,5,o)	817(o)	-	197
					702(mfr)	-			814(m)	-	
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	1302(mf)	-	1033(f)	1043(4,4)	740(m)	-	1515(f)	1505(0,8,o)	813(m)	-	213
			1028(f)	1032(6,0)	703(mfr)	-					

* Observação: Alguns autores (161,165,39) atribuem a banda mais forte como ν_3 .

quais tem sido feitas tentativas para usar espectro infravermelho e Raman de tais complexos com um guia de modo de coordenação presente. Em particular:

- (1) O número de bandas na região do infravermelho afastado (161-162), porém este critério não suportou as críticas (147,163-164).
- (2) A posição das duas bandas de frequências mais altas de estiramento NO (144,146,148,165), parece ser um critério de mais fundamental validade. Mas, claramente, contudo a natureza do cation metálico e os outros ligantes coordenados irão também influenciar as posições destas bandas e não é surpresa observar-se uma larga faixa de frequências para grupos simetricamente monodentados, bidentados e ligados por ponte (159). Tem-se deduzido, porém, que a ocorrência de uma banda acima de 1570 cm^{-1} é indicativa de grupos nitratos bidentados ou tipo ponte (146,149), embora ligações deste tipo não necessariamente dão surgimento a bandas em tais frequências (150).
- (3) As razões de depolarização das três frequências de estiramento NO no espectro Raman, onde os modos vibracionais A_1 e B_1 podem ser distinguidos, desde que o primeiro pode sofrer polarização e o último é depolarizado (151,166).
- (4) A sequência das intensidades relativas das bandas acima referidas no Raman. Nesta sequência as espécies monodentadas diferem daquelas dos simetricamente bidentados de estruturas conhecidas (159).

Os estudos Raman tem sido de muito maior utilidade em distinguir coordenação monodentada de bidentada, contudo por várias razões tais dados não são geralmente disponíveis como os de infravermelho.

Nos adutos de nitrato obtidos, a diferença $\nu_4 - \nu_1$

(tabela 13) varia entre $180-213\text{ cm}^{-1}$, com a banda ν_4 aparecendo em aproximadamente 1500 cm^{-1} , e da discussão do item (2) acima, torna-se evidente que nenhuma afirmação conclusiva pode ser feita somente com estes dados.

Todavia, baseando-se nos fatos de que:

- (i) O desdobramento da frequência degenerada ν_3 (E') do íon nitrato D_{3h} pode ser tomado como uma medida da dissimetria sobre o grupo nitrato (159,167) e que este desdobramento seria maior para nitratos bicoordenados ou tipo ponte (146,159);
- (ii) Nos nitratos duplos anidros $K_3M_2(NO_3)_9$ ($M = \text{Pr, Nd e Sm}$), onde a estrutura para o composto de praseodímio tem sido determinada, na qual o metal está rodeado por doze átomos de oxigênio pertencentes a seis grupos nitratos, a diferença $\nu_4 - \nu_1$ está entre $154-147\text{ cm}^{-1}$ (168);
- (iii) Nos nitratos hidratados de lantanídicos, ($\nu_4 - \nu_1 = 171$ a 190 cm^{-1}), sabendo-se que foi mostrado através de determinação de estrutura por raio-X, que o átomo de praseodímio na espécie $\text{Pr}(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ está com os três grupos nitratos bidentados e que o mesmo é decacoordenado (169-170);
- (iv) Nos compostos de adição entre nitratos lantanídicos e a 2,2'-dipiridila $[M(NO_3)_3(\text{dipy})_2]$ preparados por Hart e Laming (171), onde $M = \text{La, Ce, Tb e Yb}$, a diferença $\nu_4 - \nu_1$ está entre $151-208\text{ cm}^{-1}$, sendo que posteriormente verificou-se por determinação de estrutura para o composto de lantânio (172), que os três nitratos estão bidentados;
- (v) Em complexos do tipo $\text{Ln}(NO_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$ (TBP = tri-n-butilfosfato e $\text{Ln} = \text{lantanídeos}$) em que a existência de nitrato bicoordenado foi sugerida por estudos Raman, a diferença $\nu_4 - \nu_1$ é de $197-260\text{ cm}^{-1}$ (152);

(vi) Os desdobramentos para os compostos aqui obtidos, são maiores que os observados para vários complexos de metais de transição-d contendo nitrato monodentado - $105-125\text{ cm}^{-1}$ - (144) e $130-135\text{ cm}^{-1}$ (148); é razoável que se suponha que nos compostos preparados exista nitrato bidentado, porém não se exclui a possibilidade de existir também grupo(s) monodentado(s).

A fim de se tentar obter informação conclusiva sobre o modo de coordenação dos nitratos, registrou-se o espectro Raman entre $1800-400\text{ cm}^{-1}$. Na figura 11 apresenta-se o espectro Raman para um composto representativo, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$. De modo geral não houve manutenção da linha de base, bem como verificou-se a existência de bastante ruído em alguns, o que prejudicou em parte a localização das absorções do nitrato. Sendo que para o aduto de nitrato de európio bem como o perclorato do mesmo, observou-se forte fluorescência, e para o de nitrato de lantânio - não foi possível a obtenção do espectro.

Na tabela 13, são dados os valores das frequências mais elevadas, apenas ν_2 e ν_4 são observadas, já que na região de ν_1 e ν_4 o ligante absorve fortemente, o que não permite decidir sobre o modo de coordenação do nitrato (159).

k) Bandas de combinação

É aparente que informações estruturais de utilidade pode ser deduzida de considerações das bandas de combinação exibidas por complexos de nitrato na região de $1800-1700\text{ cm}^{-1}$. A grandeza dos desdobramentos depende da interação metal-nitrato, e é geralmente muito maior para coordenação bidentada que coordenação monodentada, para um dado metal e estado de oxidação. Foi mostrado para uma série razoável de complexos que a separação para o grupo nitrato monodentado está entre $5-26\text{ cm}^{-1}$, enquanto que para complexos bidentados está na faixa de $20-66\text{ cm}^{-1}$ (144,173).

Tabela 14 - Frequências (cm^{-1}) de combinação do grupo nitrato no I.V. das espécies $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ (onde $\text{Ln} = \text{La, Nd, Eu, Gd, Ho e Yb}$).

Composto	Frequências de combinação ($\nu_2 + \nu_3, \nu_5$)				$\Delta(\text{cm}^{-1})$
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	1777(mfr)	1762(o)	1750(o)	1736(mfr)	41,12
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	1778(mfr)	1768(o)	1750(o)	1738(mfr)	40,18
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	1782(mfr)	1758(mfr)	1752(mfr)	1738(mfr)	44,6
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	1782(mfr)	1775(mfr)	1753(o)	1737(mfr)	45,22
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	1788(o)	1778(mfr)	1758(o)	1742(mfr)	46,20
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	1777(mfr)	1763(mfr)	1735(o)	1725(mfr)	52,28

Obs: Δ = separação entre as frequências de combinação.

Uma série de complexos lantanídicos de fórmula $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 (\text{TBP})_3$ (TBP = tri-n-butilfosfato) estudados por Ferraro e colaboradores (152) exibem um par de bandas de combinação ao redor de 1750 cm^{-1} separados por $29-54 \text{ cm}^{-1}$. Estudos de polarização Raman para os mesmos mostraram que os nitratos presentes são bidentados.

Os sais $\text{K}_3\text{Ln}_2(\text{NO}_3)_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) exibem uma separação de $26-38 \text{ cm}^{-1}$ (embora neste caso exista a presença de ombros), e evidências de raios-X mostram que o composto de praseosímio contém nitrato bidentado (168).

Nos compostos aqui estudados o desdobramento foi de $41-52 \text{ cm}^{-1}$ típico de nitrato bidentado (tabela 14), porém é inegável a existência de estrutura adicional nesta região, como ombros e desdobramentos (figura 12).

Esta multiplicidade observada seria indicativa da presença de nitrato monodentado além de bidentado, isto se os fatores responsáveis pelos desdobramentos não são acoplamentos intermolecular ou intramolecular o que curiosamente não havia sido observado até 1970 (173). Porém muito cuidado faz-se necessário em deduzir informações acerca da multiplicidade destas bandas e não se pode fazer tal afirmação sem outros dados.

III.2.2. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas para os compostos de percloratos (figura 13) assemelham-se bastante, e são diferentes das obtidas para os adutos de nitratos (figura 14). Para efeito de comparação, mostra-se na figura 13, a curva termogravimétrica para o ligante (AAPH), na qual se observa uma perda de massa total em uma única etapa, na faixa $70-183^\circ\text{C}$, não deixando resíduo.

Para todos os compostos estudados, observa-se nas

condições experimentais utilizadas, uma primeira etapa que representa uma perda de massa rápida, seguida de etapas posteriores onde tais perdas são mais lentas, com alguns níveis oblíquos, e somente a altas temperaturas observa-se um patamar horizontal.

A detecção de espécies intermediárias numa curva de perda de massa, pode ser indicada por pontos de inflexão na mesma, além da existência de patamares horizontais. Embora, deva-se tomar cuidados, pois tais inflexões poderiam ser causadas por uma variação abrupta na velocidade de aquecimento, e então ser falsa (174).

A fim de confirmar a existência de tais inflexões, utilizou-se também, o método de velocidade de aquecimento quase estático (174). Com esta técnica, é feita uma precaução para interromper o ciclo de aumento de temperatura linear logo após o início de decomposição, e continuava-se o aquecimento a uma temperatura constante. Após a obtenção de um patamar horizontal correspondente a uma inflexão na termogravimetria dinâmica, continuava-se o aquecimento e obtinha-se deste modo, posteriores patamares.

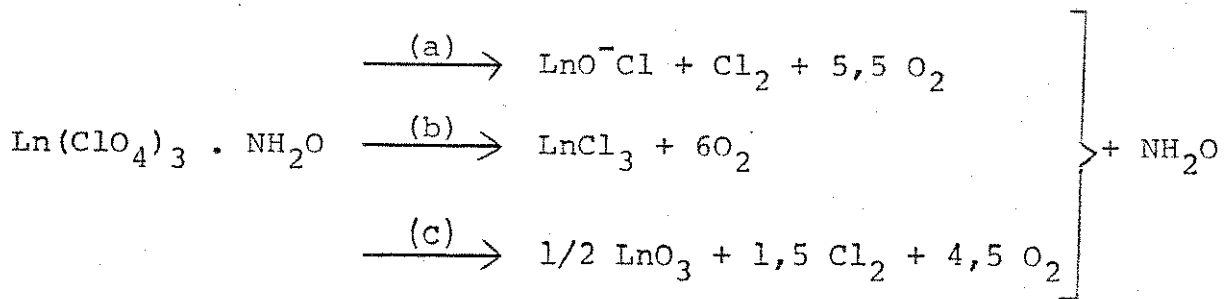
Com estas considerações, apresenta-se na tabela 15 os resultados da análise termogravimétrica, os quais são discutidos a seguir.

As temperaturas de início de decomposição para os percloratos estão na faixa de 211-245°C e são maiores do que as observadas para os compostos de nitratos que estão entre 180-201°C.

As curvas termogravimétricas de todos os compostos do tipo $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$, mostram uma primeira inflexão depois do início de decomposição, na faixa de temperatura 291-304°C, com uma perda de massa correspondendo a saída de três moléculas do ligante. Uma inflexão posterior, com um nível oblíquo são observados, porém tais perdas de massa não correspondem a saída de nenhuma parte definida do composto. Não se observou nenhuma inflexão ou pata

mar correspondendo a saída de quatro moléculas do ligante, ou seja deixando como intermediário o perclorato de lantanídeo anidro.

Steinberg e Shidlovsky (175), sugeriram que as reações que se processam nas decomposições térmicas de percloratos de lantanídeos são complexas, e reações simultâneas ou consecutivas são prováveis. Destas, (a) abaixo parece ser a principal, para os percloratos hidratados estudados por eles:



Contudo para os adutos de percloratos aqui estudados, observa-se um patamar horizontal a partir de 695°C , correspondendo ao óxido Ln_2O_3 residual. Nenhuma forma estável ou razoavelmente estável correspondendo ao oxiclureto foi encontrada.

Todas as curvas termogravimétricas para os compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ são descendentes até aproximadamente a partir de $610-665^\circ\text{C}$ onde o nível do óxido começa a aparecer. Uma inflexão que corresponde aproximadamente ao nitrato anidro é encontrada entre $342-366^\circ\text{C}$.

Vários autores encontraram que alguns nitratos de lantanídeos dão diretamente o óxido, enquanto que outros dão primeiramente o oxinitrato e posteriormente o óxido (176-180).

As discussões aqui apresentadas, devem ser tomadas com cautela, pois a não ser que seja feito um estudo dos intermediários de decomposição e produtos finais por métodos físicos e químicos de análise, não se pode tirar conclusões definitivas.

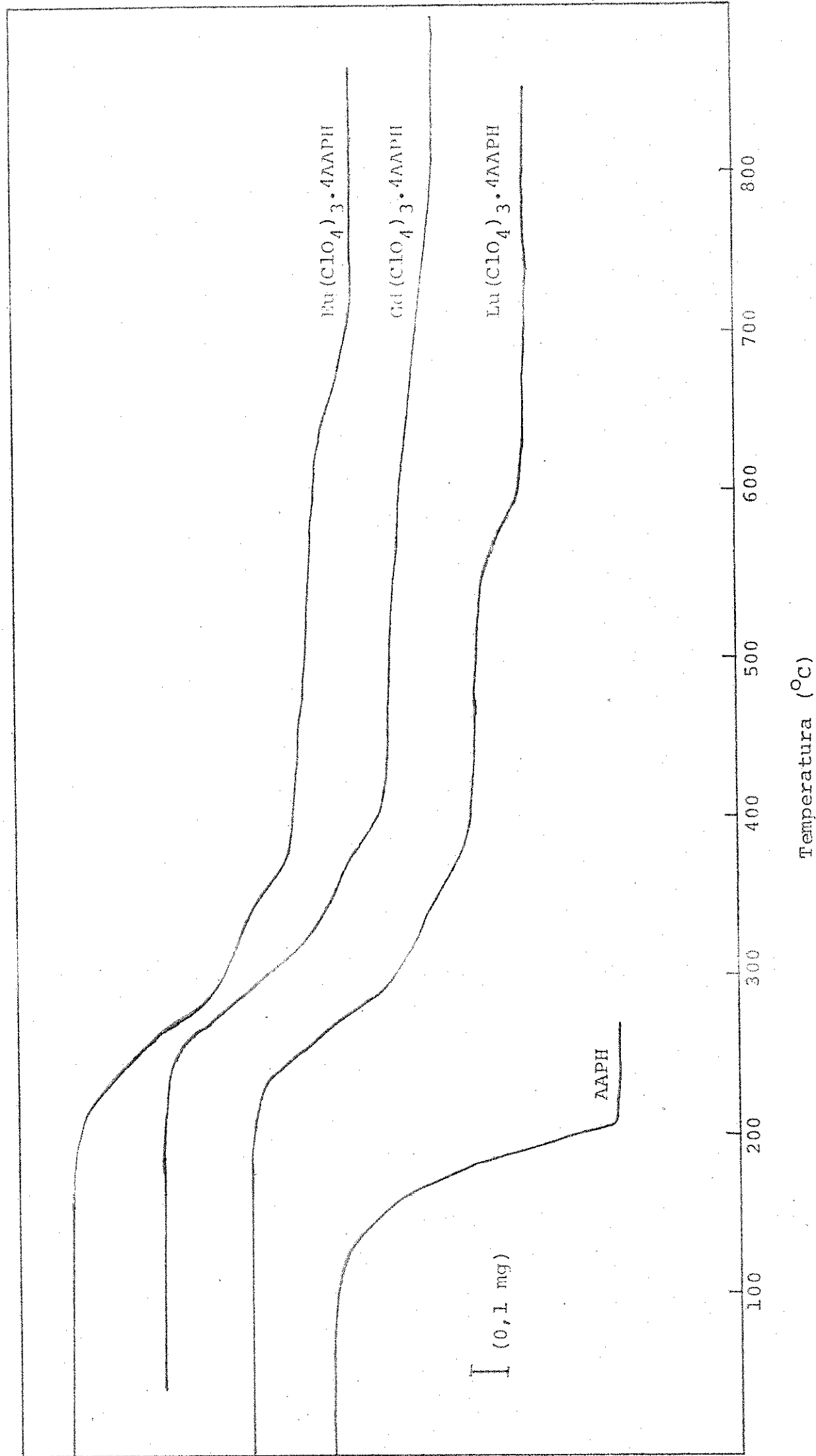


Fig. 13 - Termogramas dos compostos: $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ (0,915 mg), $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ (0,858 mg), $\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ (0,925 mg) e AAPH (0,595 mg).

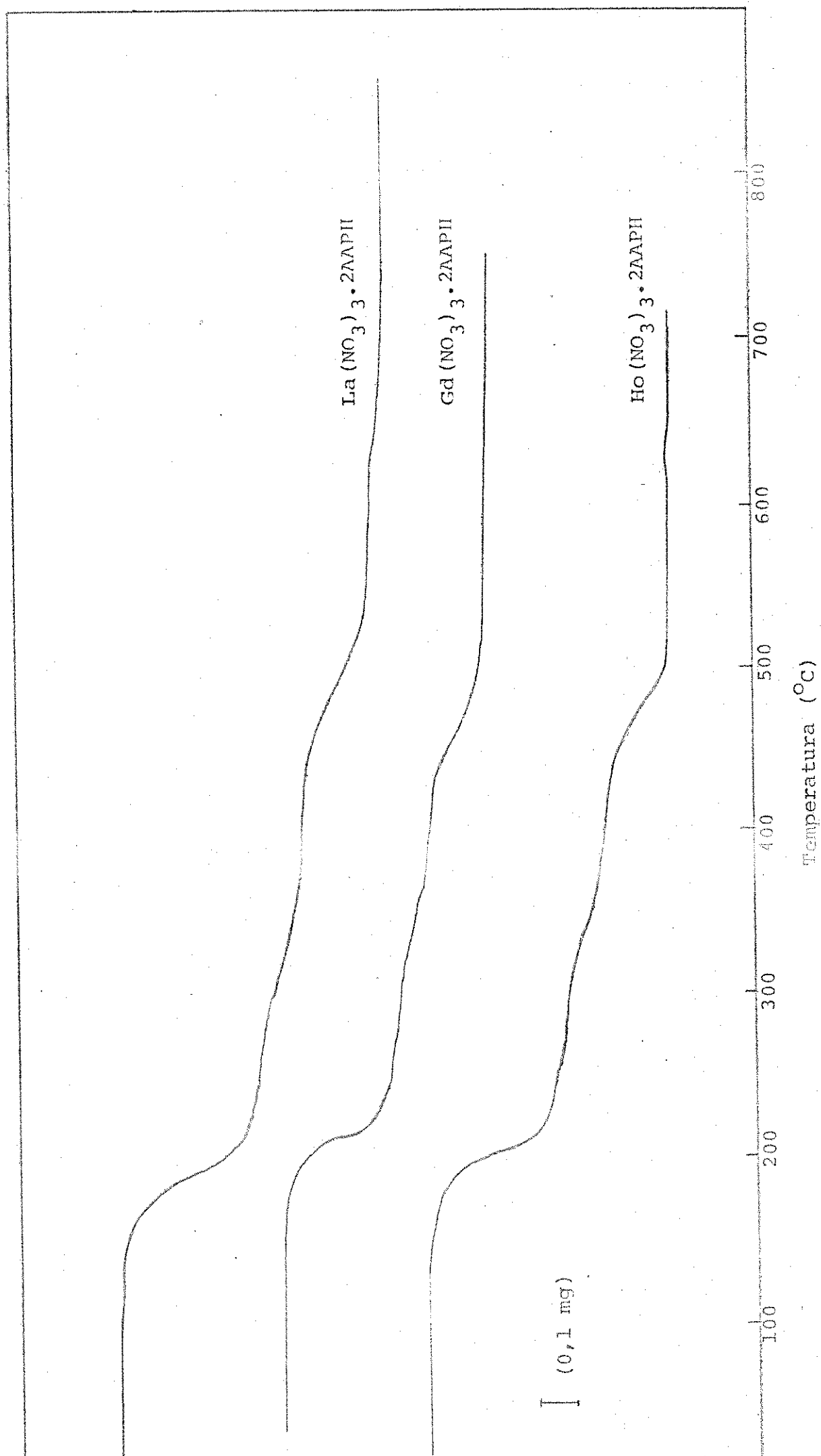
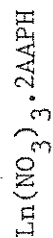


Fig. 14 - Termogramas dos compostos: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ (0,996 mg), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ (0,776 mg) e $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ (0,966 mg).

Tabela 15 - Resultados da termogravimetria

Composto	Temperatura de início de decomposição (°C)	Temp. de inflexão corresp. a saída de x AAPH*	Perda de massa (%)		Composição residual (%)	
			observada	calculada	observada	calc. para Ln_2O_3
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	211	300	41,5	41,37	17,2	17,04
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	223	291	40,8	41,05	16,2	17,68
$\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	232	297	40,8	40,84	18,6	18,12
$\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	239	292	40,2	40,53	18,0	18,74
$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	245	304	39,8	40,20	19,4	19,39
$\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$	241	297	39,8	40,13	19,5	19,55
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	199	356	46,3	45,59	23,3	27,28
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	182	352	47,3	45,20	27,8	27,92
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	180	342	45,4	44,62	27,5	28,83
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	191	356	45,7	44,24	29,1	29,44
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	201	366	47,3	43,69	30,4	30,31
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$	187	324	40,7	43,13	31,6	31,21

* Obs: x = 3 para os compostos do tipo $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ e x = 2 para os de fórmula geral



III-3. Estudos de compostos em solução

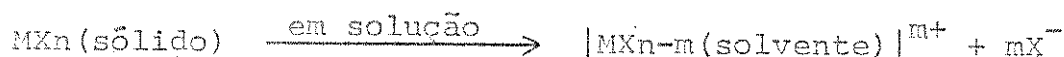
III-3.1. Medidas de condutância

A escolha dos solventes para tal finalidade, já que os compostos obtidos são suficientemente solúveis nos solventes orgânicos comumente utilizados, baseou-se nos critérios já estabelecidos, ou seja: constante dielétrica, condutividade específica e capacidade doadora para íons metálicos. Recaiu-se, sobre os mais comumente usados, nitrometano e acetonitrila, tanto do ponto de vista de alta constante dielétrica, baixa viscosidade, como de baixa capacidade doadora, sendo que o primeiro é um agente coordenante mais fraco que o último (181).

Geary (181), através de uma enorme quantidade de dados compilados da literatura, estabeleceu faixas de referências aceitáveis para os tipos de eletrólitos mais comumente encontrados nos solventes mais comuns, e estes valores são apresentados na tabela 16, para os solventes aqui empregados.

Deve-se considerar, entretanto, que a observação de uma condutância finita em solução, diz pouco sobre o estado do complexo no estado sólido, pois não se pode garantir que a estrutura do sólido permaneça na solução, dado que existe competição entre as espécies presentes, o que pode eventualmente levar a complicações (181-182).

Contudo, a observação de uma condutância zero, indicaria que os ânions, provavelmente estão ligados ao metal também no estado sólido. Isto porque enquanto o processo:



é bastante provável, a interação:



é muito menos provável, embora o fenômeno de associação em pares

Tabela 16 - Sumário das faixas esperadas de condutância molar (Λ M) para os diferentes tipos de eletrólitos, a 10^{-3} M nos solventes nitrometano e acetonitrila.

Solvente	Tipo de eletrólito	Intervalos de Λ M ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Nitrometano	Não eletrólitos	Abaixo de 75
	Eletrólitos 1:1	75-95
	Eletrólitos 1:2	150-180
	Eletrólitos 1:3	220-260
	Eletrólitos 1:4	290-330
Acetonitrila	Não eletrólitos	Abaixo de 120
	Eletrólitos 1:1	120-160
	Eletrólitos 1:2	220-300
	Eletrólitos 1:3	340-420

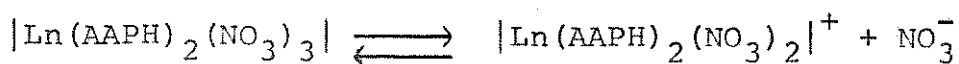
Tabela 17 - Dados de condutância molar (AM) para os compostos obtidos, em solução de nitrometano e acetonitrila.

Composto	Nitrometano		Acetonitrila	
	C(mM)	AM(ohm ⁻¹ .cm ² .mol ⁻¹)	C(mM)	AM(ohm ⁻¹ .cm ² .mol ⁻¹)
Nd(ClO ₄) ₃ .4AAPH	0,994	228,2	1,016	341,4
Eu(ClO ₄) ₃ .4AAPH	1,007	238,6	0,998	531,7
Gd(ClO ₄) ₃ .4AAPH	1,01	237,1	1,004	347,0
Ho(ClO ₄) ₃ .4AAPH	0,997	228,3	0,983	343,2
Yb(ClO ₄) ₃ .4AAPH	0,973	238,8	0,995	363,7
Lu(ClO ₄) ₃ .4AAPH	1,007	235,2	0,994	344,6
La(NO ₃) ₃ .2AAPH	-	-	0,954	22,4
Nd(NO ₃) ₃ .2AAPH	1,006	44,1	0,977	26,9
Eu(NO ₃) ₃ .2AAPH	0,997	42,8	1,018	33,8
Gd(NO ₃) ₃ .2AAPH	0,97	41,7	0,988	28,7
Ho(NO ₃) ₃ .2AAPH	1,03	41,5	1,008	18,6
Yb(NO ₃) ₃ .2AAPH	0,959	42,1	0,954	19,8

iônicos possa ocorrer (53,55,183).

Os valores das condutâncias molares para os adutos de nitratos e percloratos nos solventes nitrometano e acetonitrila são fornecidos na tabela 17.

Os valores de condutividade molar para os compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}]$ em nitrometano e acetonitrila estão acima da faixa esperada para um composto neutro (39,185) e abaixo da faixa esperada para um eletrólito 1:1 (29,184). Isto sugere que em solução estes complexos sofrem dissociação parcial (129). Esta diferença deve ser atribuída ao seguinte equilíbrio em nitrometano e acetonitrila:



Para os compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ os dados indicam que em nitrometano e acetonitrila os grupos percloratos não estão coordenados.

III-3.2. Espectros de ressonância magnética protônica RMP

A experiência de RMP consiste em medir a transição entre dois níveis do número quântico spin nuclear. A população do estado de mais alta energia é aumentada por movimento térmico e diminuída por dois processos de relaxação, os quais asseguram que o estado de energia mais baixa "sempre" tem a maior população, e então a transição $+ 1/2 \rightarrow - 1/2$ tem uma probabilidade maior do que a transição $- 1/2 \rightarrow + 1/2$.

A posição de ressonância depende da extensão da proteção nuclear pelos elétrons.

$$H_n = H_o(1 - \sigma)$$

onde H_n = campo observado pelos núcleos, H_o = campo aplicado e σ = constante de proteção.

A grandeza de σ é dependente de vários fatores (108,133,186-189), entre eles:

- (1) Proteção diamagnética local pelos elétrons, gerando um campo em sentido oposto ao campo aplicado.
- (2) Proteção paramagnética local, um efeito secundário causado pela anisotropia na distribuição eletrônica.
- (3) Correntes eletrônicas, um campo induzido pela circulação de elétrons.
- (4) Efeitos paramagnéticos de núcleos vizinhos.
- (5) Efeitos resultantes de mudanças conformacionais impostas pela complexação.
- (6) Mudanças nas interações soluto-soluto e soluto-solvente.

O solvente empregado numa experiência de RMP deveria ser quimicamente inerte e possuir distribuição eletrônica simétrica, tetracloreto de carbono seria este solvente ideal, seguido por clorofórmio e dissulfeto de carbono. Devido a insolubilidade dos complexos preparados nestes solventes, isto não foi possível, entretanto utilizou-se acetonitrila que é um dos solventes que as vezes pode ser empregado satisfatoriamente (108).

Registrou-se, além do espectro RMP do AAPH em clorofórmio deuterado para fins de caracterização, também o mesmo em acetonitrila objetivando comparação com os dos complexos. Os espectros RMP para AAPH e os compostos $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ e $\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ são mostrados nas figuras 15 a 17 e os deslocamentos químicos para os mesmos na tabela 18. Somente foram obtidos espectros para compostos de lantânio e lutécio, desde que os outros íons lantanídicos dão origem a forte alargamento paramagnético (189-190).

Espectro do ligante

O espectro de RMP do AAPH em acetonitrila foi atribuído

buido de acordo com trabalhos de Brown e colaboradores (89) e no de Bould e Brisdon (93). Para os deslocamentos químicos correspondentes aos prótons H-3 e H-6, onde existe discordância, a atribuição foi feita com informações adicionais referentes aos valores das constantes de acoplamento observadas para compostos similares (191-194), que foi sempre $J_{4,3} > J_{5,4} > J_{6,5}$. Para o AAPH observou-se $J_{4,3} = 8,4$ Hz, $J_{5,4} = 7,4$ Hz e $J_{6,5} = 5,0$ Hz. E os deslocamentos químicos em ppm foram os seguintes: $\delta = 8,93$ (N-H) $\delta = 8,18$ (H-3), $\delta = 7,75$ (H-4), $\delta = 7,07$ (H-5), $\delta = 8,30$ (H-6), e visto que se utilizou como solvente acetonitrila não deuterada, não foi possível observar absorção devido aos hidrogênios do grupo metila.

O deslocamento químico do próton H-3 observado em campo muito baixo para o AAPH em relação ao próton da 2-aminopiridina ($\Delta = 1,8$ ppm), "deslocamento de acetilação", foi racionalizado como o resultado da desproteção de longo alcance pelo grupo carbonila da amida, que está cis e aproximadamente coplanar com o anel aromático, como mostra a configuração Z-endo (A) na figura 18 (89-90). Isto deve-se ao fato de que o efeito de anisotropia magnética do grupo amida é de proteção, na região do plano deste grupo e de desproteção na região fora do mesmo plano. E que o efeito anisotrópico diminui com a distância do grupo CO e é maior em relação ao eixo de simetria das correntes elétricas induzidas (195-196).

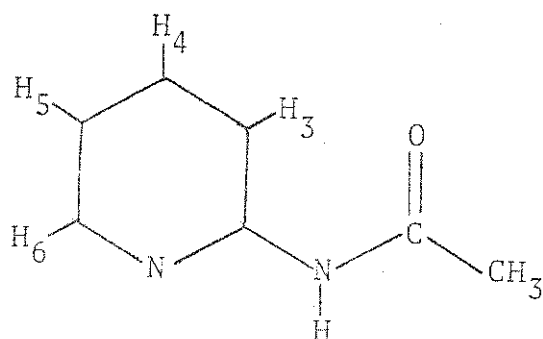
Espectros dos Complexos

As atribuições para os deslocamentos químicos para o AAPH nos complexos foram feitas com bases nas intensidades das absorções observadas e nos valores das constantes de acoplamento que está na ordem $J_{4,3} > J_{5,4} > J_{6,5}$, uma vez que as mudanças em J que acompanham a coordenação são geralmente pequenas (188,197-199).

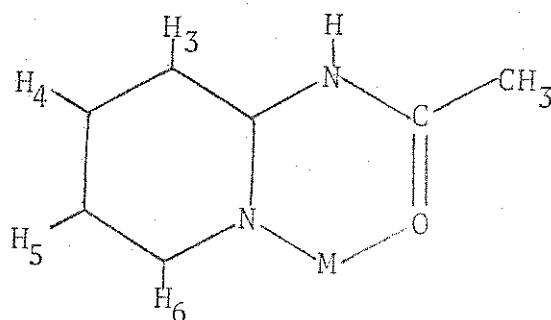
Quase todos os prótons mostraram deslocamentos pa-

ra campo baixo com a complexação, sendo que os mesmos foram maiores para o aduto de perclorato em relação ao de nitrato. Exceção feita ao próton H-3 que foi deslocado notavelmente para campo alto com $\Delta = -0,8$ e $-0,81$ ppm, para os adutos de nitrato e perclorato respectivamente.

Esta mudança significativa no deslocamento químico do próton H-3 da piridina, pode ser atribuído como uma mudança da configuração endo (A) da molécula de AAPH não complexada, para a forma endo (B) no complexo (figura 18). Desde que no ligante complexado o mesmo (H-3) não está desprotegido pelo grupo carbolina (195), e conseqüentemente aparece em um campo muito mais alto.



Forma endo (A)



Forma endo (B)

Fig. 18 - Configurações da molécula de AAPH "livre" (A) e complexada (B).

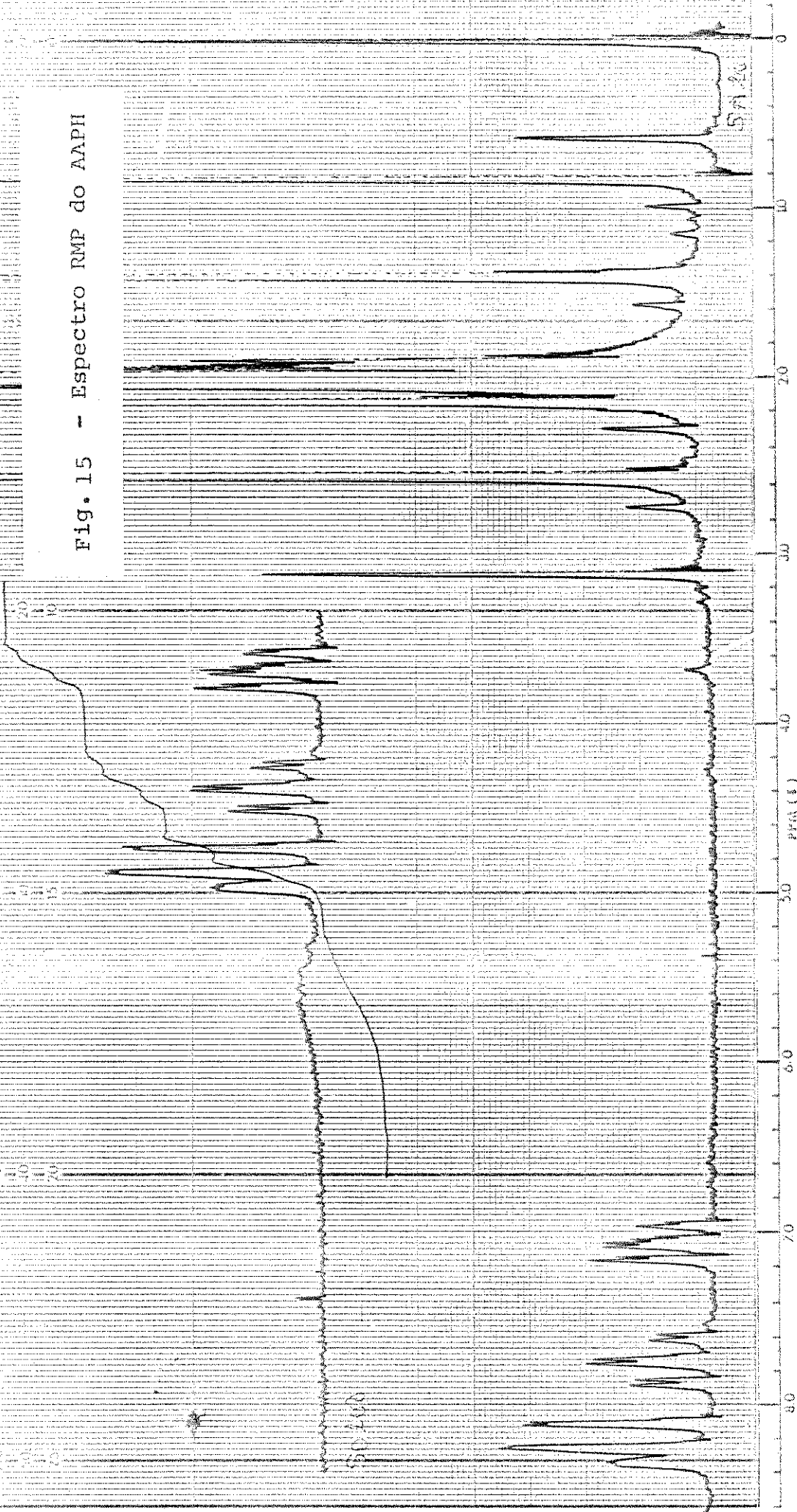
Os deslocamentos observados dos prótons H-4, H-5 e H-6 são pequenos mas significativos, indicando uma desproteção do anel piridínico (190), que pode ser explicada como devido a migração de densidade eletrônica das ligações C-H do anel para o metal, devido a coordenação do ligante através do nitrogênio piridínico e/ou oxigênio da amida.

Os deslocamentos para campo baixo do próton N-H,

não podem ser interpretados facilmente, uma vez que o espectro RMP de prótons ligados a núcleos diferentes do carbono, geralmente dependem da extensão das pontes de hidrogênio formadas, da concentração, temperatura e natureza do solvente utilizados, de forma muito mais operante que no caso de prótons ligados a carbono (187,196).

Porém pode-se tentar analisar os efeitos de maior importância. Sabe-se que pontes de hidrogênio frequentemente desprotegem estes prótons (187,189,196) e embora pontes de hidrogênio com ânions não devam ser desprezadas, é coerente supor que estas sejam mais fracas nos complexos. Por outro lado, coordenação de uma amida deveria aumentar a polaridade da ligação N-H, consequentemente desprotegendo tal próton.

Fig. 15 - Espectro RMP do AAPH



SAMPLE: N-(2-piridil)ace- REMARKS: c/TMS

tamida

SOLVENT: CH₃CN

PWM (s)

AUTO

(250)

(500)

(100)

(0.05)

MANUAL

SWEEP TIME (SEC): 20

SWEEP WIDTH (HZ): 10-SALO

SWEEP OFFSET (Hz): 0 @ 200

SPECTRUM AMPLITUDE: 20

INTEGRAL AMPLITUDE: 10-SALO

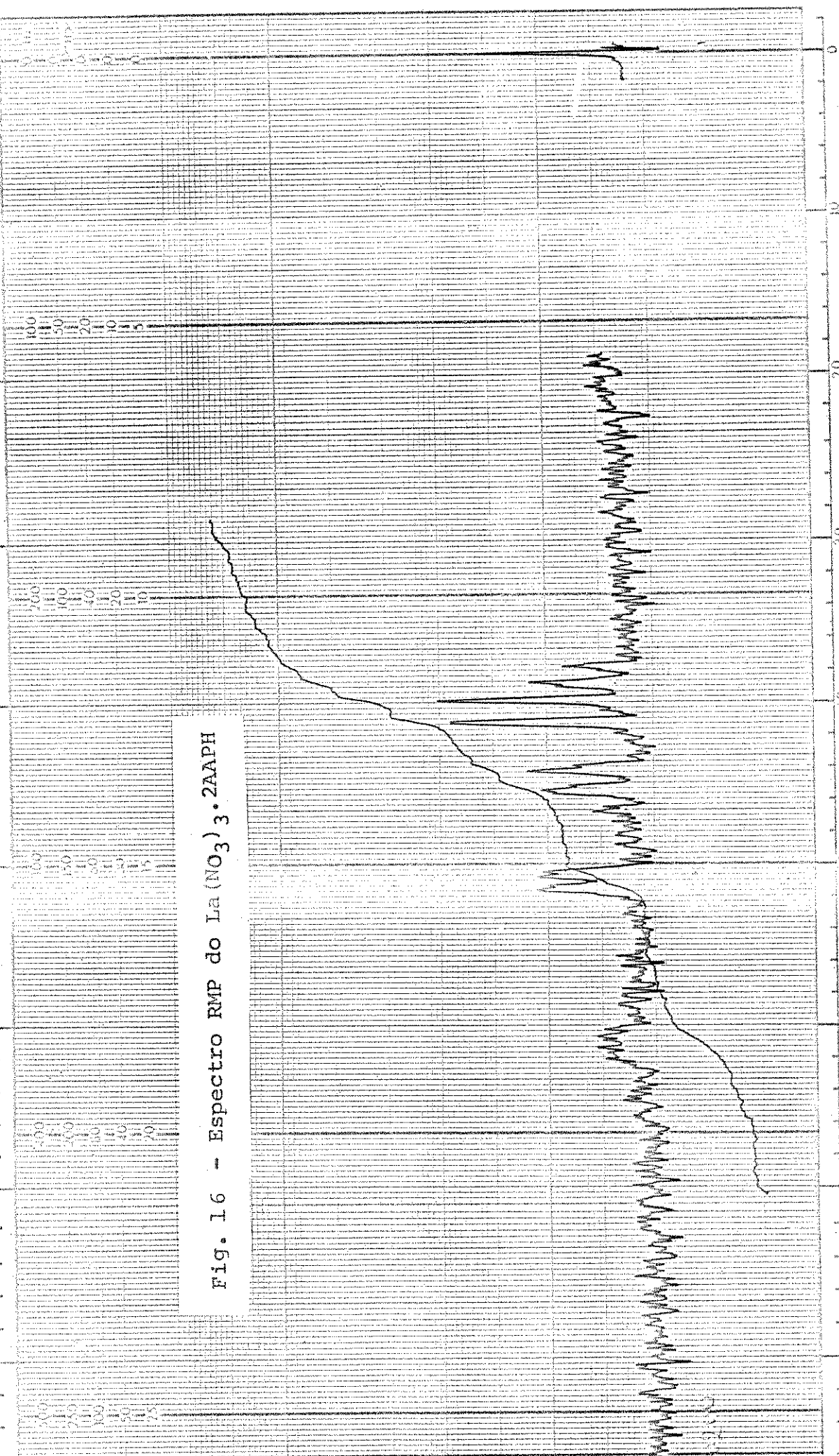
SPINNING RATE (RPS): 36

RF POWER LEVEL: 0.05

DATE: 13/10/76

OPERATOR: JAR

60 MHz NMR SPECTRUM NO.

Fig. 16 - Espectro RMP do $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ 

REMARKS: C/TMS

SAMPLE: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ SOLVENT: CH_3CN

60 MHz NMR

SPECTRUM NO.

JAR

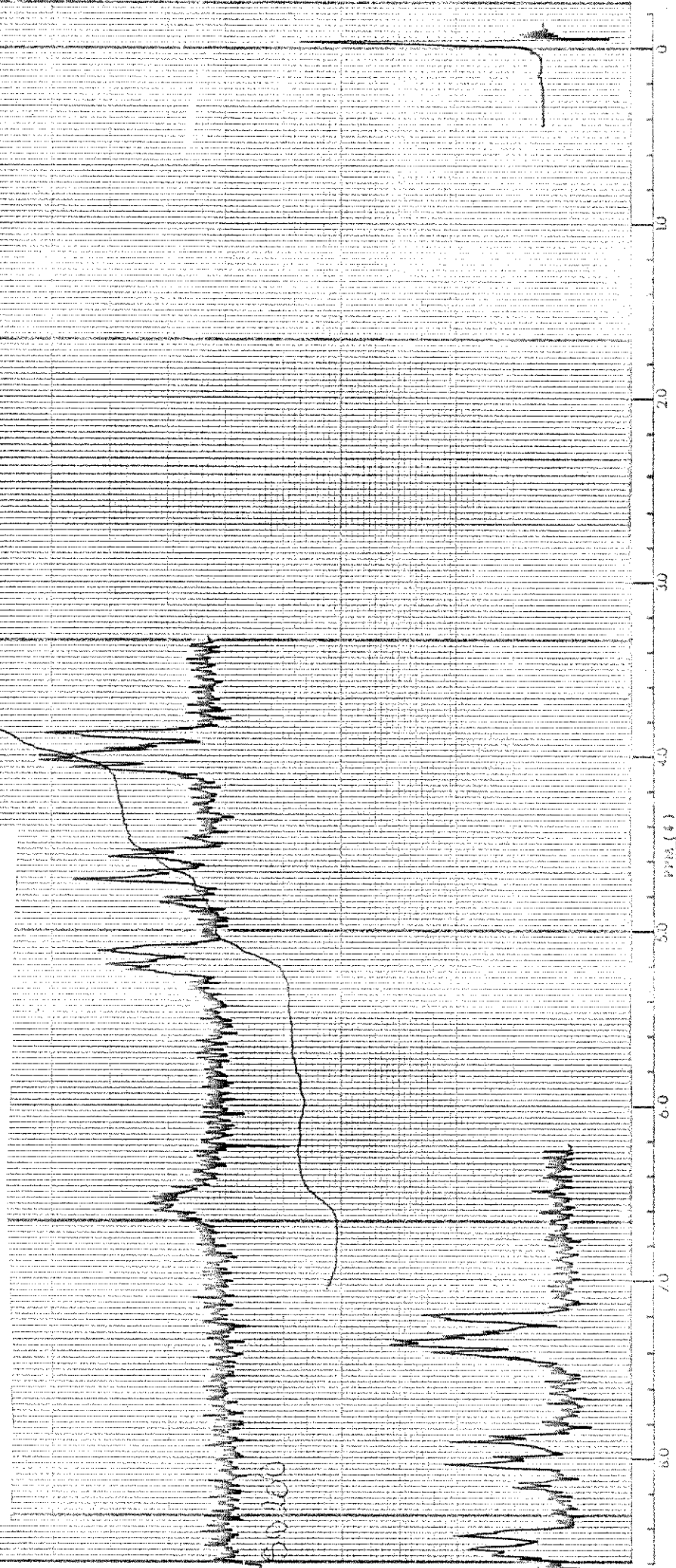
OPERATOR

DATE: 6/12/76

MANUAL ☒ [X]
 SWEEP TIME (SEC): 200
 SWEEP WIDTH (Hz): 160
 FILTER: 10-SA80
 RF POWER LEVEL: 0.05

SWEEP OFFSET (Hz): 200
 SPECTRUM AMPLITUDE: 160
 INTEGRAL AMPLITUDE: 10-SA80
 SPINNING RATE (RPS): 43

Fig. 17 - Espectro RMP do $\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



SAMPLE: $\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ REMARKS: c/TMS

SWEEP OFFSET (Hz): 0. e 200
 SPECTRUM AMPLITUDE: 80
 INTEGRAL AMPLITUDE: 10-SA40
 SWEEPING RATE (KPS): 38
 MANUAL [X] AUTO []
 SWEEP TIME (SEC): [20] X
 SWEEP WIDTH (Hz): [25.0] X
 FILTER: [1] X [3] [4] [5] [6]
 RF POWER LEVEL: 0.05
 SOLVENT: CH_3CN

DATE: 13/10/76
 OPERATOR: JAR
 60 MHz TMS
 SPECTRUM NO.

Tabela 18 - Resultados de ressonância magnética protônica

Composto	Solvente	Deslocamentos químicos (em ppm)					
		N-H	H-3	H-4	H-5	H-6	CH ₃
AAPH	CDCl ₃	9,7	8,27	7,72	7,03	8,27	2,22
AAPH	CH ₃ CN	8,93	8,18	7,75	7,07	8,30	-
La(NO ₃) ₃ ·2AAPH	CH ₃ CN	9,45 (+0,52)	7,38 (-0,80)	7,88 (+0,13)	7,22 (+0,15)	8,45 (+0,15)	-
Lu(ClO ₄) ₃ ·4AAPH	CH ₃ CN	9,9 (+0,97)	7,37 (-0,81)	8,05 (+0,30)	7,37 (+0,30)	8,52 (+0,22)	-

OBS: Os valores entre parênteses (Δ) representam as variações em δ com a complexação.

IV - SUMÁRIO

Sob cuidadosas condições experimentais, em sistemas anidros, a reação da N-(2-piridil) acetamida (AAPH) com sais de alguns lantanídeos (III) em solução de acetonitrila, produz compostos sólidos que apresentam as seguintes composições estequiométricas: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ (onde Ln = Nd, Eu, Gd, Ho, Yb e Lu) e $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ (para Ln = La, Nd, Eu, Gd, Ho e Yb).

Os compostos não são aparentemente higroscópicos, porém os adutos de nitratos quando triturados na atmosfera ambiente exibem tendências a higroscopicidade. Apresentam intervalos de fusão e/ou decomposição pequenos, que para os percloratos estão entre 222,6-237,7°C e para os nitratos, na faixa 173,0-193,1°C.

Para os nitratos ao contrário dos percloratos verifica-se uma dificuldade para a obtenção de sistemas cristalizáveis. Provavelmente isto deve-se entre outros fatores, ao fato deste último ser um ânion fracamente coordenante, minimizando reações interferentes (competição) entre os íons lantanídeos (III) e os ligantes orgânicos.

Todos os compostos de adição são solúveis em etanol e acetona; são pouco solúveis em acetato de etila, acetonitrila e nitrometano; e praticamente insolúveis em clorofórmio, éter etílico e tetracloreto de carbono.

Os compostos foram caracterizados através de análise elementar, espectros na região do infravermelho, espectros Raman, termogravimetria, medidas de condutância molar em nitrometano e acetonitrila e espectros de ressonância magnética protônica para os compostos de lantânio e lutécio.

Interpretações de dados dos espectros vibracionais - juntamente com os resultados de ressonância magnética protônica sugerem que a interação da N-(2-piridil)acetamida com o metal proces-

sa-se através do oxigênio da anida bem como pelo nitrogênio piridínico.

Os dados de infravermelho também foram utilizados para estabelecer a coordenação de ânion nos complexos. A análise dos espectros para os adutos de percloratos sugere que não há grupos percloratos coordenados nestes e que as alterações da simetria tetraédrica do íon pode ser atribuída a efeitos do estado sólido. Para os compostos de nitratos, não há presença de bandas indicativas de nitrato iônico para nenhum dos compostos, mas, são observadas todas as bandas do grupo nitrato coordenado, sugerindo a coordenação de todos os três ânions ao metal.

Os dados de condutância molar indicam que os compostos de percloratos tem comportamento de eletrólitos 1:3 em nitrometano e acetonitrila, enquanto que os de nitratos comportam-se como não-eletrólitos nos mesmos solventes.

A composição química de um complexo de terra rara é somente de valor limitado em determinar o número de coordenação, pois existem fatores que complicam severamente tal tarefa. Entretanto, baseado nas análises dos espectros vibracionais, nos dados de condutância molar para todos os compostos e de ressonância magnética protônica para os compostos $\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$, é coerente supor um número de coordenação oito para os adutos de percloratos.

Para os de nitratos tal suposição torna-se difícil, já que, embora a presença dos três ânions coordenados em todos eles seja indicada, não se tem certeza do(s) modo(s) de coordenação destes.

V - SUMMARY

The reaction of N-(2-pyridil) acetamide (AAPH) with some lanthanide (III) salts, in acetonitrile solution, under careful experimental conditions, produces solid compounds which show the following general formulae: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Yb}$ e Lu) and $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$ and Yb).

The compounds are not apparently hygroscopic, however, the nitrate adducts, when powdered under atmospheric conditions display a tendency to hygroscopicity. They show a small melting range and/or decomposition (222.6-237.7) $^{\circ}\text{C}$ for the perchlorates and (173,0-193,1) $^{\circ}\text{C}$ for the nitrates, respectively.

Crystals of the nitrates are more difficult to obtain than the perchlorates, probably because, among other factors, the perchlorate anion coordinates poorly, thus minimizing the interfering (competition) reactions between the lanthanides (III) and the organic ligands.

All addition compounds are soluble in ethanol and acetone; they are slightly soluble in ethyl acetate, acetonitrile and nitromethane; practically insoluble in chloroform, ether and carbon tetrachloride.

The compounds were characterized through elemental analysis, infrared and Raman spectra, thermogravimetry, molar conductance, and proton magnetic resonance for the lanthanum and lutetium compounds.

The interpretation of the vibrational spectra together with the PMR data suggests that the N-(2-pyridil) acetamide is bound through the amide oxygen as well as through nitrogen of pyridine.

The infrared results also were used to establish the anion coordination in the complexes. The analysis of the spectra for the perchlorate adducts suggests that the anion is uncoordinated, and the alteration of the T_d symmetry of the ion can be attributed to solid effects. There is no indication of the ionic nitrate for

any compound, but all the nitrate group bands are observed, suggesting the coordination of all three nitrates.

The molar conductance data indicates that the perchlorate compounds have 1:3 electrolyte behaviour in nitromethane and acetonitrile, while the nitrates behave as non electrolytes in the same solvents.

The chemical composition of the rare earth complexes has only on limited value in determining the coordination number, because there are several factors which seriously hinder that task. However, based on vibrational spectrum analysis, on molar conductance for all the compounds and on PMR data for $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AAPH}$ and $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{AAPH}$ compounds it is consistent to suppose a coordination number eight for the adducts of perchlorates. For the nitrates this supposition turns out to be difficult, because, even though the presence of the three coordinated anions in all the compounds is indicated, there is no exact knowledge about the mode(s) of coordination of them.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. K.D. Kopple, "Peptides and Amino Acids", Benjamin, New York (1966), cap.1.
2. J.D. Roberts e M.C. Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry", Benjamin, New York (1965), pg. 674.
3. A. Hantzsch, Ber, 64, 661 (1964) - Chem. Abstr., 25, 3961 (1931).
4. A.L. Mndzhoyan e V.G. Afrikyan, Ivest. Akad. Nauk., 10, 143 (1957) - Chem. Abstr., 52, 4641 (1958).
5. W.W. Bates e M.E. Hobbs, J. Am. Chem. Soc., 73, 2151 (1951).
6. J.E. Worsham e M.E. Hobbs, J. Am. Chem. Soc., 76, 206 (1954).
7. A. Kotera, S. Shibata e K. Sone, J. Am. Chem. Soc., 77, 6183 (1955).
8. T. Miyazawa, T. Shimanouchi e S. Mizushima, J. Chem. Phys., 24, 408 (1956).
9. L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, 2a. edição (1966), pg. 203.
10. F. Senti e D. Harker, J. Am. Chem. Soc., 62, 2003 (1940).
11. R.D. Waldron e R.M. Badger, J. Chem. Phys., 18, 516 (1950).
12. C.J. Brown e D.E.C. Corbridge, Acta Cryst., 7, 711 (1954).
13. G.B. Carpenter e J. Donohue, J. Am. Chem. Soc., 72, 2315 (1950).
14. R.A. Russel e H.W. Thompson, Spectrochim. Acta, 8, 133 (1956).
15. R.B.D. Fraser e W.C. Price, Nature, 170, 490 (1952).
16. T. Miyazawa, T. Shimanouchi e S. Mizushima, J. Chem. Phys., 29, 611 (1958).

17. R.E. Richards e H.W. Thompson, J.Chem. Soc., 1848 (1947).
18. R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Co., Cleveland, 53a. edição (1972) C-465.
19. T. Shimanouchi, K. Kuratani e S.I. Mizuhima, J. Chem. Phys., 19, 1479 (1951).
20. H. Letaw e A.H. Gropp, J. Chem. Phys., 21, 1621 (1953).
21. C.D. Schmulbach e R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 82, 4484 (1960); R.S. Drago e D.A. Wenz, J. Am. Chem. Soc., 84, 526 (1962).
22. G. Durgaprasad, D.N. Sathyanarayana, C.C. Patel, H.S. Randhawa, A. Goel e C.N. R. Rao, Spectrochim. Acta, 28 A, 2311 (1972).
23. R.B. Penland, S. Mizushima, C. Curran e J.V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc., 79, 1575 (1957).
24. Y. Okaya e col. "Abstracts of Papers of 4th International Congress of the Union of Crystallography", pg. 69, Montreal (1957).
25. D.I. Ryabchikov e E.A. Terent'eva, C.R. Acad. Sci. USSR, 51, 291 (1946) - Chem. Abstr. 40, 6362 (1946).
26. D.I. Ryabchikov e E.A. Terent'eva, Izv. Akad. Nauk. USSR, Otd. Khim. Nauk 44 (1949) - Chem. Abstr. 43, 4969 (1949).
27. T. Moeller e V. Galasyn, J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 259 (1960).
28. T. Moeller, V. Galasyn e J. Xavier, J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 259 (1960).
29. S.S. Krishnamurthy e S. Soundararajan, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1689 (1966).
30. S.S. Krishnamurthy e S. Soundararajan, Curr. Sci. (India) 35, 389 (1966) - Chem. Abstr., 65, 14817 (1966).
31. W.E. Bull, S.K. Madan e J.E. Willis, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 303 (1963).

32. T. Moeller e G. Vicentini, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1477 (1965).
33. G. Vicentini e E. Carvalho Filho, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2987 (1966).
34. G. Vicentini, M. Perrier, J.C. Prado e R. Nagar, An. Acad. Brasil. Ciênc., 39, 149 (1967).
35. G. Vicentini e J.C. Prado, Ciênc e Cult., 19, 687 (1967).
36. G. Vicentini e R. Najjar, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2771 (1968).
37. G. Vicentini, M. Perrier e J.C. Prado, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 825 (1969).
38. G. Vicentini, R. Najjar e C. Airoidi, An. Acad. Brasil. Ciênc., 41, 375 (1969).
39. V.W. Miller e S.K. Madan, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2785 (1968).
40. V.W. Miller e S.K. Madan, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 3287 (1968).
41. G. Condorelli e A. Seminara, Boll. Sedute. Accad. Gioenia Sci. Natur. Catania, 9, 87 (1967) - Chem. Abstr., 69, 83012 (1968).
42. A. Seminara, A. Musumeci e G. Condorelli, Ann. Chim. (Rome), 59, 978 (1969) - Chem. Abstr., 62363 (1970).
43. S.S. Krishnamurthy e S. Soundararajan, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 517 (1967).
44. E. Giesbrecht e M. Kawashita, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2461 (1970).
45. J.T. Donohue, E. Fernandez, J.A. McMillan e D.A. Peters, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1431 (1969).
46. C.M. Burgess e G.E. Toogood, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7, 761 (1971).

47. G. Vicentini e M. Perrier, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5, 957 (1969).
48. G. Vicentini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 669 (1972).
49. G. Vicentini, M. Perrier, L.B. Zinner e M.I. Amin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 776 (1974).
50. M. Perrier e G. Vicentini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1187 (1974).
51. G. Vicentini e R. Isuyama, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1810 (1975).
52. C. Airoidi e Y. Gushikem, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3921 (1972).
53. Y. Gushikem, C. Airoidi e O.L. Alves, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1159 (1973).
54. O.L. Alves, Y. Gushikem e C. Airoidi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1079 (1974).
55. C. Airoidi e Y. Gushikem, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1892 (1974).
56. C. Airoidi, Y. Gushikem e O.L. Alves, *Ciênc. e Cult.*, 28, 442 (1976).
57. N.I. Lobanov e V.A. Smirnova, *Zh. Neorgan. Khim.*, 8, 2206 (1963) - *Chem. Abstr.*, 63, 1463 (1965).
58. F.A. Hart e F.P. Laming, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 579 (1964) - *Chem. Abstr.*, 60, 14105 (1964).
59. N.I. Labanov e V.A. Smirnova, *Zh. Neorgan. Khim.*, 10, 1593 (1965) - *Chem. Abstr.*, 63, 12655 (1965).
60. W.H. Watson e N.R. Stemple, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 501 (1972).
61. A.S. Kertes e E.F. Kassierer, *Inorg. Chem.*, 11, 2108 (1972).

62. A.R. Al-Karaghaulie e J.S.Wood, J. Am. Chem. Soc., 90, 6548 (1968).
63. G.H. Frost, F.A. Hart, C. Heath e Hursthouse, Chem. Commun., 1421 (1969).
64. J.H. Forsberg, Coord. Chem. Rev., 10, 195 (1973).
65. L.C. Thompson e K.D. Mannila, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1109 (1968).
66. W.G. Vannerberg e J. Albertson, Acta Chem. Scand., 19, 1760 (1965).
67. G. Condorelli, A. Seminara e A. Musumeci, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 3763 (1974).
68. R.S. Drago, D.W. Meck, M.D. Joesten e L. La Roche, Inorg. Chem., 2, 124 (1963).
69. M. Sekisaki e K. Yamasaki, Spectrochim. Acta 25A, 475 (1969).
70. K. Yamasaki e M. Sekisaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2206 (1965).
71. S. Ahrland, J. Chatt e N.R. Davies Quart. Rev., 12, 265 (1958).
72. R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).
73. T. Moeller, MTP Int. Rev. Sci.: Inorg. Chem. Ser. 1, 7, Butterworths, London, (1972), pg. 275.
74. F.M. Jaeger, Verslag Akad. Wetens Chappen, Amsterdam, 35, 61 (1926) - Chem. Abstr., 20, 1926 (1926).
75. R.A. Jones e A.R. Katritzky, J. Chem. Soc. 1317 (1959).
76. A. Pitini, Ann. Chim. Applicata, 2, 213 (1914) - Chem. Abstr., 9, 485 (1915).
77. S.I. Gertler e A.P. Yerington (Entomol. Research Branch ARS - 33, 12 (1955) - Chem. Abstr., 52, 4641 (1958).

78. J.A. Reinert e R.D. Williams, Phillips Petroleum Co. U.S. 3, 433, 873 (1969) - Chem. Abstr., 70, 105442 (1969).
79. R.J. Kurland e E.B. Wilson, J. Chem. Phys., 27, 535 (1957).
80. R.B. Corey e J. Donohue, J. Am. Chem. Soc., 72, 2899 (1950).
81. R.B. Corey e L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London B 141, 19 (1953) - Chem. Abstr. 47, 9688 (1953).
82. G.H. Goldschmidt e F.J. Lewellyn, Acta Cryst. 3, 294 (1950).
83. L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, 3a. Edição, New York (1960), pg. 281.
84. C.C. Costain e J.M. Dowling, J. Chem. Phys., 32, 158 (1960).
85. L. Pauling, R.M. Corey e H.R. Branson, Proc. Nat. Acad. Sci., 37, 205 (1951) - Chem. Abstr., 45, 6885 (1951).
86. S.C. Jain e H.M. Sobell, J. Mol. Biol., 68, 1 (1972).
87. S.I. Mizushima, T. Shimanouchi, S. Nagakura, K. Kuratani, H. Baba e O. Fugiooka, J. Am. Chem. Soc., 72, 3490 (1950).
88. M. Kondo, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 1443 (1976).
89. R.F.C. Brown, L. Radom, S. Sternbell e I.D. Rae, Can. J. Chem., 46, 2577 (1968).
90. N. Enomoto e M. Kondo, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2665 (1972).
91. W.E. Stewart e T.H. Siddall (III), Chem. Rev., 70, 517 (1970).
92. H. Kessler, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 9, 219 (1970).
93. J. Bould e B.J. Brisdon, Inorg. Chim. Acta, 19, 159 (1976).
94. M. Nonoyana, S. Tomita e K. Yamasaki, Inorg. Chim. Acta 12, 33 (1975).
95. A.I. Vogel, "Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa", Ao Livro Técnico S.A. (1971).

96. I.M. Kolthof e P.J. Elving "Treatise on Analytical Chemistry" vol. 8, Interscience, N.Y. (1963).
97. Camps, Arch Pharm. 240, 345 (1902).
98. S.I. Lur'e, J. Gen. Chem., 20, 195 (1950) - Chem. Abstr., 44, 5880 (1950).
99. A.S. Gonçalves, "Síntese e Caracterização de Compostos de Adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com N-(2-piridil)acetamida, e Estudo Termodinâmico dos Respectivos Haletos", - Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas (1976).
100. A.R. Katritzky e A.R. Hands, J. Chem. Soc. 2202 (1958).
101. A.R. Katritzky e R.A. Jones, J. Chem. Soc., 2067 (1959).
102. J.B. Niederl e J.A. Sozzi, "Microanalysis Elemental Orgânico", Buenos Aires (1958).
103. S.P. Sinha, Spectrochim. Acta, 20, 879 (1964).
104. I.V. Pagoto, Y. Gushikem e C. Airolidi, Spectr. Lett., 9, 417 (1976).
105. J.H.V. Vleck e P.C. Cross, J. Chem. Phys., 1, 357 (1933).
106. R.S. Drago, "Physical Methods in Inorganic Chemistry", Reinhold, New York (1965), pg. 196.
107. Ibid. pag. 230.
108. Ibid., pg. 239.
109. A.R. Katritzky, Quart. Rev., 13, 353 (1959).
110. D.K. Rastogi e K.C. Sharma, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 2219 (1974).
111. J.H.S. Green, W. Kynaston e H.M. Paisley, Spectrochim. Acta, 19, 549 (1963).
112. R.E. Yingst e B.E. Douglas, Inorg. Chem., 3, 1177 (1964).

113. C.N.R. Rao, G.C. Chatuverdi e R.R. Gosavi, *J. Mol. Spectr.*, 28, 256 (1968)
114. R.C. Aggarwal e P.P. Singh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 2185 (1964).
115. R.C. Aggarwal e P.P. Singh, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 2593 (1965).
116. B.P. Susz e P. Chalandon, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1332 (1958).
117. J. Archambault e R. Rivest, *Can. J. Chem.*, 38, 1331 (1960).
118. J.H. Forsberg, "Observations on the Rare Earths Studies of Ethylenediamine Complexes of the Lanthanide Ions", Tese de Doutoramento, University of Illinois, USA (1968).
119. L.J. Charpetier e T. Moeller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3575 (1970).
120. J.A. Sylvanovich e S.K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1675 (1972).
121. J.A. Sylvanovich e S.K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 2569 (1972).
122. J.A. Cotton, R.D. Barnes e E. Bannister, *J. Chem. Soc.*, 2199 (1960).
123. T. Uno e K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 551 (1961).
124. I. Nakagawa, *J. Chem. Soc. Japan*, 74, 243 (1953).
125. P.E. Figgins e D.A. Busch, *J. Phys. Chem.*, 65, 2236 (1961).
126. N.S. Gill, R.H. Nuttal, D.E. Scaife e D.W.A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 18, 79 (1961).
127. B.J. Hathaway e A.E. Underhill, *J. Chem. Soc.*, 3091 (1961).
128. G. Vicentini e L.B. Zinner, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10, 629 (1974).

129. N.P. Crawford e G.A. Melson, J. Chem. Soc., 141 (1970).
130. D.M. Mehs e S.K. Madan, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 3017 (1968).
131. R.C. Grandey e T. Moeller, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 333 (1970).
132. D.A. Durham, G.H. Frost e F.A. Hart, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 571 (1969).
133. M.T. Durney e R.S. Marianelli, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6, 895 (1970).
134. N.M. Karayannis, E.E. Bradslaw, L.L. Pytlenski e M.M. Labes, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1079 (1970).
135. N.M. Karayannis, C.M. Mikulski, L.L. Pytlewski e M.M. Labes, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 582 (1970).
136. N.M. Karayannis, C. Owens, L.L. Pytlewski, e M.M. Labes, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2767 (1969).
137. B.J. Hathaway, D.G. Holah e M. Hudson, J. Chem. Soc., 4586 (1963).
138. S.F. Pavkovic e D.W. Meek, Inorg. Chem., 4, 1091 (1965).
139. S.D. Ross, Spectrochim. Acta, 18, 225 (1962).
140. J.T. Donoghue e R.S. Drago, Inorg. Chem., 2, 1158 (1963).
141. B.M. Gatehouse, S.E. Livingstone e R.S. Nyholm., J. Chem. Soc., 4222 (1957).
142. C.C. Addison e B.M. Gatehouse, J. Chem. Soc., 613 (1960).
143. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York (1963).
144. N.F. Curtis e Y.M. Curtis, Inorg. Chem., 4, 804 (1965).
145. D.W. James e G.M. Kimber, Aust. J. Chem., 22, 2287 (1969).

146. B.O. Field e C.J. Hardey, *Quart. Rev.*, 18, 361 (1964).
147. A. Walker e J. R. Ferraro, *J. Chem. Phys.*, 43, 2689 (1965).
148. A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 4, 1042 (1965).
149. C.C. Addison e W.B. Simpson, *J. Chem. Soc.*, 598 (1965).
150. N. Logan e W.B. Simpson, *Spectrochim. Acta*, 21, 857 (1965).
151. C.C. Addison, D.W. Amos, D. Sutton e W.H.H. Hoyle, *J. Chem. Soc.*, 808 (1967).
152. J.R. Ferraro, C. Cristallini e I. Fox, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 139 (1967).
153. F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame e R.H. Soderberg, *Inorg. Chem.*, 2, 1162 (1963).
154. R.L. Carlin e M.J. Baker, *J. Chem. Soc.*, 5008 (1964).
155. D.K. Straub, R.S. Drago e J.T. Donoghue, *Inorg. Chem.*, 1, 848 (1962).
156. R.E. Hester e W.E.L. Grossman, *Inorg. Chem.*, 5, 1308 (1966).
157. B.M. Gathehouse e A.E. Comyns, *J. Chem. Soc.*, 3965 (1958).
158. J.R. Ferraro, *J. Mol. Spectr.*, 4, 99 (1960).
159. C.C. Addison, N. Logan e S.C. Wallwork, *Quart. Rev.*, 25, 289 (1971).
160. D.R. Cousins e F.A. Hart, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1745 (1967).
161. G. Topping, *Spectrochim. Acta*, 21, 1743 (1965).
162. R.H. Nuttall e D.W. Taylor, *Chem. Commun.*, 1417 (1968).
163. J.I. Bullock e F.W. Parrett, *Chem. Commun.*, 157 (1969).
164. A. Walker e J.R. Ferraro, *J. Chem. Phys.*, 42, 1273 (1965).
165. J.I. Bullock, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2257 (1967).

166. J.R. Ferraro, A. Walker e C. Cristalini, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1, 25 (1965).
167. J.R. Ferraro, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 319 (1959).
168. W.T. Carnall, S. Siegel, J.R. Ferraro, B. Tani, E. Gebert, *Inorg. Chem.*, 12, 560 (1973).
169. B.N. Ivanov-Emin, Z.K. Odinetz, B.E. Zaitsev, A.I. Ezhov, K. Del'Pino; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17, 1517 (1972).
170. G.F. Volodina, I.M. Rumanova e N.V. Belov, *Soviet. Phys. Cryst.*, 6, 741 (1961) - *Chem. Abstr.*, 56, 11020 (1962).
171. F.A. Hart e F.P. Laming, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1825 (1965).
172. A.R. Al-Karaghoulie e J.S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6548 (1968).
173. A.B.P. Lever, E. Mantovani e B.S. Ramaswamy, *Can. J. Chem.*, 49, 1957 (1971).
174. W.W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons, 2a. edição, (1974), cap. II.
175. M. Steinberg e I. Shidlovsky, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 887 (1964).
176. W.W. Wendlandt, *Anal. Chim. Acta*, 15, 435 (1956).
177. T. Kato, *J. Chem. Soc. Japan*, 52, 774 (1931).
178. W.W. Wendlandt e J.L. Bear, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12, 276 (1960).
179. C. Duval, "Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier Publishing Co., 2a. edição (1963), Caps. 54-67.
180. A. Anagnostopoulos, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 3611 (1972).
181. W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 (1971).

182. L.C. Thompson, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", vol. 2, cap. 25, Duluth, USA.
183. J.E. Newbery, "Complex Compounds of f-Transition Metals", Tese de Doutorado, University of London, London (1967).
184. N.S. Gill e R.S. Nyholm, J. Chem. Soc., 3907 (1959).
185. B.B. Wayland, R.J. Fitzgerald e R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 88 4600 (1966).
186. R.M. Lynden-Bell e R.K. Harris, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pitman Press, England (1969).
187. O.R. Gottlieb, "Introdução à Espectrometria de Ressonância Magnética Protônica", 1a. edição, UFRJ, Rio de Janeiro (1971).
188. C.F. Bell, G.R. Mortimore e G.L. Reed, Org. Magn. Reson., 8, 45 (1976).
189. L.M. Jackman e S. Sternhell, "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", 2a. edição, Pergamon Press (1969), cap.2.
190. L. Ramakrishnan e S. Soundararajan, Mh. Chem., 106, 625 (1975).
191. V.J. Kowalewski e D.G. Kowalewski, J. Chem. Phys., 37, 2603 (1962).
192. S. Caetano e A.A. Bothner, J. Chem. Phys., 41, 3863 (1964).
193. F.A. Kramer e R. West, J. Phys. Chem., 69, 673 (1965).
194. J.A.R. Rodrigues, "Reação de difenil ciclopropanona com 2-Anilopiridinas e Compostos Relacionados", - Tese de Doutorado, Campinas (1975).
195. W.E. Stewart e T.H. Siddal (III), Chem. Rev., 70, 517 (1970).

196. J.R. Dyer, "Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds", Prentice-Hall (1965), cap. 4.
197. S. Castellano, H. Günther e S. Ebersole, J. Phys. Chem., 69, 4166 (1965).
198. S. Castellano e H. Günther, J. Phys. Chem., 71, 2369 (1967).
199. F.A. Hart, J.E. Newbery e D. Shaw, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3585 (1970).