

Instituto de Química

EFEITO DOS HALETOS LANTANÍDICOS SOBRE
O ESPECTRO VIBRACIONAL DA DIACETAMIDA.

Inez Valéria Pagotto

Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

CAMPINAS

1975

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

... é pela lógica que nós provamos,
mas pela intuição é que descobrimos.

- Jules Henry Poincaré.

AGRADEÇO

- ao Prof. Dr. Yoshio Kawano, do Laboratório de Espectroscopia Molecular da U.S.P., pelos espectros Raman;
- ao Sr. William Kalaf pelo excelente trabalho datilográfico;
- aos professores, colegas e amigos do Instituto de Química da UNICAMP, que direta ou indiretamente cooperaram com seu apoio, sugestões e incentivo;
- ao Prof. Dr. Giuseppe Cilento, Diretor do Instituto de Química, e ao Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello, Diretor Associado do Instituto de Química, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho;
- à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelas bolsas de estudo recebidas;
- à FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) pelo auxílio financeiro;

Em especial:

*ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem
pela orientação segura e amiga.*

*Aos meus pais,
ã Vilma e ao Alberto.*

ÍNDICE

	<u>Página</u>
I. INTRODUÇÃO	1
II. OBJETIVOS DO TRABALHO	5
III. PARTE EXPERIMENTAL	5
III.1. Preparação e Identificação do Ligante	5
III.2. Síntese dos Sais LnX_3 Anidros	6
III.3. Síntese dos Complexos	8
III.3.1. Síntese dos Complexos em Solução	8
III.3.2. Síntese dos Complexos em Fase Sólida ..	9
III.3.3. Síntese das Espécies N-deuteradas	13
III.4. Análises Químicas	14
III.5. Descrição dos Métodos Instrumentais	14
III.5.1. Condutância Iônica	14
III.5.2. Espectro de Massa	15
III.5.3. Espectro Vibracional	15
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
IV.1. Preparo dos Complexos em Fase Líquida	15
IV.2. Preparo dos Complexos em Fase Sólida	20
IV.2.1. Medidas de Condutância Iônica	20
IV.2.2. Espectro de Massa	22
IV.2.3. Espectro Vibracional	24
IV.2.3.1. Região de Estiramento N-H ..	31
IV.2.3.2. Banda I	34
IV.2.3.3. Banda II e III	35
IV.2.3.4. N-H fora do Plano	35
V. CONCLUSÕES	64
VI. SUMÁRIO	66
VII. SUMMARY	67
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

TABELAS

	<u>Página</u>
<u>Tabela 1.</u> Análise elementar para o complexo $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{AA}$	8
<u>Tabela 2.</u> Resultado das análises elementares	13
<u>Tabela 3.</u> Valores das frequências observadas no I.V., na região de KBr, para a acetamida (AA) e para o complexo $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{AA}$	19
<u>Tabela 4.</u> Valores das condutâncias equivalentes (Λ_{eq}) das espécies $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ em etanol	21
<u>Tabela 5.</u> Valores dos coeficientes angulares (A) e das condutâncias equivalentes limites (Λ_0) dos complexos $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ em etanol	21
<u>Tabela 6.</u> Condições utilizadas na obtenção dos espectros de massa	24
<u>Tabela 7.</u> Fragmentação do ligante nos complexos	25
<u>Tabela 8.</u> Valores das frequências observadas no I.V. e Raman, na região de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ para as espécies $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$, (onde Ln = Nd e Eu), e suas correspondentes N-deuteradas	37
<u>Tabela 9.</u> Valores das frequências observadas no I.V. e Raman, na região de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ para as espécies $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$, (onde Ln = Gd e Dy), e suas correspondentes N-deuteradas	39
<u>Tabela 10.</u> Valores das frequências observadas no I.V. e Raman, na região de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, para a espécie $\text{HoCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ e das frequências observadas no I.V., na mesma região, para a espécie $\text{YbBr}_3 \cdot \text{DA}$, e para as correspondentes N-deuteradas	41

<u>Tabela 11.</u> Valores das frequências observadas no I.V. e Raman, na região de $4000-200\text{ cm}^{-1}$, para a espécie $\text{YbCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ e das frequências observadas no I.V., na mesma região, para a espécie $\text{DyBr}_3\text{-DA}$, e para as correspondentes N-deuteradas	43
<u>Tabela 12.</u> Valores das frequências observadas no I.V., na região de $4000-200\text{ cm}^{-1}$, para as espécies $\text{LnBr}_3\text{-DA}$, (onde $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$), e suas correspondentes N-deuteradas	45
<u>Tabela 13.</u> Valores das frequências observadas no I.V., na região de $4000-200\text{ cm}^{-1}$, para as espécies $\text{LnI}_3\text{-DA}$, (onde $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$) e $\text{NdI}_3 \cdot 3\text{DA}^{\text{d}}$	47

FIGURAS

	<u>Página</u>
<u>Figura 1.</u> Conformações da Diacetamida	1
<u>Figura 2.</u> Esquema da montagem utilizada na síntese dos ha- letos lantanídicos anidros	7
<u>Figura 3.</u> Esquema da linha de vácuo utilizada na preparação dos complexos	11
<u>Figura 4.</u> Cromatografia em fase gasosa	17
Cromatograma A = destilado da reação $\text{NdCl}_3 + \text{DA}$ $\xrightarrow[\Delta]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	
Cromatograma B = mistura do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ na proporção ~1:1 em volume	
<u>Figura 5.</u> Espectro de RMN H^1 do destilado obtido após o re- fluxo de uma solução etanólica contendo NdCl_3 a- nidro e DA	18
<u>Figura 6.</u> Espectro de massa da Diacetamida	26
<u>Figura 7.</u> Espectro de massa do $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$	27
<u>Figura 8.</u> Espectro de massa do $\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{DA}$	27
<u>Figura 9.</u> Espectro de massa do $\text{GdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$	28
<u>Figura 10.</u> Espectro de massa do $\text{DyCl}_3 \cdot 4\text{DA}$	28
<u>Figura 11.</u> Espectro de massa do $\text{HoCl}_3 \cdot 4\text{DA}$	29
<u>Figura 12.</u> Espectro de massa do $\text{YbCl}_3 \cdot 4\text{DA}$	29
<u>Figura 13.</u> Espectro I.V. do composto $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ e de seu anã- logo N-deuterado, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$	49
<u>Figura 14.</u> Espectro I.V. do composto $\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ e de seu anã- logo N-deuterado, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$	50
<u>Figura 15.</u> Espectro I.V. do composto $\text{GdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ e de seu anã- logo N-deuterado, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$	51

	<u>Página</u>
<u>Figura 16.</u> Espectro I.V. do composto $\text{DyCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ e de seu análogo N-deuterado, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$	52
<u>Figura 17.</u> Espectro I.V. do composto $\text{HoCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ e de seu análogo N-deuterado, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$	53
<u>Figura 18.</u> Espectro I.V. do composto $\text{YbCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ e de seu análogo N-deuterado, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$	54
<u>Figura 19.</u> Espectro I.V. do composto $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{DA}$ e de seu análogo N-deuterado, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$	55
<u>Figura 20.</u> Espectro I.V. da espécie $\text{GdBr}_3\text{-DA}$ e de sua análoga N-deuterada, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$	56
<u>Figura 21.</u> Espectro I.V. da espécie $\text{DyBr}_3\text{-DA}$ e de sua análoga N-deuterada, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$	57
<u>Figura 22.</u> Espectro I.V. da espécie $\text{YbBr}_3\text{-DA}$ e de sua análoga N-deuterada, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$	58
<u>Figura 23.</u> Espectro I.V. do composto $\text{NdI}_3 \cdot 3\text{DA}$ e de seu análogo N-deuterado, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$	59
<u>Figura 24.</u> Espectro I.V. dos compostos $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$, $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{DA}$ e $\text{NdI}_3 \cdot 3\text{DA}$, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$	60
<u>Figura 25.</u> Espectro I.V. dos compostos obtidos da reação de DyCl_3 com DA a diferentes temperaturas, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$	61
<u>Figura 26.</u> Espectro I.V. dos compostos $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$, $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{DA}$, $\text{NdI}_3 \cdot 3\text{DA}$ e de seus análogos N-deuterados, entre $1000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$	62
<u>Figura 27.</u> Correlação das frequências observadas na região do I.V., correspondentes ao $\nu\text{N-H}$ e à banda V, para a DA livre e para os haletos lantanídicos com DA	63

I. INTRODUÇÃO

O estudo de compostos de adição entre sais de elementos lan-tanídicos e amidas, tem despertado interesse nos últimos anos.

Já em 1946 surgiram os primeiros estudos feitos por Ryabchi-cov e Terent'eva^{1,2}, os quais descreveram compostos com ligantes an-tipirina (AP) e piramidona (PD) do tipo $\text{LnX}_3 \cdot 6\text{AP}$ e $\text{LnX}_3 \cdot 3\text{DP}$, onde $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , ClO_4^- , IO_3^- e o íon complexo hexatiocianocromato (III). Logo em seguida apareceram muitos estudos neste campo³⁻⁵, e que se tornaram mais sistemáticos na última década, pelos trabalhos realizados por Moeller e colaboradores^{6,7}.

Tornou-se então bem conhecida a capacidade de coordenação das amidas, sendo descritos na literatura vários complexos envolven-do estes ligantes⁸⁻¹⁷.

Atualmente há grande interesse no estudo das imidas acíclic-cas; estes ligantes contêm o grupo $-\text{CONHCO}-$ e são, portanto, bons agentes complexantes bidentados.

O mais simples é a diacetamida (DA), que pode existir nas formas¹⁸⁻²⁰:

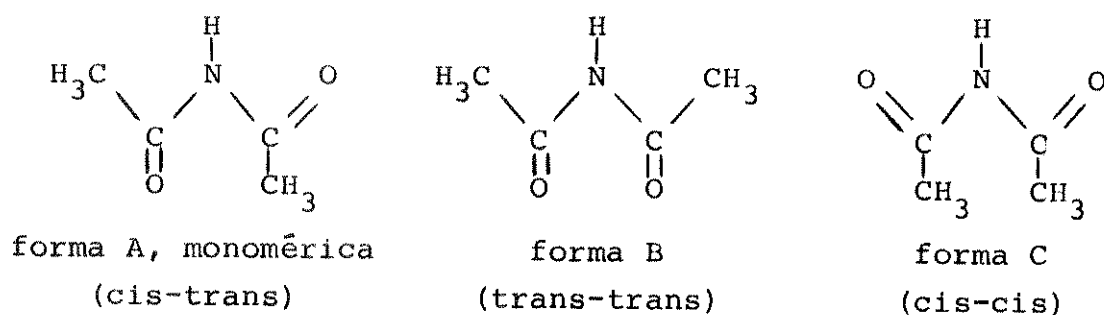


Figura 1. Conformações da Diacetamida.

A forma A, de simetria C_s , é a mais estável; a forma B, de simetria C_{2v} , que pode ser obtida por recristalização em água, é instável e, provavelmente, é a que existe em solução. Prevê-se que

a forma C, cuja existência é teoricamente possível, seja instável¹⁸.

Muitos compostos envolvendo a molécula de DA, neutra ou aniônica, com íons de metais de transição²¹⁻²⁸, alcalinos e alcalinos terrosos^{29,30}, já foram estudados. Em todos estes casos a coordenação do ligante ao metal dá-se através do oxigênio. Isto também foi demonstrado em complexos de biureto com metais lantanídicos³¹, levando-se em conta que o biureto pode-se coordenar tanto pelo oxigênio como pelo nitrogênio³².

Nos complexos envolvendo DA com metais da primeira série de transição, do tipo $[M(DA)_3](ClO_4)_2$, onde $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)$ ou $Zn(II)$ e $[Cu(DA)_2](ClO_4)_2$, é bem clara a coordenação das duas carbonilas com o metal. Tem sido observado que este ligante atua como bidentado com metais do grupo IA e IIA, como por exemplo, $LiCl \cdot 2DA$, $NaBr \cdot 2DA$ e $CaCl_2 \cdot 4DA$ ²⁹.

Estudos de raios-X tem elucidado a estrutura dos complexos $NaBr \cdot 2DA$ e $KI \cdot 2DA$, indicando que estão dispostos em camadas de moléculas e íons. Numa camada há interação do cátion com os quatro átomos de oxigênio de duas moléculas de DA, que ficam aproximadamente no mesmo plano. Os ânions se encontram um pouco fora do plano, rodeados pelas quatro metilas das duas moléculas de DA^{33,34}.

Com metais do grupo IIB, entretanto, a DA pode atuar como monodentado ou bidentado. O ligante pode reagir como monodentado nas formas trans-trans (C_{2v}), cis-trans (C_s) dimérico ou cis-trans monomérico. Alguns compostos como $[Co(DA)_4(H_2O)_2]I_2$, $[Co(DA)_3(H_2O)_2]I_2$ e $[Ni(DA)_3(H_2O)_2]NO_3$, contêm o ligante diacetamida monodentado que parece estar na conformação cis-trans (forma A, monomérica)²⁵. Já o composto $[Co(DA)_4(H_2O)_2]Br_2$ apresenta a DA monodentada, na conformação trans-trans, enquanto que no $HgCl_2 \cdot 2DA$ a DA apresenta-se ainda monodentada, mas na forma A, dimérica²³.

Até o momento não foi isolado nenhum complexo com o ligante

na forma C (fig. 1), o que talvez justifique a instabilidade desta conformação.

A maioria dos estudos envolvendo a DA como ligante, inclusive como ligante aniônico^{26,28,35}, envolve a formação de complexos obtidos a partir de solução.

De um modo geral, no caso de complexos de DA com metais de transição, a preparação envolve adição de DA a uma solução concentrada do sal.

Nos complexos acima citados do tipo $[M(DA)_3](ClO_4)_2$, onde $M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)$ ou $Zn(II)$ e ainda o complexo $[Cu(DA)_2](ClO_4)_2$, todos se apresentam com a DA na sua forma B. As evidências foram obtidas através do espectro no infra-vermelho, o qual mostrou uma apreciável correspondência com o espectro da DA na forma trans-trans²¹.

Já os complexos de DA com sais de metais do grupo IIB, alguns obtidos em solução, com solventes apropriados, mostram a DA estabilizada nos complexos em três conformações diferentes. Alguns deles apresentam a DA na forma B, como $Zn(ClO_4)_2 \cdot 3DA$ e $CdI_2 \cdot 1,5DA$, e um deles, o caso especial dos três isômeros de $CdCl_2 \cdot DA \cdot H_2O$, nas formas trans-trans, cis-trans dimérica e cis-trans monomérica²³. Foi também observado que todos os complexos envolvendo diacetamida na forma dimérica cis-trans são provavelmente poliméricos²³.

Embora já tenham sido feitos muitos estudos da DA como grupo ligante, sabe-se relativamente pouco da sua coordenação com os elementos lantanídicos. Recentemente foram estudados os complexos de DA e de outros ligantes semelhantes, como dibutiramida e dipropionamida, com percloratos lantanídicos³⁶⁻³⁸. Todos estes complexos foram preparados invariavelmente a partir de solução de perclorato do metal, e em todos eles observou-se³⁶⁻³⁸ que o ligante se coordena ao metal, na forma B, com ambas as carbonilas.

Em estudos na região do infra-vermelho, feitos com haletos de metais alcalinos e DA, foram notadas anomalias espectrais quando eram usadas técnicas de pastilhas ou de emulsão com a mistura destes compostos²⁰. Foi também observado que moléculas contendo o grupo -CONHCO-, como succinimida³⁹, ácido cianúrico⁴⁰ e ácido barbitúrico⁴¹, sofrem variações espectrais dependendo do método de preparação das amostras.

Em vista destes fatos parece que a causa da variação espectral não está na técnica de pastilha em si, mas sim, no haleto usado.

Estes efeitos foram interpretados em termos da inversão do grupo -CONHCO- da conformação cis-trans para a trans-trans, por interações íon-dipolo entre o cátion do metal alcalino e a carbonila da DA, e entre o ânion e o grupo N-H da mesma²⁰.

Estudos dos efeitos de haletos alcalinos sobre a molécula de DA mostram que os ânions maiores, e os cátions menores, são favoráveis à variação espectral²⁰.

Em vista das observações acima, foram isoladas algumas dessas espécies complexas de sais de haletos alcalinos e alcalinos terrosos com DA²⁹.

A maioria das reações foram feitas em fase sólida, obtidas pela trituração do sal anidro do metal com uma quantidade estequiométrica de DA. Certas reações foram feitas usando-se DA fundida²⁹. Alguns exemplos de complexos conseguidos por interação sólido-sólido são: $\text{LiCl} \cdot 2\text{DA}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{DA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{DA}$ e $\text{BaBr}_2 \cdot 4\text{DA}$ ²⁹.

Muitos destes complexos assim preparados puderam ser isolados por reações em solução, como por exemplo: $\text{LiCl} \cdot 2\text{DA}$, $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{DA}$, $\text{KI} \cdot 2\text{DA}$ e $\text{NaBr} \cdot 2\text{DA}$ ²⁹.

Os adutos isolados por ambas as técnicas eram idênticos, como mostram os estudos com raios-X e com espectros infra-vermelho²⁹.

II. OBJETIVOS DO TRABALHO

Já se conhecem os efeitos causados pelos haletos alcalinos²⁰ e alcalinos terrosos²⁹ sobre o grupo imida, particularmente sobre a DA, e, também, os efeitos resultantes da complexação deste ligante, e de outras imidas semelhantes, com percloratos lantanídicos³⁶⁻³⁸.

No caso das interações com os metais alcalinos²⁰ e alcalinos terrosos²⁹, a DA pode ser encontrada nas formas B ou A, dependendo de sofrer ou não inversão de conformação. Como já foi mencionado, a inversão do grupo imida, da conformação cis-trans para a trans-trans, tem sido interpretada como interação íon-dipolo entre o cátion do metal alcalino ou alcalino terroso e a carbonila da DA, e entre o ânion e o grupo N-H da DA²⁰.

A maioria das espécies complexas de haletos alcalinos e alcalinos terrosos com DA, foi isolada a partir da reação em fase sólida, sendo que algumas espécies puderam ser preparadas por reação em solução. Dados espectrais de I.V. e raios-X mostraram que as espécies isoladas por ambas as técnicas eram idênticas²⁹.

É nossa intenção no presente trabalho, levando-se em conta as informações obtidas nesses estudos anteriores, estudar a interação dos haletos lantanídicos com a molécula de diacetamida em solução. Além disso será estudada também esta mesma interação em fase sólida.

A observação do espectro vibracional da DA será de grande importância no estudo da interação do grupo imida, tanto em relação aos haletos como aos cátions lantanídicos entre si.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Preparação e Identificação do ligante

A diacetamida foi preparada segundo o método descrito

por Polya e Tardrew⁴², com algumas modificações.

Partimos da acetamida, dissolvida em clorofórmio seco, e, em seguida, transformada em cloridrato de acetamida, através de borbulhamento de HCl gasoso (provindo de um reator). O cloridrato foi separado por filtração em placa porosa e seco a vácuo. Em seguida o produto foi submetido a um refluxo com anidrido acético. Por aquecimento, à temperatura de 223°C, destilou-se a diacetamida, que foi posteriormente recristalizada em éter seco, a frio.

O ligante foi identificado pelo Ponto de Fusão e pelos espectros de Ressonância Magnética Nuclear e de Massa (P.F. = 79°C; deslocamento químico (δ em ppm): 2,30 (singlete) para o $-\text{COCH}_3$ e 9,88 (larga) para o N-H; espectro de massa, conforme figura 6).

Os dados observados concordam com os da literatura⁴³⁻⁴⁵.

III.2. Síntese dos sais LnX_3 anidros

Os haletos lantanídicos anidros foram preparados por aquecimento de uma mistura do haleto hidratado e o correspondente haleto de amônio, sob vácuo, conforme descrito por Taylor e Carter⁴⁶.

Os sais anidros não podem ser preparados por aquecimento dos sais hidratados, pois a hidrólise torna-se considerável a alta temperatura (maior que 200°C), necessária para remover a última molécula de água. O produto de hidrólise é um oxihaleto insolúvel (LnOX). A presença de um excesso do haleto de amônio protege o sal lantanídico da hidrólise durante o processo de aquecimento⁴⁶.

Foram obtidos os sais LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$), LnBr_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) e LnI_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$), partindo-se do óxido lantanídico, o qual foi tratado, respectivamente, com HCl 6N, HBr e HI azeotrópicos, à quente, até a dissolução completa do óxido. Nos casos onde permaneceram resíduos insolúveis foi necessária uma filtração. Adicionou-se então o correspondente haleto

de amônio, numa razão molar de $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{NH}_4\text{X} = 1/12$, e a mistura foi aquecida a 200°C , até a secura completa.

O produto foi transferido à ampola C1 (figura 2), que foi em seguida colocada em um forno de aquecimento regulável; a temperatura foi aumentada gradativamente até 200°C , permanecendo neste valor 1,5 horas sob vácuo ($\sim 10^{-3}$ mmHg). Nesta fase a água é eliminada. Aumentando-se então a temperatura até 430°C , e permanecendo assim por 8 horas, ainda sob vácuo, o NH_4X sublima e é eliminado.

Interrompeu-se a preparação neste ponto, injetando-se N_2 seco no sistema, e selando-se imediatamente a ampola.

Os haletos lantanídicos assim obtidos foram usados posteriormente na síntese dos complexos, sem análise prévia, desde que nesta preparação chega-se a produtos suficientemente puros⁴⁶.

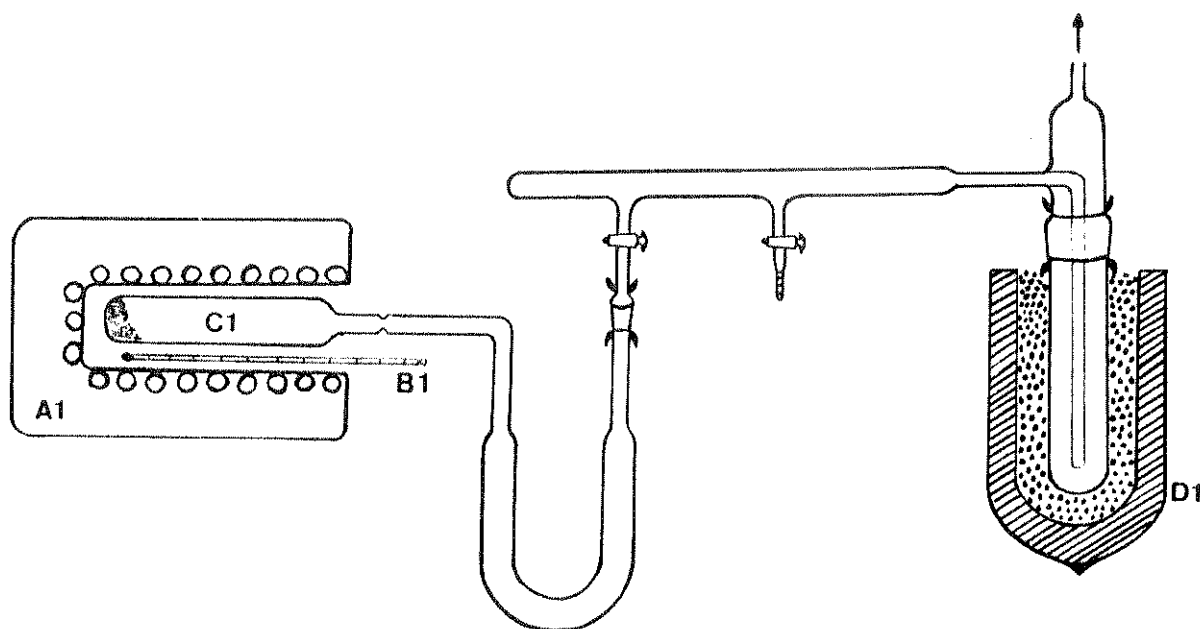


Figura 2. Esquema da montagem utilizada na síntese dos haletos lantanídicos.

- A1 - Forno com temperatura regulável;
- B1 - Termômetro; C1 - Ampola de reação;
- D1 - Frasco de Dewar com nitrogênio líquido.

III.3. Síntese dos Complexos

III.3.1. Síntese dos Complexos em Solução

Nossas primeiras tentativas de obtenção das espécies complexas dos haletos lantanídicos com DA foram feitas com solução alcoólica 0,1 M de NdCl_3 hidratado. O etanol foi destilado por aquecimento e com agitação magnética. Em seguida adicionou-se, aos poucos, aproximadamente 200 ml de EtOH super seco, e com destilação contínua, com a finalidade de arrastar toda a água ainda em solução.

Na solução concentrada final adicionou-se $2 \cdot 10^{-3}$ moles de DA em etanol (~20 ml); em seguida, mantendo-se a temperatura aproximadamente a 38°C , adicionou-se cerca de 20 ml de éter dietílico seco, e refluxou-se durante 4 horas.

Obteve-se um produto sólido, que foi separado por filtração, em atmosfera inerte, e lavado com éter dietílico seco. Constatou-se que o produto era bastante higroscópico.

O complexo obtido foi caracterizado por análise elementar, conforme a tabela 1 e, por espectro infra-vermelho. Chegou-se à conclusão de que o ligante do complexo isolado foi a acetamida, ao invés de diacetamida.

Tabela 1. Análise Elementar para o complexo $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{AA}$

Nd		Cl		N	
%Teór.	%Exp.	%Teór.	%Exp.	%Teór.	%Exp.
29,62	29,28	21,84	21,97	11,50	11,05

Foram feitas novas tentativas de preparação do

complexo em solução, partindo-se de solução alcoólica de NdCl_3 anidro, e em condições absolutamente anidras, utilizando-se sempre o mesmo procedimento, mas diferentes tempos de refluxo, volumes de solvente e temperaturas variadas.

Ainda assim, ou chegou-se a um complexo com acetamida, conforme indicado acima, ou simplesmente obteve-se um "óleo", a partir do qual não foi possível chegar-se a uma cristalização.

Numa tentativa de elucidar a quebra da molécula de DA, foi feita uma nova preparação, em condições absolutamente anidras, partindo-se de uma solução de NdCl_3 anidro em etanol super seco, a qual foi refluxada por 15 minutos.

Em seguida, adicionou-se solução de DA em etanol super seco, numa proporção molar de 4:1 (DA: NdCl_3). Após refluxo de duas horas, fez-se uma breve destilação, recolhendo-se o destilado diretamente num tubo de ressonância, e obtendo-se logo a seguir o espectro de RMN H^1 .

Foi feita também uma verificação da presença do acetato de etila, produzido pela etanólise da molécula de DA, através de um estudo qualitativo por técnica de cromatografia de gás, empregando-se um aparelho Varian Aerograph Modelo 920. A coluna empregada foi de SE/30 3% adsorvida em Varaport, de 1/4 de polegada por 5 pés, na qual foram injetadas, separadamente, uma solução referência e a solução problema.

III.3.2. Síntese dos Complexos em Fase Sólida

Em todas as preparações partiu-se dos sais LnCl_3 anidros, obtidos como descrito no item III.2.

Nestas preparações todas as operações foram executadas em atmosfera inerte.

Inicialmente o LnCl_3 foi dissolvido em etanol super seco e filtrado em placa porosa, para remover os possíveis resíduos de LnOCl insolúveis em etanol.

A solução resultante foi transferida ao tubo E2, o qual foi conectado à linha de vácuo (figura 3) para que o etanol fosse removido completamente, por evaporação a pressão reduzida ($\sim 10^{-3}$ mmHg). Nesta etapa foi necessário triturar várias vezes o produto para facilitar a saída do solvente, até se obter um pó fino e sem traço algum do álcool.

Em seguida, conservando-se o sal anidro neste mesmo sistema, adicionou-se DA numa razão molar maior que 4:1 (DA: LnCl_3). Após a mistura ser convenientemente triturada, para permitir uma melhor interação entre os sólidos, ela foi levada novamente à linha de vácuo, e conservando-a em atmosfera inerte (N_2 seco), foi submetida a um aquecimento a 80°C , por 1 hora. Nesta fase a DA fundiu-se, permitindo que a mistura se tornasse mais homogênea. Em seguida, mantendo-se a temperatura a 60°C , sublimou-se o excesso do ligante a vácuo ($\sim 10^{-3}$ mmHg).

Nesta última etapa foi necessário várias triturações para que a mistura permanecesse homogênea, facilitando com isto, a eliminação do excesso do ligante.

O tempo de preparação dos complexos foi muito variado, pois houve grande influência da homogeneidade da mistura.

Seguindo-se este procedimento, conseguiu-se obter complexos do tipo $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$, (onde $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ e Yb).

Todos os complexos obtidos foram altamente higroscópicos, exigindo que as manipulações fossem sempre em atmosfera inerte.

Devido à insolubilidade dos complexos nos sol-

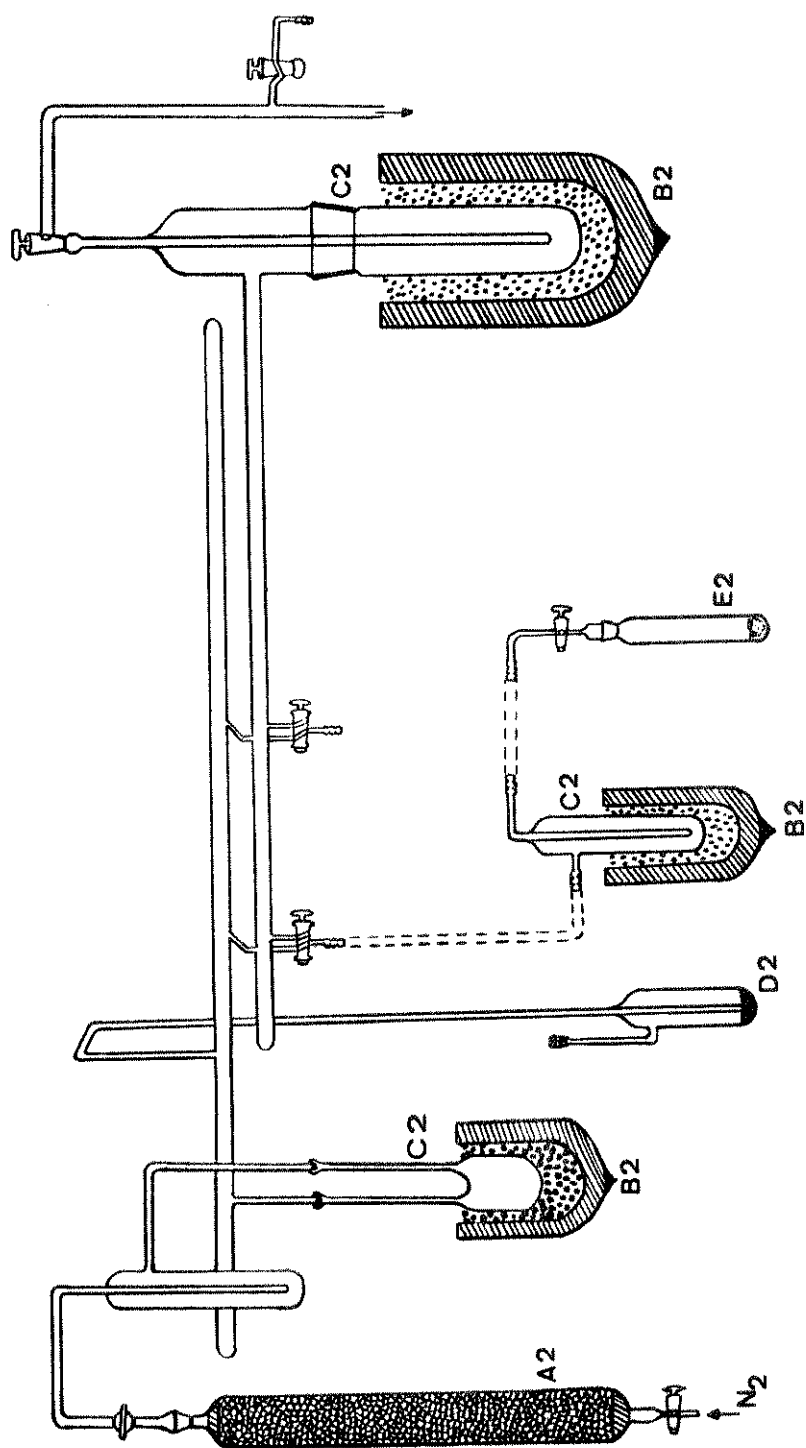


Figura 3. Esquema da linha de vácuo utilizada na preparação dos complexos

A2 - Coluna secante com Sílica Gel;

B2 - Frascos de Dewar com nitrogênio líquido;

C2 - Traps; D2 - Manômetro; E2 - Frasco reator.

ventes usuais, não foi feita nenhuma tentativa de cristalização.

A caracterização dos complexos foi feita mediante análise elementar (metal, halogênio e nitrogênio, conforme tabela 2), medidas de condutância iônica, espectros de massa, infra-vermelho e Raman.

Como o espectro vibracional de tais espécies apresentou características interessantes, particularmente em relação ao dimorfismo da DA e à influência do halogênio sobre o estiramento N-H do grupo imida, sintetizamos algumas espécies complexas de brometos e iodetos lantanídicos com DA, seguindo o mesmo procedimento usado para o caso dos cloretos. Deste modo, isolamos espécies do tipo: $\text{LnX}_3 \cdot n\text{DA}$, (onde $\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Dy, Yb}$; $\text{X} = \text{Br}^-$ e $\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Yb}$ e $\text{X} = \text{I}^-$).

Foram obtidos os espectros infra-vermelho para todas as espécies acima citadas, sendo que, através de análise elementar (metal, halogênio e nitrogênio, tabela 2) foram caracterizados os complexos $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{DA}$ e $\text{NdI}_3 \cdot 3\text{DA}$. Para as demais espécies não foi obtida análise elementar, já que nosso maior interesse relacionava-se com os espectros vibracionais.

Após a obtenção de todos os complexos acima citados, achamos conveniente estudar o respectivo comportamento da espécie em função da temperatura.

Para esse estudo utilizamos o composto $\text{DyCl}_3 \cdot 4\text{DA}$, preparado de modo idêntico ao já descrito neste item. A temperatura foi aumentada gradativamente, e notamos que em determinadas faixas de temperatura havia sublimação do ligante. Após a estabilização da espécie, em cada faixa, foram feitas dosagens do metal e obtido o espectro infra-vermelho.

A temperatura foi elevada até a faixa de 130-150°C, quando não houve mais indício de sublimação, havendo contudo

Tabela 2. Resultado das análises elementares

Composto	Metal		Halogênio		Nitrogênio	
	%Teór.	%Exp.	%Teór.	%Exp.	%Teór.	%Exp.
NdCl ₃ .4DA	22,02	22,77	16,24	16,94	8,55	8,47
EuCl ₃ .4DA	22,94	23,32	16,05	16,07	8,45	8,22
GdCl ₃ .4DA	23,54	23,33	15,92	16,05	8,38	8,35
DyCl ₃ .4DA	24,13	24,12	15,80	16,01	8,32	8,14
HoCl ₃ .4DA	24,41	24,66	15,74	15,58	8,29	7,95
YbCl ₃ .4DA	25,30	25,50	15,55	15,46	8,19	8,20
NdBr ₃ .4DA	18,30	18,45	30,41	30,30	7,10	6,81
NdI ₃ .3DA	17,42	17,09	45,97	45,22	5,07	5,23

evidência, pelo espectro infra-vermelho, de decomposição, conforme discutiremos mais adiante (item IV.2.3.1.).

III.3.3. Síntese das Espécies N-deuteradas

Os complexos N-deuterados foram sintetizados em fase sólida, em linha de vácuo, de modo idêntico à síntese dos análogos normais.

Preparamos a DA N-deuterada por reação de troca com óxido de deutério, seguida da evaporação do solvente e secagem a vácuo ($\sim 10^{-3}$ mmHg).

A diacetamida N-deuterada foi misturada ao haleto lantanídico anidro, e as preparações dos complexos seguiram o mesmo procedimento que para os análogos não deuterados.

Os complexos N-deuterados foram caracterizados apenas por espectro infra-vermelho.

III.4. Análises Químicas

A análise do metal foi feita mediante a titulação de uma solução aquosa de massa conhecida do complexo, com solução padrão de EDTA⁴⁷. O indicador usado foi xilenol orange, num meio tamponado em pH 4,5.

Nitrogênio contido nos complexos foi dosado pelo método de Kjeldahl, segundo sugestões contidas na literatura⁴⁸.

Cloreto (ou brometo) contido nos complexos foi dosado por titulação potenciométrica com solução padrão de AgNO_3 , utilizando-se um eletrodo sensível a íons prata, marca Metrohm, e um Potenciômetro Metrohm Compensator E 388.

Iodeto não foi determinado potenciometricamente, pois era facilmente oxidado em solução aquosa, desprendendo iôdo e dificultando, portanto, sua dosagem, tendo sido determinado por oxidação com nitrito⁴⁹.

III.5. Descrição dos Métodos Instrumentais

III.5.1. Condutância Iônica

Os dados de condutância para as espécies complexas foram obtidos em etanol super seco a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, usando uma Ponte Konduktoskop Metrohm E 365 B, com uma cela Metrohm, $c = 0,713 \text{ cm}^{-1}$.

Foram feitas medidas de condutância dos complexos, em soluções a diferentes concentrações (de $2,5 \cdot 10^{-4}$ a $15,0 \cdot 10^{-4}$ molar), sendo todas as manipulações efetuadas em atmosfera inerte. Por extrapolação de uma reta Λ_{eq} vs $\sqrt{C_{\text{eq}}}$ obtida por cálculo dos mínimos quadrados, determinou-se a condutância equivalente limite, à diluição infinita (Λ_0).

III.5.2. Espectro de Massa

Todos os espectros de massa foram obtidos num espectrômetro Finnigan 1015 S/L de deflexão quadrupolar. Em todos os casos o sistema de injeção da amostra foi o "Solid Probe", com cuidados adicionais de se trabalhar em atmosfera inerte.

III.5.3. Espectro Vibracional

Os espectros infra-vermelho para os complexos e para a diacetamida foram obtidos entre $4000-200\text{ cm}^{-1}$, usando-se um aparelho Perkin-Elmer modelo 180. Foi usada a técnica de emulsão. Entre $4000-200\text{ cm}^{-1}$ foram usadas janelas de CsI, sendo que emulsão de fluorolube foi utilizada na região de $4000-1300\text{ cm}^{-1}$, e de nujol entre $1300-200\text{ cm}^{-1}$.

Os espectros Raman, para os complexos do tipo $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$, foram obtidos num espectrômetro Raman-Laser Jarrel Ash. Em alguns casos utilizou-se como fonte de excitação a linha de 4880 Å , e em outros, a linha de 5145 Å do laser íon argônio.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Preparo dos Complexos em Fase Líquida

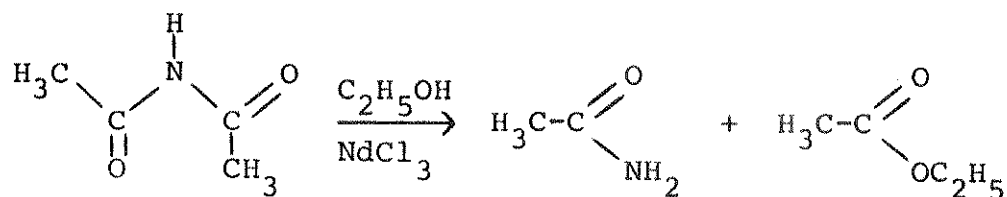
Nossas primeiras tentativas de obtenção dos complexos de haletos lantanídicos com diacetamida foram feitas a partir do cloreto de neodímio hidratado, em solução etanólica, e obtivemos o complexo $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{AA}$. O mesmo complexo, no entanto, pode ser obtido partindo-se do NdCl_3 anidro, e em condições absolutamente anidras, como já foi descrito no item III.3.1.

Observamos na solução a presença de acetato de etila, ausente inicialmente, e que provavelmente foi produzido pela etanóli-

se da molécula de DA.

Isto nos levou a sugerir a ocorrência de um ataque nucleofílico da hidroxila do álcool à carbonila da DA, possivelmente catalizada pelo cloreto lantanídico. A sugestão de catálise é baseada no fato de que a molécula da imida quando refluxada em solução etanólica, nas mesmas condições, e na ausência do haleto lantanídico, não sofre hidrólise. Na realidade, o cloreto lantanídico funciona como um ácido de Lewis, que interagindo com o oxigênio da carbonila e tornando o carbono carbonílico mais positivo, facilita, assim, o ataque da hidroxila do etanol.

Deste modo, partindo-se da DA, obtivemos como produtos a acetamida e o acetato de etila:



A presença do AcEt, foi por nós constatada pela RMN ^1H , através do pico característico do $-\text{CH}_3$ do acetato de etila, a $\delta = 2,0$ (singlete), conforme figura 5. O aparecimento de um segundo pico no cromatograma A (figura 4), cujo tempo de retenção $t_r(\text{A}) = t_r(\text{B})$ corrobora a formação de acetato de etila na reação acima.

Quanto à acetamida obtida, ela é estável nestas condições, formando o composto $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{AA}$, sendo este resultado confirmado pela análise elementar de Nd, Cl, N e também pelo espectro infra-vermelho, conforme pode ser observado na tabela 3.

Pode-se ver que na região de frequência de estiramento N-H, entre 3400 e 3100 cm^{-1} , observa-se uma banda alargada, onde podem ser distinguidos quatro picos em 3400 , 3320 , 3270 e 3220 cm^{-1} , como resultado da cisão da molécula da imida.

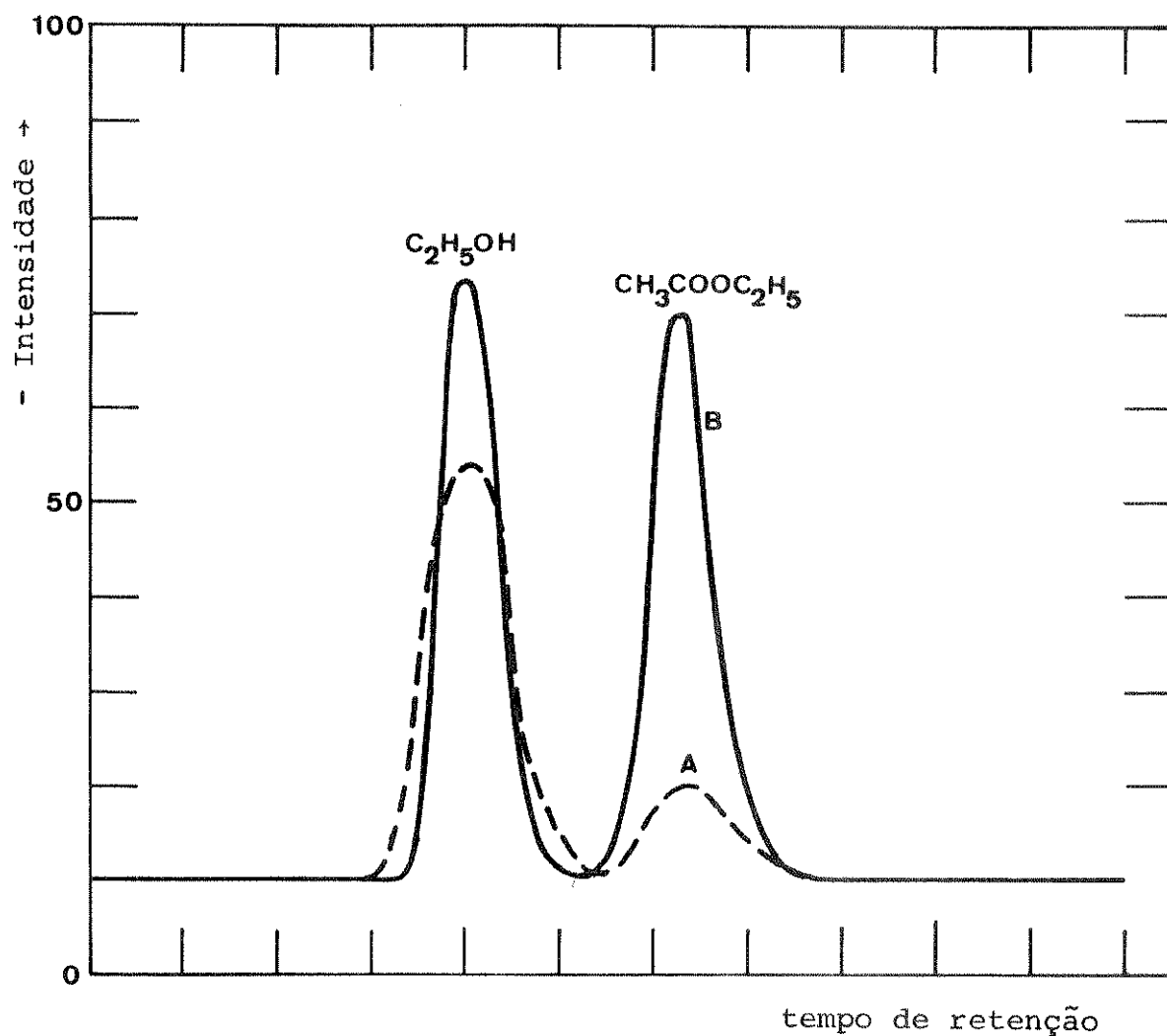


Figura 4. Cromatografia em fase gasosa de

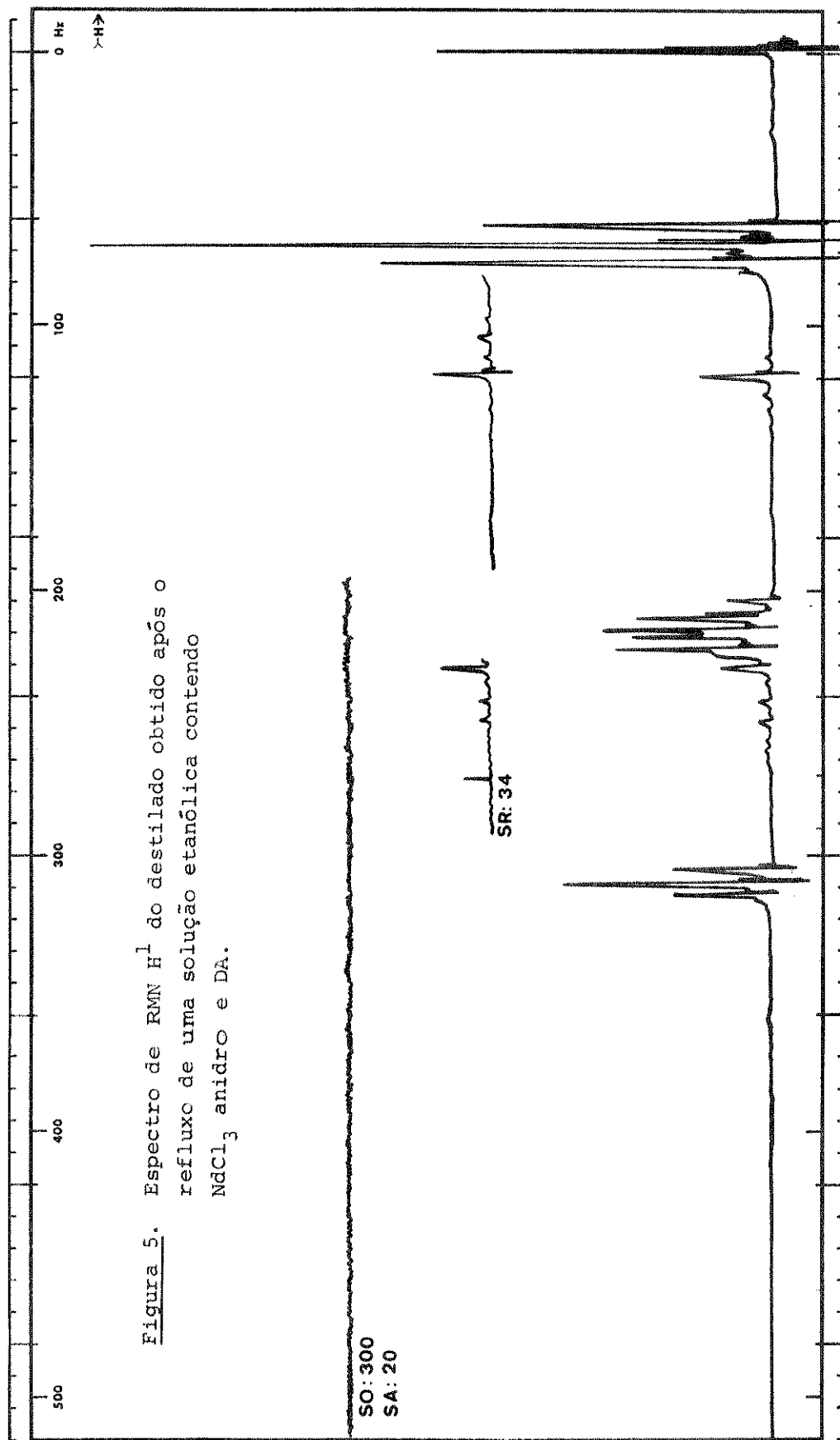
A = destilado da reação $\text{NdCl}_3 + \text{DA} \xrightarrow[\Delta]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$
 B = mistura do $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ na proporção
 ~1:1 em volume

Outra banda intensa, a 1670 cm^{-1} , característica das amidas (amida I), aparece a uma frequência menor que nas imidas (1730 cm^{-1}) devido à maior delocalização dos elétrons π nas amidas⁵⁰.

Outras bandas características de amidas, como por exemplo a amida II (1590 cm^{-1}), acham-se também listadas na tabela 3.

Estes fatos sugerem, de maneira expressiva, a dificuldade

Figura 5. Espectro de RMN H^1 do destilado obtido após o refluxo de uma solução etanólica contendo $NdCl_3$ anidro e DA.



SO: 300
SA: 20

REMARKS: C/ TMS

SWEEP OFFSET (Hz): 0-300
SPECTRUM AMPLITUDE: 0.8
INTEGRAL AMPLITUDE:
SPINNING RATE (RPS): 44

MANUAL
SWEEP TIME (SEC): 60
SWEEP WIDTH (Hz): 25, 50, 100, 250
FILTER: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8

AUTO
SAMPLE: (250)
(500)
(2)
(.05)

RF POWER LEVEL: 0.05



60 MHz NMR
SPECTRUM NO.

OPERATOR: JAR

DATE: 2/03/73

Tabela 3. Valores das frequências observadas no I.V.,
na região de KBr, para a acetamida (AA) e
para o complexo $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{AA}$.

AA	$\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{AA}$	Atribuição (51, 52, 53)
3370 sh	3400 s,b	região do νNH_2
	3320 sh	
	3270 sh	
3195 m	3220 sh	
	2925 vw	$\nu\text{s CH}_3$
1687 sh		$\nu\text{ C=O}$
1659 vs	1670 vs	$\nu\text{ C=O} + \text{bending NH}_2$
1626 vs	1590 s	Amida II
1458	1470 w	$\delta\text{as. CH}_3$ (a' e a'')
1400 s	1400 m	$\nu\text{ CN}$
1358 sh		$\delta\text{s CH}_3$
1152 m	1128 m	$\rho\text{ NH}_2$
1045	1045 vw	$\rho\text{ CH}_3$ a''
1003 sh	1015 vw	$\rho\text{ CH}_3$ a'
870 w	880 m	$\nu\text{CC}'$
810		τNH_2
700 sh		wag. NH_2
582 w	580 m	$\delta\text{ C=O}$ (a' e a'')
	555 m	
463 sh	470 m	$\delta\text{ CC}'$

no preparo de complexos de cloretos lantanídicos com diacetamida em solução: não é viável em meio alcoólico devido à quebra da molécula do ligante, e também não é possível seu preparo em outro solvente devido à limitação imposta pela insolubilidade dos cloretos lantanídicos.

IV.2. Preparo dos Complexos em Fase Sólida

IV.2.1. Medidas de Condutância Iônica

Dados de condutância para complexos em etanol são bastante esparsos. Em adição aos problemas de se trabalhar com etanol super seco, solvente altamente higroscópico, há os problemas de solvólise⁵⁴ e também os de valores de condutâncias molares bastante baixos⁵⁵.

Estudos feitos com cloreto de neodímio em etanol indicam o comportamento de um eletrólito fraco⁵⁶. Isto reflete, sem dúvida, extensa formação de par iônico como resultado do valor da constante dielétrica não ser suficientemente alto para promover completa separação dos íons.

Considerando-se o valor de $70,57 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$, como o valor limite da condutância molar para o cloreto de lantânio em etanol⁵⁴, pode ser desprezada a possibilidade de completa ionização: $\text{LaCl}_3 \rightarrow \text{La}^{3+} + 3\text{Cl}^-$, pois somente os íons Cl^- contribuiriam com 72,9 (se for aceito o valor de Barak e Hartley⁵⁷ de 24,3 para a condutância equivalente limite do íon cloreto).

As medidas de condutâncias molares das espécies $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ foram executadas utilizando-se soluções aproximadamente milimolares do composto em etanol super seco.

Os valores obtidos, que se encontram nas tabelas 4 e 5, indicam que os complexos são eletrólitos fracos neste sol-

Tabela 4. Valores das condutâncias equivalentes (Λ_{eq}) das espécies $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ em etanol^(*).

$\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$		$\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{DA}$		$\text{GdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$		$\text{DyCl}_3 \cdot 4\text{DA}$		$\text{HoCl}_3 \cdot 4\text{DA}$		$\text{YbCl}_3 \cdot 4\text{DA}$	
$\text{N} \times 10^4$	Λ_{eq}	$\text{N} \times 10^4$	Λ_{eq}	$\text{N} \times 10^4$	Λ_{eq}	$\text{N} \times 10^4$	Λ_{eq}	$\text{N} \times 10^4$	Λ_{eq}	$\text{N} \times 10^4$	Λ_{eq}
1,03	15,8	0,977	15,7	0,734	14,2	0,793	14,7	0,692	10,5	1,01	16,2
1,49	14,1	1,61	13,8	1,93	13,4	1,20	13,1	1,69	10,0	1,63	14,2
2,52	12,6	2,29	13,0	2,35	13,2	2,49	11,4	2,19	10,1	2,30	13,1
3,70	12,0	2,97	12,1	3,14	12,5	3,25	11,0	3,74	9,64	3,68	11,8
5,81	10,7	5,41	11,0	4,88	11,3	5,07	10,2	5,60	9,25	5,07	11,3

(*) N = Normalidade

$$\Lambda_{eq} = \text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$$

Tabela 5. Valores dos coeficientes angulares (A)^(**) e das condutâncias equivalentes limites (Λ_0) dos complexos $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ em etanol.

Complexo	A	Λ_0 ($\text{ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ eq}^{-1}$)
$\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$	3,40	18,6
$\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{DA}$	3,37	18,4
$\text{GdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$	2,17	16,3
$\text{DyCl}_3 \cdot 4\text{DA}$	3,23	17,0
$\text{HoCl}_3 \cdot 4\text{DA}$	0,795	11,1
$\text{YbCl}_3 \cdot 4\text{DA}$	3,79	19,3

(**) $A = \frac{\Lambda_0 - \Lambda_{eq}}{\sqrt{c}}$, onde c = concentração equivalente

vente.

Os dados obtidos para os complexos de cloretos lantanídicos com diacetamida não permitem, portanto, uma conclusão segura a respeito do número de coordenação dos íons lantanídicos tripositivos nestes complexos.

IV.2.2. Espectro de Massa

O instrumento com o qual obtivemos o espectro de massa é de baixa resolução, e as condições de trabalho variaram muito pouco, conforme indica a tabela 6.

Os picos mais importantes para a diacetamida concordam com os valores da literatura, embora não se possa fazer uma comparação rigorosa dos espectros, pois os dados espectrais para este ligante foram obtidos em aparelho de alta resolução.

Os complexos $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$, (onde $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{e Yb}$), mostram espectros de massa bastante semelhantes, conforme podem ser vistos na tabela 7 e figuras de 6 a 12. O pico do íon molecular não foi observado em nenhum caso, embora tenha sido registrado um pico de pequena intensidade, em m/e 101, correspondente ao íon molecular do ligante, do mesmo modo como foram registrados picos correspondentes às fragmentações mais significativas para a diacetamida, concordantes com a literatura⁴³.

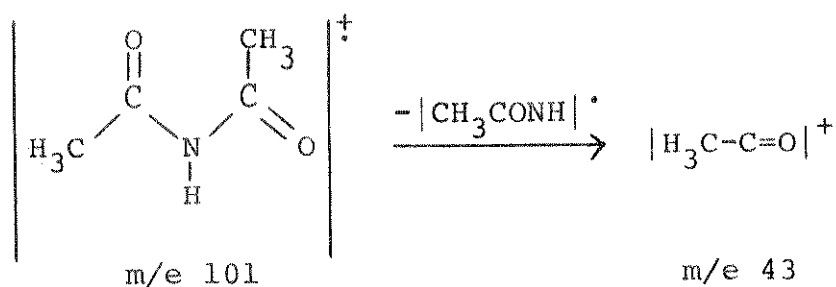
É de se esperar que a interação metal-ligante seja fraca e, sendo assim, é razoável que com a variação do cátion não apareçam modificações apreciáveis nos espectros.

É regra geral que nos espectros de massa das imidas, quando as fragmentações simples não são favorecidas, sejam observados rearranjos no esqueleto iônico.

A diacetamida, mesmo estando complexada em forma diferente da cis-trans, através de fraca interação com o metal,

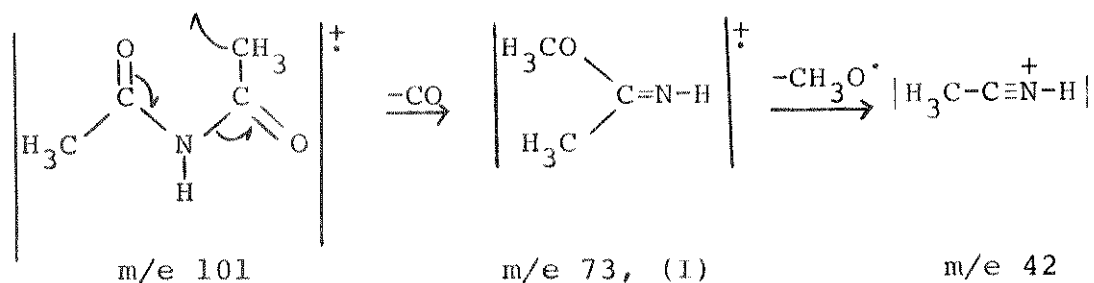
passa para esta forma, que é a mais estável na fase gasosa, sem qualquer evidência de interação M-O. Tomando-se como base esta forma, torna-se clara a fragmentação desta molécula, conforme é proposto na literatura⁴³.

Para todos os nossos complexos o pico base do espectro ocorre em m/e 43, assim como é observado em muitas imidas. Este pico corresponde a uma fragmentação simples, bastante favorecida para estes tipos de compostos, e pode ser justificada por:



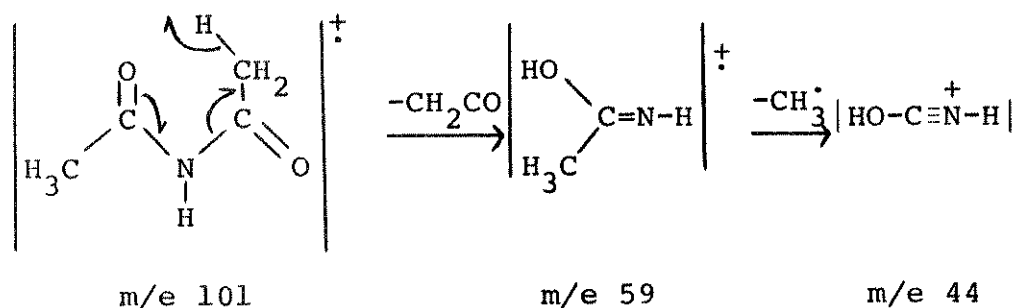
Podem ser propostos mais dois caminhos de fragmentação, que justificam os principais picos encontrados para os complexos⁴³.

No primeiro deles, através de um rearranjo do esqueleto iônico, podem ser justificados os picos em m/e 73 e 42, como segue:



A perda de $\text{MeO}^\bullet$ nas espécies M^+-CO , (no caso espécie I), ao contrário do que ocorre com as imidas N-substituídas, não é substanciada por um pico metaestável.

O outro caminho de fragmentação justifica os picos de m/e 59 e 44 encontrados para as espécies complexas:



Comparando-se os espectros obtidos para os nossos compostos, vemos que as intensidades relativas dos picos sofreram algumas variações. Entretanto, como o uso de aparelho de deflexão quadrupolar pode apresentar picos de intensidades relativas errôneas e não reprodutíveis, não pudemos tirar outras conclusões adicionais destes espectros.

Tabela 6. Condições utilizadas na obtenção dos Espectros de Massa.

Composto	Temp. da amostra (°C)	Temp. da fonte (°C)	Pressão (Torr.)	Corrente (uA)	Sensib. A/V
NdCl ₃ .4DA	35	130	1,6 x 10 ⁻⁶	50	10 ⁻⁵
EuCl ₃ .4DA	35	130	1,6 x 10 ⁻⁶	50	10 ⁻⁶
GdCl ₃ .4DA	35	130	2,3 x 10 ⁻⁶	50	10 ⁻⁵
DyCl ₃ .4DA	150	160	6,0 x 10 ⁻⁶	15	10 ⁻⁶
HoCl ₃ .4DA	90	160	3,4 x 10 ⁻⁶	60	10 ⁻⁶
YbCl ₃ .4DA	15	125	5,0 x 10 ⁻⁷	60	10 ⁻⁶

Energia dos eletrons 20eV

Energia iônica -2,4KeV

IV.2.3. Espectro Vibracional

Evidências do modo de ligação da diacetamida aos vários íons metálicos podem ser fornecidas pela espectroscopia vi-

Tabela 7. Fragmentação do ligante nos complexos

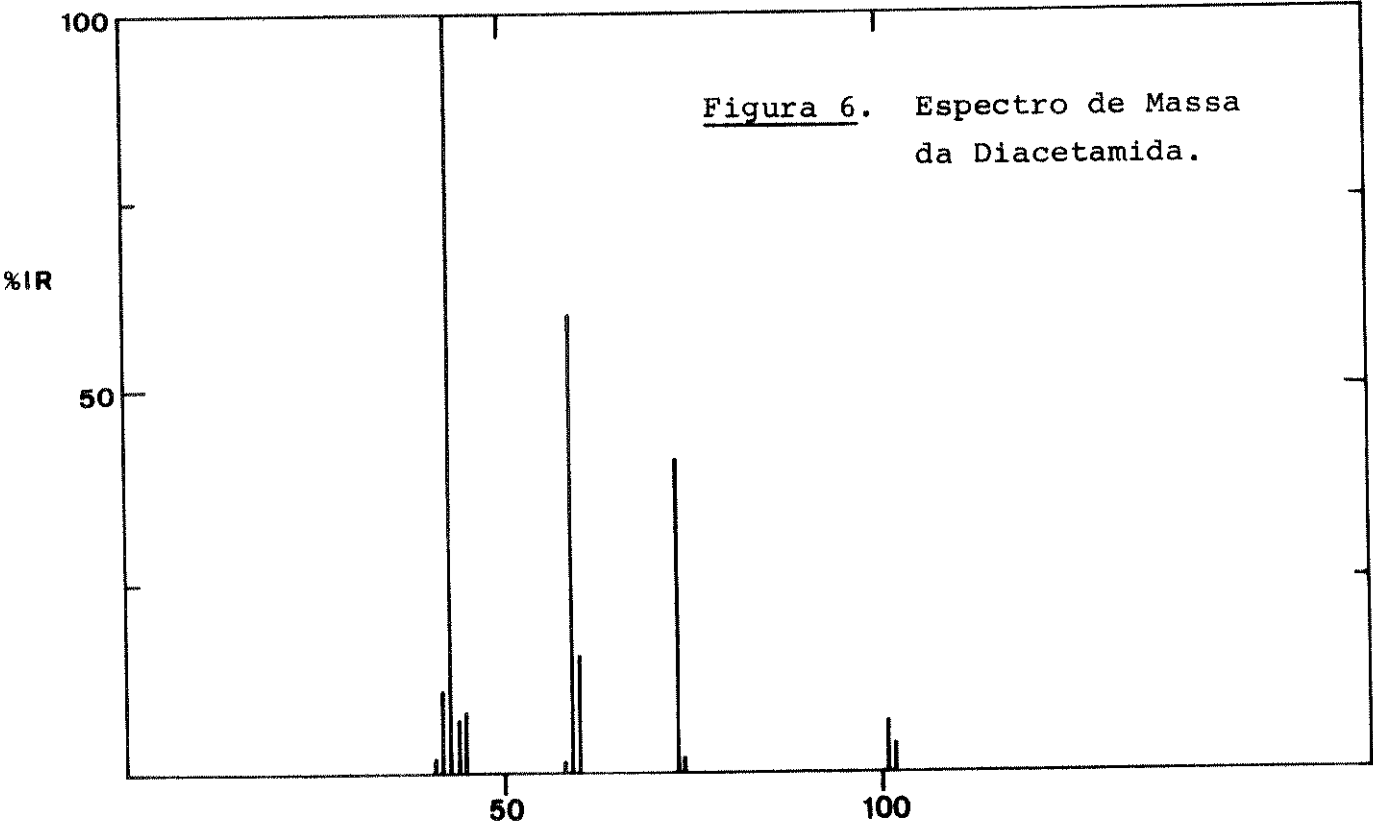
Complexo	m/e	Abundância Relativa (%)	Atribuição ⁴³ (*)
NdCl ₃ .4DA	101	1,40	DA ⁺
	73	17,8	(H ₃ C) (CH ₃ O) C=N-H ⁺
	59	32,8	(HO) (CH ₃) C=N-H ⁺
	44	7,20	HO-C≡N ⁺ -H
	43	100	CH ₃ -C=O ⁺
	42	11,1	CH ₃ -C≡N ⁺ -H
EuCl ₃ .4DA	101	2,70	DA ⁺
	73	27,7	(H ₃ C) (CH ₃ O) C=N-H ⁺
	59	53,8	(HO) (CH ₃) C=N-H ⁺
	44	14,6	HO-C≡N ⁺ -H
	43	100	CH ₃ -C=O ⁺
	42	9,40	CH ₃ -C≡N ⁺ -H
GdCl ₃ .4DA	101	1,80	DA ⁺
	73	18,3	(H ₃ C) (CH ₃ O) C=N-H ⁺
	59	60,0	(HO) (CH ₃) C=N-H ⁺
	44	30,8	HO-C≡N ⁺ -H
	43	100	CH ₃ -C=O ⁺
	42	15,80	CH ₃ -C≡N ⁺ -H
DyCl ₃ .4DA	101	1,20	DA ⁺
	73	19,0	(H ₃ C) (CH ₃ O) C=N-H ⁺
	59	40,0	(HO) (CH ₃) C=N-H ⁺
	44	10,0	HO-C≡N ⁺ -H
	43	100	CH ₃ -C=O ⁺
	42	12,0	CH ₃ -C≡N ⁺ -H

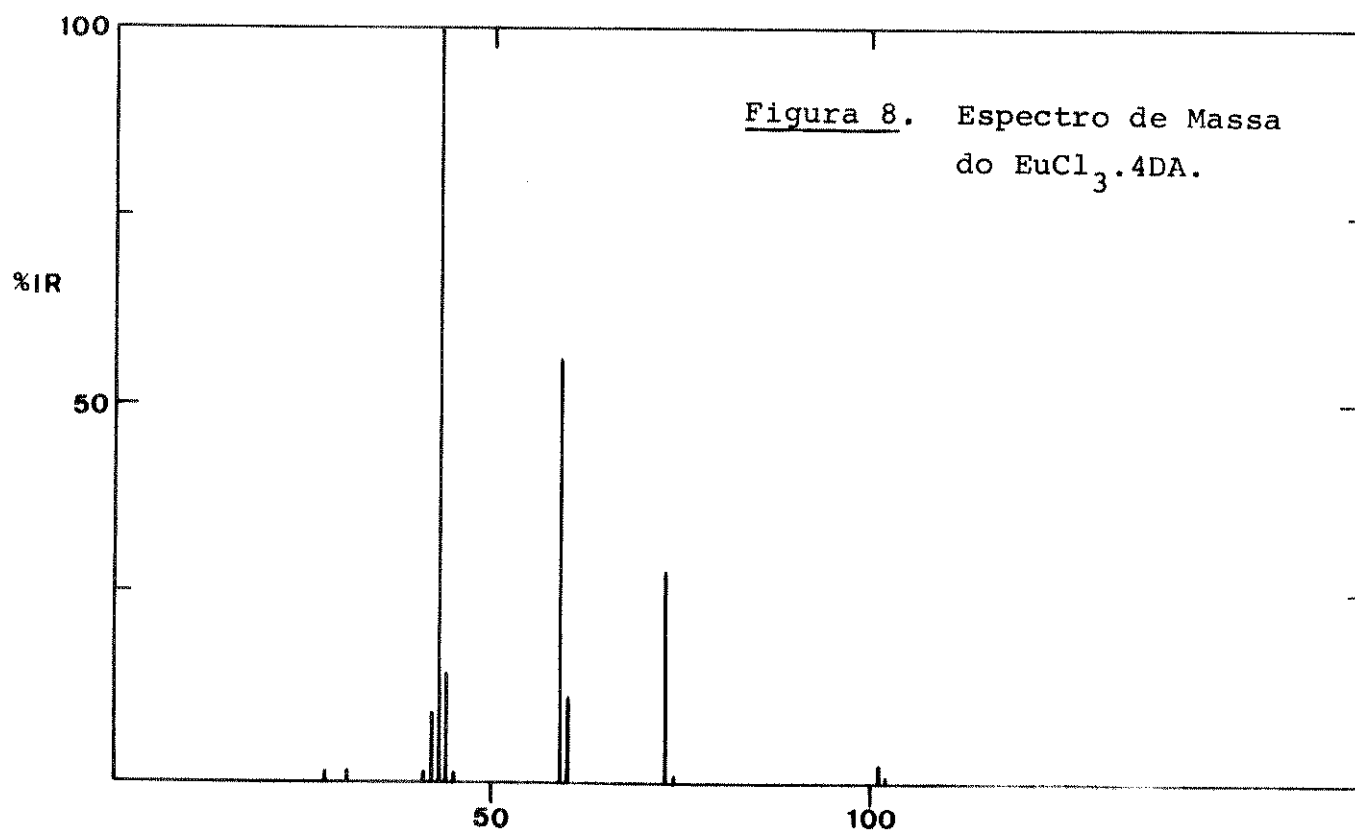
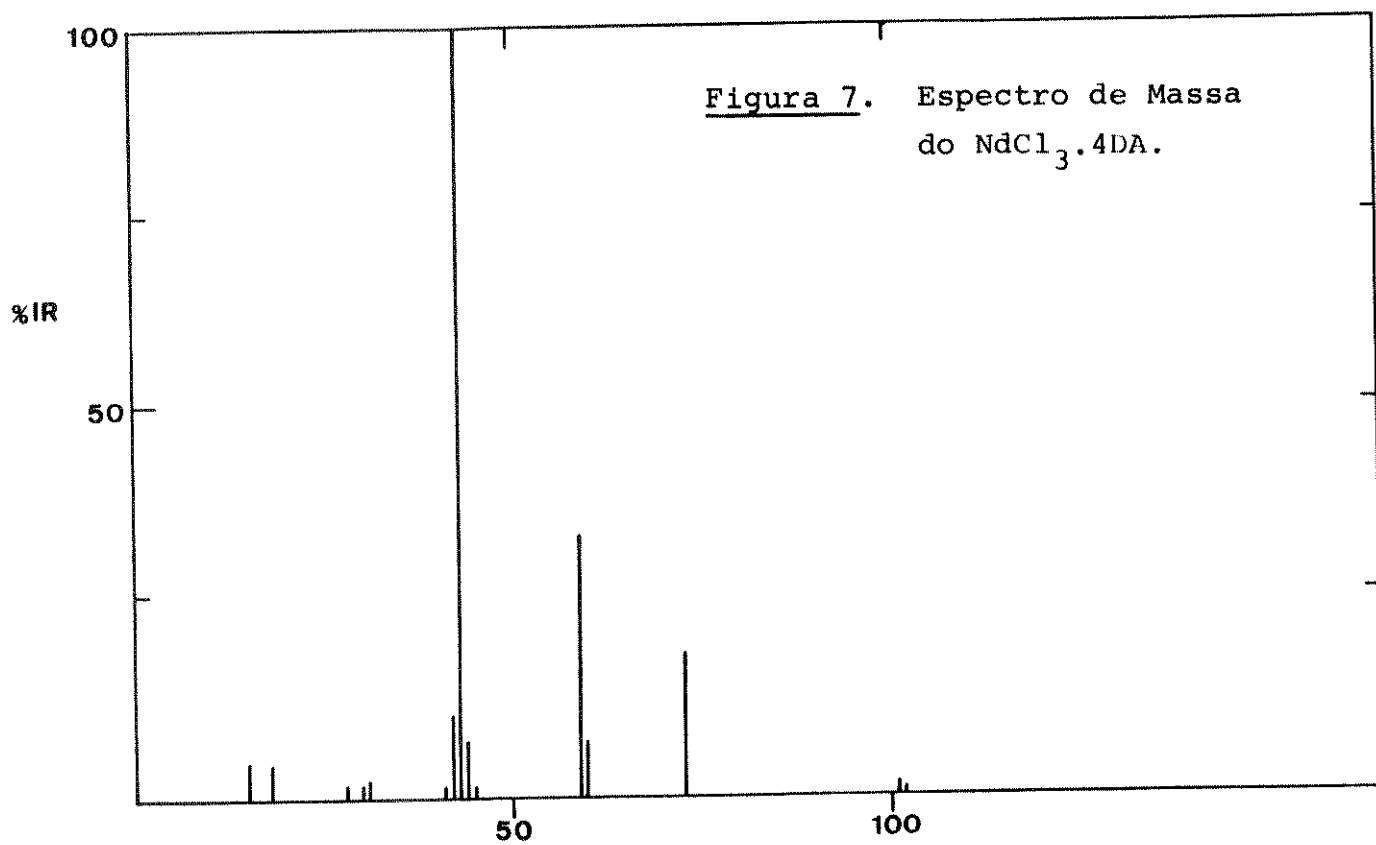
Tabela 7. Continuação

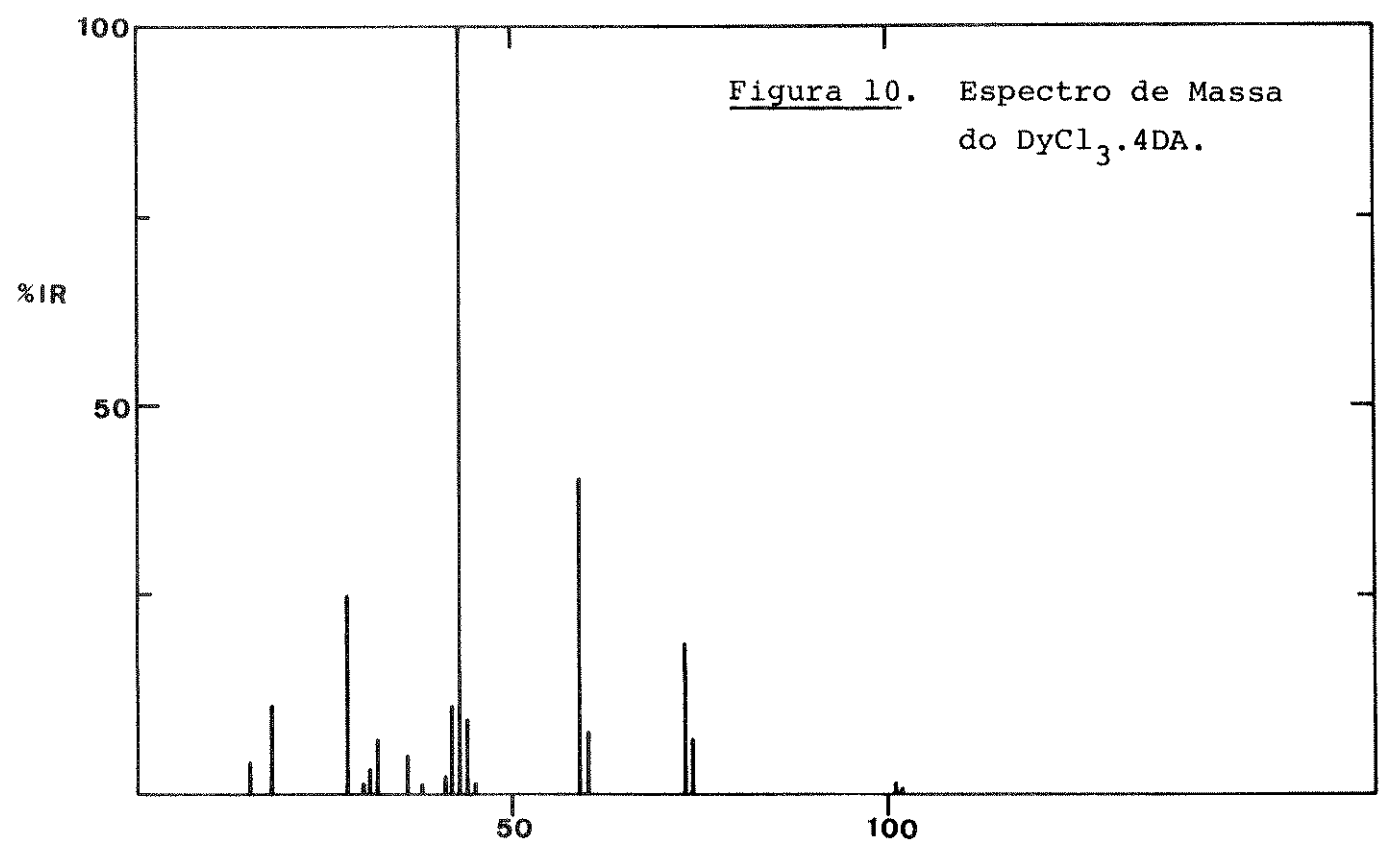
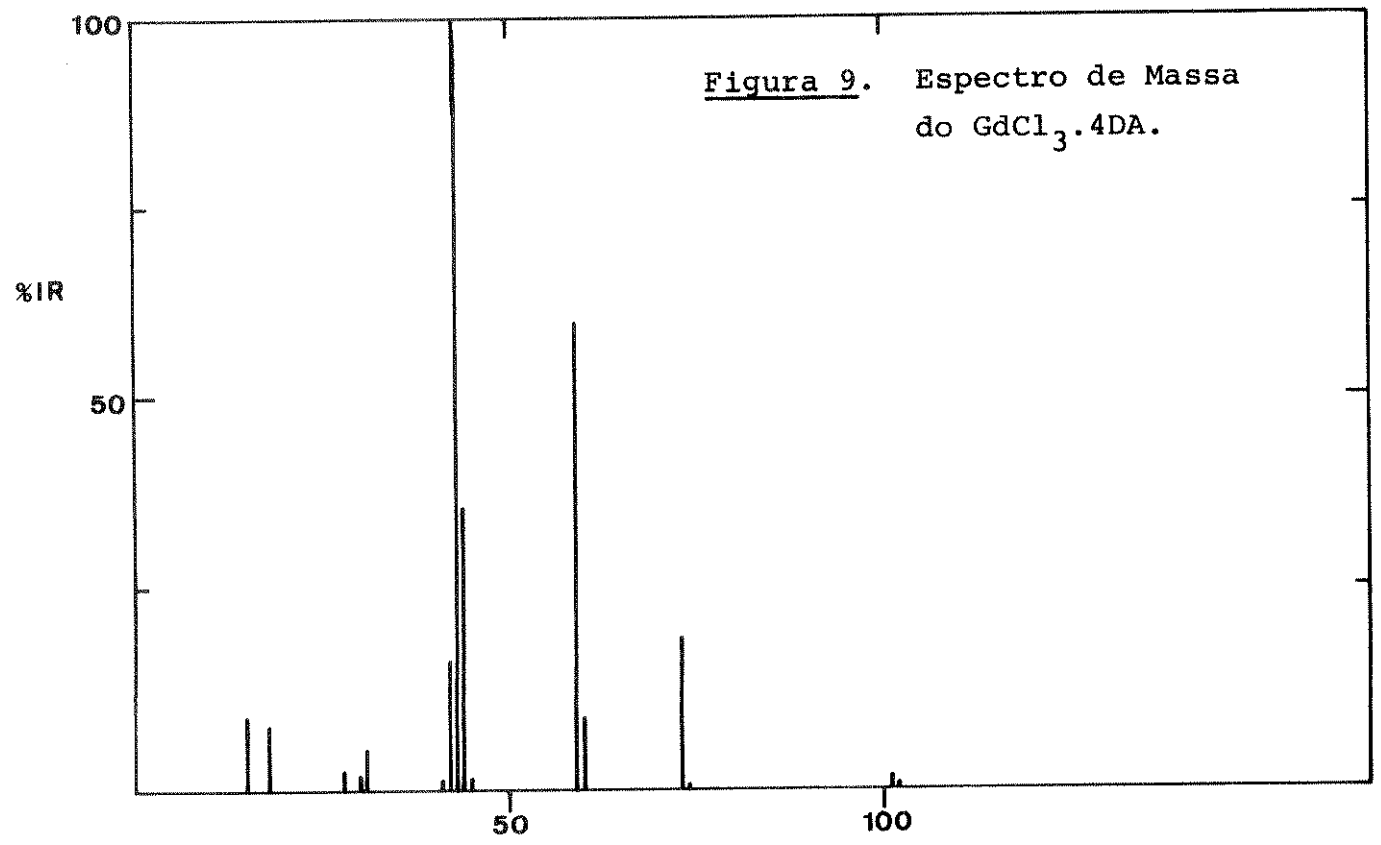
	101	5,70	DA ⁺
	73	42,0	(H ₃ C) (CH ₃ O) C=N-H ⁺
HoCl ₃ .4DA	59	65,0	(HO) (CH ₃) C=N-H ⁺
	44	8,30	HO-C≡N ⁺ -H
	43	100	CH ₃ -C=O ⁺
	42	11,3	CH ₃ -C≡N ⁺ -H

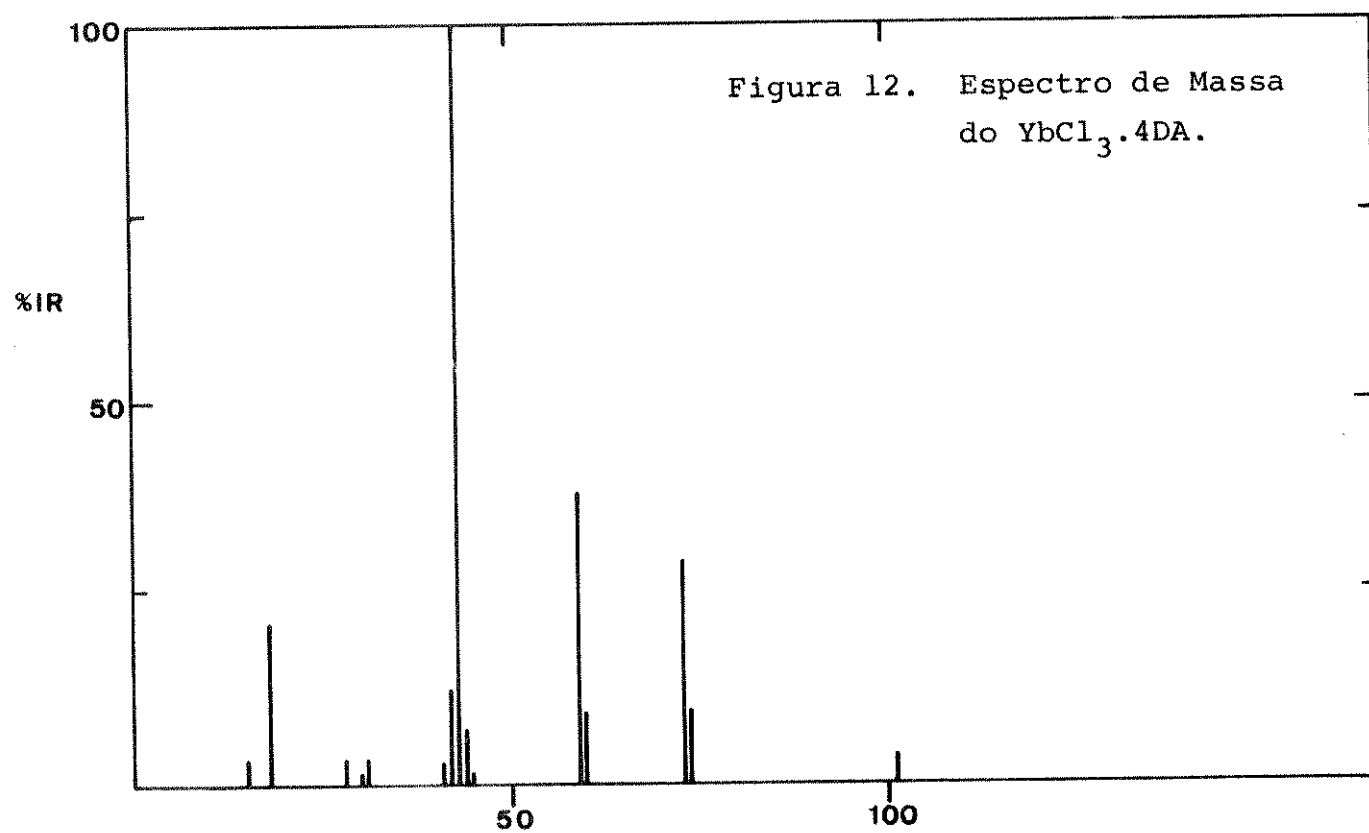
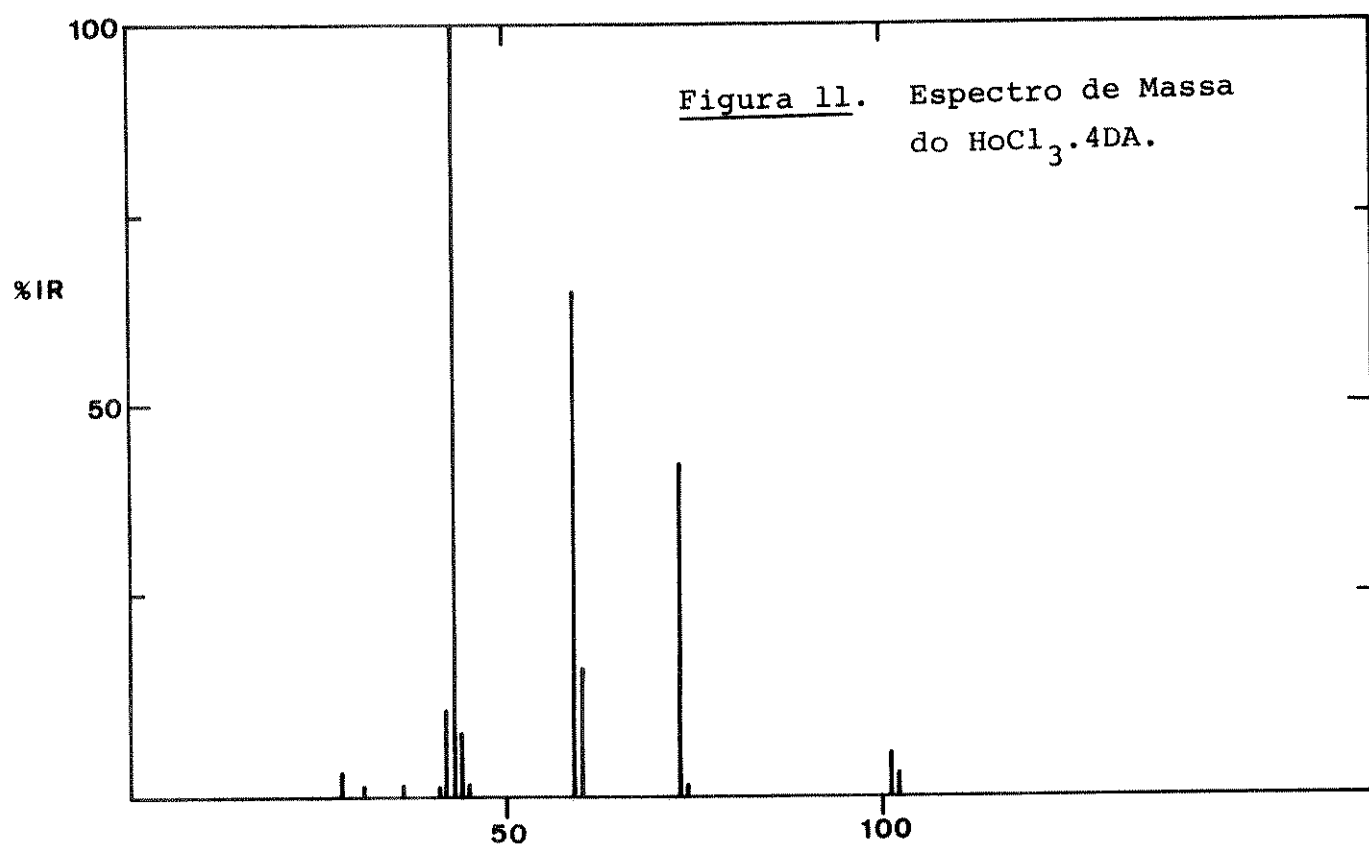
	101	4,00	DA ⁺
	73	29,0	(H ₃ C) (CH ₃ O) C=N-H ⁺
YbCl ₃ .4DA	59	38,0	(HO) (CH ₃) C=N-H ⁺
	44	7,10	HO-C≡N ⁺ -H
	43	100	CH ₃ -C=O ⁺
	42	12,5	CH ₃ -C≡N ⁺ -H

(*) O ligante puro apresenta as mesmas fragmentações, embora com intensidades relativas diferentes.









bracional.

A diacetamida que se encontra em sua forma mais estável, cis-trans, é facilmente interconvertida para a trans-trans, e isto pode ser interpretado em termos de interações íon-dipolo, que devem ser mais exotérmicas que as pontes de hidrogênio encontradas para o composto puro no estado sólido²¹.

O modo mais razoável da ligação de uma molécula de diacetamida trans-trans a um íon metálico é pela interação com os dois átomos de oxigênio do grupo imida.

O critério para a existência de ligação através do oxigênio nos complexos com amidas e β -dicetonas é o abaixamento de frequências no modo de estiramento da carbonila. Já nas imidas a comparação deste deslocamento de frequência é dificultada, como é o caso na diacetamida, pois nesta molécula é grande o acoplamento dos modos vibracionais, e a delocalização eletrônica é menor que nas primeiras. Muitos dados da literatura, para complexos de DA, mostram deslocamentos da absorção da carbonila para frequências maiores quando comparadas à absorção da carbonila na diacetamida (forma B)²⁹.

Os espectros infra-vermelho, para os sistemas isolados neste trabalho, apresentam-se bastante complexos. Entretanto, o fato de que nossos sistemas são formados por interações sólido-sólido, explica em parte as anomalias no I.V. para moléculas contendo o grupo -CONHCO-, de modo análogo às observadas quando são usados haletos alcalinos como matriz²⁰.

A complexidade dos espectros obtidos, para os sistemas de haletos lantanídicos com DA, reflete não só efeitos adicionais da interação simultânea cátion-ânion, como também distorção do campo cristalino e interação por pontes de hidrogênio, como será discutido adiante.

Usando-se o modelo molecular no qual o grupo -CONHCO- se encontra na configuração trans-cis, e que pertence ao grupo pontual C_s , as 36 vibrações fundamentais da DA são classificadas em 23 modos no plano (a') e 13 modos fora do plano (a'').

De forma análoga, tomando-se a configuração planar trans-trans, que pertence ao grupo pontual C_{2v} , há 30 modos fundamentais ativos no I.V., distribuídos em $12(a_1) + 11(b_2) + 7(b_1)$, enquanto que os 6 modos restantes, de espécie a_2 , são inativos no I.V..

Com relação ao efeito Raman não há transições inativas no espectro para ambas as moléculas C_{2v} e C_s .

Visando maior clareza na discussão do espectro vibracional esta será dividida de acordo com as características do grupo imida.

IV.2.3.1. Região de Estiramento N-H

O estudo desta região é dificultado pelo grande número de bandas que podem ser observadas em todos os complexos, conforme mostram as tabelas de 8 a 13 e figuras de 13 a 23.

O grupo N-H da imida tem grande tendência de formar pontes de hidrogênio, que podem ser observadas em espectros infra-vermelho, obtidos em solução. A frequência do ν N-H é maior em solventes polares, deslocando-se para região mais baixa em solventes apolares, sugerindo portanto, uma quantidade menor de pontes de hidrogênio nos primeiros⁵⁸.

Sabe-se que, na molécula de DA livre, a banda de estiramento N-H apresenta-se desdobrada por ressonância de Fermi¹⁹. No entanto o aparecimento de um maior número de bandas N-H nos sistemas aqui estudados não sugere uma explicação clara. Alguns fatores que discutiremos abaixo podem, portanto, estar relacio

nados com esse fato observado, a saber:

a) Os sistemas $\text{LnCl}_3\text{-DA}$ apresentam quatro bandas na região de 3200, 3040, 2840 e 2740 cm^{-1} , e pelo fato de que todas desaparecem nos sistemas N-deuterados, elas são atribuídas ao estiramento N-H.

O aparecimento das duas bandas na região de menor energia, leva-nos a supor a existência de interação do grupo N-H, através de ponte de hidrogênio, com os halogênios, representado esquematicamente por $\text{N-H}\cdots\text{X}^-$.

Esta suposição é reforçada pelo fato de que nos sistemas $\text{NdX}_3\text{-DA}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) estas duas bandas se deslocam para a região de energia mais alta na mesma sequência do aumento do raio iônico do haleto (figura 24).

Já foi observado, em complexos amoniacaais, que as frequências de estiramento N-H são sensíveis ao ânion, decrescendo cerca de 200 cm^{-1} quando se substitui ClO_4^- por Cl^- ⁵⁹.

Não sendo as bandas de 3200 e 3040 cm^{-1} sensíveis à substituição dos haletos, é possível supormos a existência de diferentes ligações N-H. Esta hipótese é justificada já que o efeito da temperatura, na preparação destes sistemas, mostra variação na banda de estiramento N-H na região de 2840 cm^{-1} , (figura 25).

Vejamos:

- o espectro A corresponde à espécie $\text{DyCl}_3\cdot 4\text{DA}$, obtida de um modo idêntico às demais espécies complexas, conforme descrito no item III.3.2., mantendo-se a temperatura de sublimação do excesso do ligante a 60°C .

- o espectro B é característico do composto $\text{DyCl}_3\cdot 3\text{DA}$, produto da reação onde se sublima o excesso do ligante a 125°C .

Como pode ser observado, não houve alteração pronunciada no espectro, a não ser nas intensidades relativas das bandas, principalmente em 2840 cm^{-1} , em consequência da perda de uma molécula do ligante.

- o espectro C, característico da espécie $\text{DyCl}_3 \cdot 2,5\text{DA}$; obtido na faixa de $130\text{--}150^\circ\text{C}$, mostra uma alteração que pode ser devida a traços de decomposição. O complexo que até esta fase tinha a cor branca, tornou-se mais escuro (marrom claro).

Estas considerações nos levam a concluir que, realmente, a composição dos complexos de cloretos lantanídicos com diacetamida, obtidos por reações em fase sólida, é dependente da temperatura fixada para eliminar o excesso do ligante, chegando a um valor limite, no qual não se obtém mais sublimação do ligante, e sim, decomposição do mesmo (espectro D, figura 25).

b) A interação simultânea cátion-ânion com a molécula orgânica, parece ser particularmente importante.

Nos sistemas YbCl_3 , GdBr_3 e DyBr_3 com DA, a complexidade dos espectros não pode ser explicada em termos da ocorrência de bandas de combinação, "overtones" ou ressonância de Fermi, pois, com a N-deuteração, observa-se que o conjunto de bandas se desloca para frequências mais baixas, de acordo com a regra de Teller-Redlich.

As bandas de estiramento C-H, tomando-se como base a estrutura trans-trans planar para a diacetamida, são distribuídas entre: $2a_1\text{ (I.V.,R)} + a_2\text{ (R)} + b_1\text{ (I.V.,R)} + 2b_2\text{ (I.V.,R)}$.

Estas bandas $\nu\text{C-H}$, contudo, são de intensidades muito fracas no I.V., como pode ser observado nos sistemas N-deuterados. O espectro Raman, entretanto nos mostra, claramente, bandas que são atribuídas ao $\nu\text{C-H}$.

IV.2.3.2. Banda I

A banda de estiramento da carbonila praticamente não se desloca nos sistemas estudados. É de se esperar, para uma estrutura trans-trans planar, estiramentos de espécie a_1 e b_2 , enquanto que na cis-trans planar, dois de espécie a' , ^{60,61}.

Os espectros I.V. mostram uma banda intensa entre 1720-1730 cm^{-1} e uma fraca na região de 1680 cm^{-1} . O deslocamento desta última por substituição isotópica é atribuído neste modo, à pequena contribuição de $\delta\text{N-H}$ no plano, enquanto que a imida I_s não sofre nenhum deslocamento⁶⁰.

O aparecimento de outras absorções da banda I, apresenta um certo paralelismo com o espectro de KI.2DA⁶⁰, isto é, bandas adicionais no Raman entre 1750-1760 cm^{-1} .

O deslocamento da banda I para frequências mais baixas, é usado, em princípio, para explicar a interação $\text{>C=O} \rightarrow \text{M}$. Entretanto, tratando-se de imidas ou amidas, este critério nem sempre é válido, pois a comparação entre os espectros dos ligantes e dos complexos deveria ser feita num solvente inerte, à diluição infinita, já que se conhece, por analogia com a molécula de dipropionamida⁶², que a DA na forma trans-trans apresenta-se com pontes de hidrogênio bifurcada. Na complexação há rompimento destas pontes, e conseqüentemente, em alguns casos, um aumento na frequência de estiramento da carbonila a aproximadamente 1740-1750 cm^{-1} .

Apesar do exposto, podemos esperar que a interação metal-carbonila seja fraca, de tal modo que não altere significativamente a ordem da ligação C=O , em comparação àquela envolvida na interação $\text{>C=O} \cdots \text{H-N<}$ da diacetamida livre. Consequentemente, esta interação não deve afetar de modo significativo a

posição da banda de estiramento N-H.

IV.2.3.3. Banda II e III

É de aceitação geral que o grupamento trans -CONH- apresenta duas bandas (imida II e III) que resultam do acoplamento ν CN e δ N-H no plano, enquanto que no grupamento cis tal acoplamento não é verificado.

Na trans-trans DA, com as duas ligações CN são equivalentes, temos apenas uma banda III⁶⁰. Na cis- trans DA, pela inexistência de um eixo de rotação, esta banda III é desdobrada na molécula livre em 1310 e 1223 cm^{-1} 61.

Os nossos sistemas mostram duas bandas intensas na região de 1510 e 1250 cm^{-1} , que desaparecem com a N-deuteração.

De um modo geral, observamos que variações muito grandes no ν N-H não afetam significativamente a posição da banda II. Já a banda III desloca-se sempre para frequências mais altas, provavelmente devido ao aumento do caráter π da ligação CN.

Para os sistemas YbCl_3 e DyBr_3 com DA existe um desdobramento da banda III ($\Delta \text{YbCl}_3 = 46 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta \text{DyBr}_3 = 25 \text{ cm}^{-1}$), cuja intensidade varia muito pouco com N-deuteração. Em princípio, não atribuímos este desdobramento a uma estrutura cis-trans da DA, desde que neste caso ele deveria ser da ordem de 90 cm^{-1} .

IV.2.3.4. N-H Fora do Plano

As frequências observadas em 737 e 626 cm^{-1} , na molécula de DA, são atribuídas respectivamente, a modos a-

coplados $\pi\text{N-H} + \tau\text{CN}$ e $\pi\text{CO} + \pi\text{N-H}^{60}$.

Em nosso estudo:

- para os sistemas contendo cloretos o espectro I.V. mostra duas bandas na região de 875 e 836 cm^{-1} que desaparecem com a N-deuteração; - para os brometos há uma banda na região de 810 cm^{-1} também sensível à substituição isotópica; - já nos iodetos esta banda está na região de 720 cm^{-1} .

O deslocamento de bandas de 737 cm^{-1} para a região de energia mais alta ($> 100 \text{ cm}^{-1}$ para os cloretos e $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$ para os brometos) mostra claramente o efeito do raio iônico (figura 26). O deslocamento maior observado para o cloreto só pode ser justificado pela interação mais forte $\text{N-H}\cdots\text{Cl}^-$, comparado com a respectiva interação com o brometo e iodeto.

Conforme podemos observar pela figura 27, o $\nu\text{N-H}$ desloca-se para frequências mais baixas do I^- ao Cl^- , enquanto a banda V se desloca para região mais alta, nessa mesma ordem.

Estes fatos, juntamente com as observações feitas na região do estiramento N-H (item IV.2.3.1.), levam-nos a ressaltar o efeito significativo de pontes de hidrogênio, do tipo $\text{N-H}\cdots\text{X}^-$, nestes sistemas.

Tabela 8. Valores das frequências observadas no I.V. e Raman na região de 4000-200 cm^{-1} , para as espécies $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$, (onde Ln = Nd e Eu), e suas correspondentes N-deuteradas.

$\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$		$\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{DA}^{\text{d}}$		$\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{DA}$		$\text{EuCl}_3 \cdot 4\text{DA}^{\text{d}}$		Atribuição ⁶⁰
IV	R(5145 $\overset{\text{O}}{\text{Å}}$)	IV		IV	R(5145 $\overset{\text{O}}{\text{Å}}$)	IV		
3200m				3200m				vN-H
3048m				3045m				
	3017	3040vbw				3040vbw		vC-H
	2973	2975vbw				2985vbw		
	2924	2920vbw		2926		2925vbw		
		2860vbw				2850vbw		
2840s				2840s				vN-H
		2755vbw				2745vbw		
2740m				2745m				vN-D
		2315sh				2315sh		
		2215sh				2210sh		
		2170s				2168s		
		2052w				2050w		vC=O
1758sh	1758	1756sh	1760sh	1758		1757sh		
1728vs	1723	1723vs	1732vs			1723vs		
1677sh	1680		1680sh					
1651sh			1657sh					
		1649w				1650w		
		1638w				1640w		
1595vw								Imida II (vCN + δNH no plano)
1514s	1508	1508w	1514s			1508m		
1504sh			1504sh					$\delta_{\text{ass}}\text{CH}_3$
1420w	1432		1418w					
1368m	1372	1375vs	1367m	1372		1376vs		$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
		1350sh				1350sh		Imida II' (vCN + δND)
		1319sh				1322sh		vCN + vCC
1258sh	1278	1262sh	1270sh	1276		1259sh		Imida III (vCC + vCN + δNH)
1247vs		1247m	1247vs			1247m		
1210sh		1210sh	1210sh			1210sh		$\delta\text{ND} + \text{vCC} + \rho\text{CH}_3$
		1098vw				1098vw		

NdCl ₃ .4DA		NdCl ₃ .4DA ^d		EuCl ₃ .4DA		EuCl ₃ .4DA ^d		Atribuição ⁶⁰
IV	R(5145 Å)	IV		IV	R(5145 Å)	IV		
1047sh	1048			1047sh	1052			
1030m		1030m		1029m		1028m		$\rho\text{CH}_3 + \nu\text{C}=\text{O}$
		960m				960m		Imida III' ($\delta\text{ND} + \nu\text{CN} + \nu\text{CC}$)
930w	930	931vw		930w	931	931vw		$\nu\text{CC}; \rho\text{CH}_3 + \delta\text{CNC} + \nu\text{CN}$
		906m				908m		$\rho\text{CH}_3 + \nu\text{CC} + \delta\text{CNC}$
885sh	885			888sh				
875vw				875vvw				
836vw				834vvw				$\pi\text{NH} + \tau\text{CN}$
	676				676			
		645sh				645sh		
		636sh				637sh		
630m		629m		631m		630m		$\pi\text{C}=\text{O} + \pi\text{NH} (\pi\text{C}=\text{O} + \pi\text{ND})$
		611w				610w		$\pi\text{ND} + \tau\text{CN}$
536s		534s		536s		535vs		$\delta\text{C}=\text{O} + \delta\text{CCN}$
465vw								
430w	432	428w		434w		430w		$\delta\text{C}=\text{O} + \delta\text{CCN}$
390m	405	390m		393m	400	393m		$\delta\text{C}=\text{O} + \delta\text{CCN}$
352								
324								
300		298						
286		288		286		286		
279		279		278		280		
				264				
254	252	251		253	257	250		τCN
224		220		225	218	224		
216				210				
205				204		202		

vs = muito forte; s = forte; m = média; w = fraca
 vw = muito fraca; vv w = muito muito fraca; sh = ombro
 ν = estiramento
 ρ, δ = deformação
 π = deformação fora do plano
 τ = torsão

Tabela 9. Valores das frequências observadas no I.V. e Raman na região de 4000-200 cm^{-1} , para as espécies $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$, (onde $\text{Ln} = \text{Gd}$ e Dy) e suas correspondentes N-deuteradas.

$\text{GdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$		$\text{GdCl}_3 \cdot 4\text{DA}^{\text{d}}$		$\text{DyCl}_3 \cdot 4\text{DA}$		$\text{DyCl}_3 \cdot 4\text{DA}^{\text{d}}$		Atribuição ⁶⁰
IV	R(5145 $\overset{\text{O}}{\text{Å}}$)	IV	IV	R(4880 $\overset{\text{O}}{\text{Å}}$)	IV	IV	IV	
3192m			3200m					] $\nu\text{N-H}$
3042m			3050m					
				3040	3045vw			] $\nu\text{C-H}$
		2970vw		3000	2975vw			
	2924	2925vw			2925vw			
		2855vw		2872	2855vw			
2830s			2840s					] $\nu\text{N-H}$
		2750vw			2750vw			
2740m			2745m					] $\nu\text{N-D}$
		2312sh			2315sh			
		2218sh			2212sh			
		2170s			2170s			
		2052w			2075w			] $\nu\text{C=O}$
1758sh	1758	1758sh	1762sh	1762	1758sh			
1729vs	1735	1724vs	1733vs	1734	1723vs			
1676sh			1683sh	1682				
1652sh								
		1651vw			1651w			
		1640vw			1640w			
1511s	1508	1510w	1514vs	1512	1508m			Imida II ($\nu\text{CN} + \delta\text{NH}$)
1500sh			1504sh					
1415w	1427		1420w	1425				δassCH_3
1363m	1376	1379vs	1366m	1373	1380vs			δsCH_3
		1351sh			1363sh			Imida II' ($\nu\text{CN} + \delta\text{N-D}$)
		1324sh			1324sh			$\nu\text{CN} + \nu\text{CC}$
	1276	1258sh	1272sh	1276	1267sh			
1245vs		1248m	1248vs		1248m			Imida III ($\nu\text{CC} +$ $+ \nu\text{CN} + \delta\text{NH}$)
1210sh		1210sh	1213sh		1210sh			
		1095vw			1096w			$\delta\text{ND} + \nu\text{CC} + \rho\text{CH}_3$
1045sh	1052		1048sh	1053	1043sh			
1028m	1036	1028m	1030m	1037	1029m			$\rho\text{CH}_3 + \nu\text{C=O}$

GdCl ₃ .4DA		GdCl ₃ .4DA ^d		DyCl ₃ .4DA		DyCl ₃ .4DA ^d		Atribuição ⁶⁰
IV	R(5145 Å)	IV	IV	R(4880 Å)	IV			
		960m			962m			Imida III' (δND + νCN + νCC)
930w	930	930vw	930w	930	930vw			νCC; ρCH ₃ + δCNC + νCN
		908m			908m			ρCH ₃ + νCC + δCNC
885sh			887sh					
872vw			875vw					
825vw			830vw	825				πNH + τCN
	680			680				
		646sh			646sh			
		637sh			637sh			
630m		630m	630m		631m			πC=O + πNH (πC=O + πND)
		608w			607w			πNO + τCN
536s	540	534vs	536s	540	536s			δC=O + δCCN
431w	433	430w	435w	434	430w			δC=O + δCCN
392m	409	393m	395m	410	395m			δC=O + δCCN
297		298	286		285			
278		279	279		279			
			265	263				
252	260	254	253		254			τCN
220	226	220	225	228	223			
			212	214				
201	203		202		202			

vs = muito forte; s = forte; m = média

w = fraca; vw = muito fraca; vvw = muito muito fraca; sh = ombro

ν = estiramento

ρ, δ = deformação

π = deformação fora do plano

τ = torsão

Tabela 10. Valores das frequências observadas no I.V. e Raman na região de 4000-200 cm^{-1} , para a espécie $\text{HoCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ e das frequências observadas no I.V., na mesma região, para a espécie $\text{YbBr}_3\text{-DA}$, e para as correspondentes N-deuteradas.

$\text{HoCl}_3 \cdot 4\text{DA}$		$\text{HoCl}_3 \cdot 4\text{DA}^{\text{d}}$	$\text{YbBr}_3\text{-DA}$	$\text{YbBr}_3\text{-DA}^{\text{d}}$	Atribuição ⁶⁰
IV	R(4880 $\text{\AA}$)	IV	IV	IV	
3200m			3174m	3176vww	vN-H
3050m		3050vww	3032m		
	3016			3024vww	vC-H
	2964	2980vww		2950w	
	2924	2925vww			
	2833	2852vww			
2840s			2890s		vN-H
			2834sh		
		2755vww		2752vw	
2745m			2750w		vN-H
		2328sh		2333sh	vN-D
		2218sh		2245s	
		2170s		2170s	
		2055w		2060w	
1762sh	1762	1760sh		1757sh	vC=O
1732vs	1734	1728vs	1718vs	1715vs	
1680sh	1683	1652w	1682sh		
		1642w	1660sh	1640sh	
1513vs	1510	1510m	1510s	1500s	Imida II (vCN + δNH)
1502sh			1485sh	1487sh	
				1442sh	
1418w	1430		1417vw		$\delta_{\text{ass}}\text{CH}_3$
1364m	1376	1382vs	1355m	1389vs	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$
		1354sh		1350sh	Imida II' (vCN + δND)
		1325sh		1338sh	vCN + vCC
1273sh	1278	1270sh	1275vs	1270w	
1248vs		1250m	1248vs	1250w	Imida III (vCC + vCN + δNH)
1214sh		1213sh			
		1098w			$\delta\text{ND} + \text{vCC} + \rho\text{CH}_3$
1048sh	1054	1042sh	1048sh	1040sh	

HoCl ₃ .4DA		HoCl ₃ .4DA ^d	YbBr ₃ -DA	YbBr ₃ -DA ^d	Atribuição ⁶⁰
IV	R(4880 Å)	IV	IV	IV	
1029m	1040	1030m 961m	1023s	1023m 966m	$\rho\text{CH}_3 + \nu\text{C}=\text{O}$ Imida III' ($\delta\text{ND} + \nu\text{CN} + \nu\text{CC}$)
930w	930	930vw 909m	942m	933sh 920m	$\nu\text{CC}; \rho\text{CH}_3 + \delta\text{CNC} + \delta\text{CN}$ $\rho\text{CH}_3 + \nu\text{CC} + \delta\text{CNC}$
887vw					
874vw					
824vw	820 680		830m		$\pi\text{NH} + \tau\text{CN}$
		645sh 636sh	634sh	634sh	
632m		630m 607w	628m	624w 612sh	$\pi\text{C}=\text{O} + \pi\text{NH} (\pi\text{C}=\text{O} + \pi\text{ND})$ $\pi\text{ND} + \tau\text{CN}$
538s	540	536s	544s	541s	$\delta\text{C}=\text{O} + \delta\text{CCN}$
435w	436	433w	440w	436sh	$\delta\text{C}=\text{O} + \delta\text{CCN}$
395m	410	397m	408m	406m	$\delta\text{C}=\text{O} + \delta\text{CCN}$
289		287			
280		279	278	270	
264	264	265			
253		255	251	256	τCN
225		225			
210	214				
203		204			

vs = muito forte; s = forte; m = média; w = fraca
 vw = muito fraca; vvw = muito muito fraca; sh = ombro
 ν = estiramento
 ρ, δ = deformação
 π = deformação fora do plano
 τ = torção

Tabela 11. Valores das frequências observadas no I.V. e Raman, na região de 4000-200 cm^{-1} , para a espécie $\text{YbCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ e das frequências observadas no I.V., na mesma região, para a espécie $\text{DyBr}_3\text{-DA}$, e para as correspondentes N-deuteradas.

$\text{YbCl}_3 \cdot 4\text{DA}$		$\text{YbCl}_3 \cdot 4\text{DA}^{\text{d}}$	$\text{DyBr}_3\text{-DA}$	$\text{DyBr}_3\text{-DA}^{\text{d}}$	Atribuição ⁶⁰
IV	R(4880 $\text{\AA}$)	IV	IV	IV	
3240w		3240vvw			} $\nu\text{N-H}$
3180w		3180vvw	3170m	3200vw	
3128w		3125vvw			
3044w		3040vvw	3034m	3055vw	
		2960sh			} $\nu\text{C-H}$
	2928	2925vw		2918w	
2927w			2890s		} $\nu\text{N-H}$
2815sh		2820sh	2830sh		
2730w		2740vw	2752w	2743vvw	
				2475w	
		2380sh		2380sh	} $\nu\text{N-D}$
		2332m		2300sh	
		2264m		2252s	
		2198sh		2190sh	
		2138w			
		2050w		2059vw	
1765sh	1760	1764sh	1758sh	1756sh	} $\nu\text{C=O}$
1755sh		1754sh			
1714vs	1727	1713vs	1717vs	1725vs	
1698sh		1696sh	1680sh		
			1655sh		} Imida II ($\nu\text{CN} + \delta\text{NH}$)
		1627sh		1611s	
1505s		1500m	1503vs	1494m	
			1485sh		} $\delta_{\text{ass}} \text{CH}_3$
1416w	1433	1416sh	1417w	1420sh	
1364s	1370	1375vs	1362m	1375s	
		1338sh		1352sh	Imida II' ($\nu\text{CN} + \delta\text{ND}$)
1260vs		1260s	1272vs	1253sh	Imida III ($\nu\text{CC} + \nu\text{CN} + \delta\text{NH}$)
1214vs		1215m	1247vs	1245m	

YbCl ₃ .4DA		YbCl ₃ .4DA ^d	DyBr ₃ -DA	DyBr ₃ -DA ^d	Atribuição ⁶⁰
IV	R(4880 Å)	IV	IV	IV	
		1100vw			δND + νCC + ρCH ₃
	1045		1045sh	1046sh	
1027s		1030m	1023m	1034m	ρCH ₃ + νC=O
		962w		960w	Imida III' (δND + νCN + νCC)
938w	935	941w	940m	930vw	νCC; ρCH ₃ + δCNC + δCN
		918w		910w	ρCH ₃ + νCC + δCNC
820w	820		825m		πNH + τCN
776vw	768				
	683			678w	
			632sh	645sh	
636m		635w	625m	630w	πC=O + πN-H (πC=O + πN-D)
617sh					
		610sh		603vw	πND + τCN
543s	545	540m	544s	536s	δC=O + δCCN
520m		520w		525sh	
440w	424	438w	436sh	430vw	δC=O + δCCN
410m		408m	404m	400m	δC=O + δCCN
370w		370sh			
		280		278	
	262				
			251	251	
225		225		225	τCN
210		210			
203		202			

vs = muito forte; s = forte; m = média; w = fraca
 vw = muito fraca; vvw = muito muito fraca; sh = ombro
 ν = estiramento
 ρ, δ = deformação
 π = deformação fora do plano
 τ = torsão

Tabela 12. Valores das frequências observadas no I.V., na região de 4000-200 cm^{-1} para as espécies $\text{LnBr}_3\text{-DA}$, (onde $\text{Ln} = \text{Nd, Gd}$), e suas correspondentes N-deuteradas.

$\text{NdBr}_3\text{-4DA}$	$\text{NdBr}_3\text{-4DA}^{\text{d}}$	$\text{GdBr}_3\text{-DA}$	$\text{GdBr}_3\text{-DA}^{\text{d}}$	Atribuição ⁶⁰
		3520vw		
		3422vw		
		3280w		$\nu\text{N-H}$
3186w	3186vvw	3190m	3170vvw	
		3075sh		
	3045vvw			$\nu\text{C-H}$
3035w		3040m		$\nu\text{N-H}$
			3035vvw	$\nu\text{C-H}$
2935sh		2950sh		$\nu\text{N-H}$
	2910vvw		2910vw	$\nu\text{C-H}$
2882m		2900m		$\nu\text{N-H}$
2730vw		2730m		
	2730vvw		2740vvw	
	2320sh		2320sh	
	2242m		2221s	$\nu\text{N-D}$
	2185sh		2162s	
	2053sh		2056w	
1754sh	1754sh	1760sh	1755sh	
1720vs	1720vs	1724vs	1712vs	$\nu\text{C=O}$
		1680sh		
		1626sh		
	1608w		1610sh	
1495s	1492w	1504vs	1494m	Imida II ($\nu\text{CN} + \delta\text{NH}$)
		1492sh		
	1443sh		1440sh	
1406w	1415sh	1415w		$\delta_{\text{ass}} \text{CH}_3$
1374s	1370s	1362m	1375vs	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1364sh				
	1350s		1355sh	Imida II' ($\nu\text{CN} + \delta\text{ND}$)
1270sh	1272vvw	1263sh	1268vvw	
1247vs	1245m	1245vs	1247w	Imida III ($\nu\text{CC} + \nu\text{CN} + \delta\text{NH}$)
1210sh				

$\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{DA}$	$\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{DA}^{\text{d}}$	$\text{GdBr}_3\text{-DA}$	$\text{GdBr}_3\text{-DA}^{\text{d}}$	Atribuição ⁶⁰
1040sh		1045sh		
1025m	1030m	1028s	1030m	$\rho\text{CH}_3 + \nu\text{C=O}$
	960w		964m	Imida III' ($\delta\text{ND} + \nu\text{CN} + \nu\text{CC}$)
926w	935vw	937m	930vw	$\nu\text{CC}; \rho\text{CH}_3 + \delta\text{CNC} + \nu\text{CN}$
	910w		915m	$\rho\text{CH}_3 + \nu\text{CC} + \delta\text{CNC}$
816sh				
808m		830m		$\pi\text{NH} + \tau\text{CN}$
635sh	636sh			
625m	628vw	630m	623m	$\pi\text{C=O} + \pi\text{NH} (\pi\text{C=O} + \pi\text{ND})$
	608vw		610sh	$\pi\text{ND} + \tau\text{CN}$
	592vw			
534vs	535s	540s	547s	$\delta\text{C=O} + \delta\text{CCN}$
	515sh			
433w		435w	430w	$\delta\text{C=O} + \delta\text{CCN}$
394m	396m	400m	400s	$\delta\text{C=O} + \delta\text{CCN}$
350	350	375	373	
335				
288				
279	280	270	278	
265		267	263	
253	251	255	251	τCN
225	225			
204				

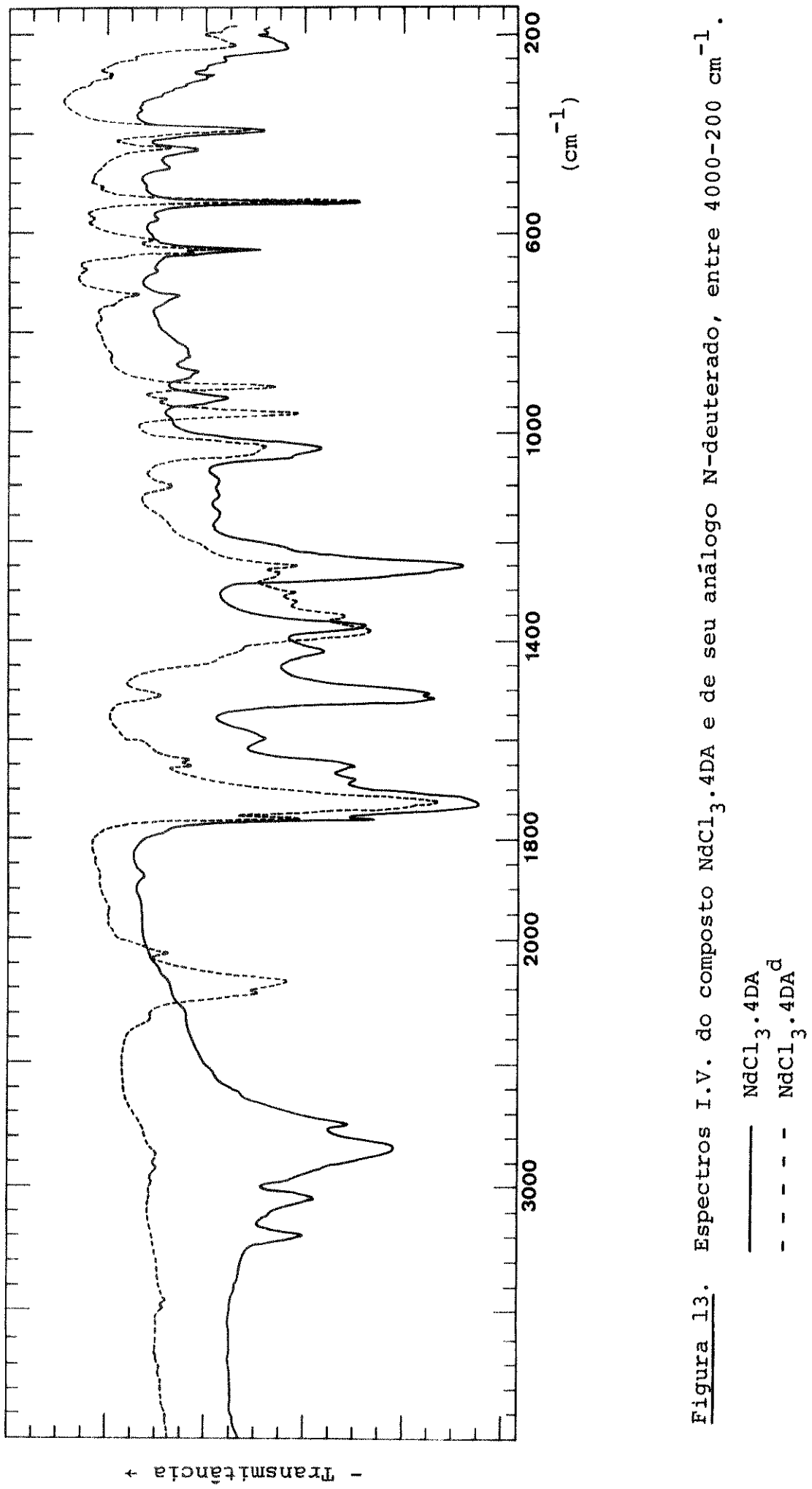
vs = muito forte; s = forte; m = média; w = fraca
 vw = muito fraca; vvw = muito muito fraca; sh = ombro
 ν = estiramento
 ρ, δ = deformação
 π = deformação fora do plano
 τ = torsão

Tabela 13. Valores das frequências observadas no I.V. na região de 4000-200 cm^{-1} , para as espécies $\text{LnI}_3\text{-DA}$, (onde $\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Yb}$) e $\text{NdI}_3.3\text{DA}^{\text{d}}$.

$\text{NdI}_3.3\text{DA}$	$\text{NdI}_3.3\text{DA}^{\text{d}}$	$\text{GdI}_3\text{-DA}$	$\text{YbI}_3\text{-DA}$	Atribuição ⁶⁰
		3342w	3332w	] $\nu\text{N-H}$
3200w	3190vw	3200vw	3188w	
3115sh				
3068w	3070vw	3073vw	3072w	
2940w	2940vw	2940vw	2940vw	
2730sh	2730sh			] $\nu\text{N-D}$
	2445sh			
	2333m			
	2280m			
	2180sh			
	2040sh			
1733vs	1733sh			] $\nu\text{C=O}$
1722sh	1721vs	1720vs	1720vs	
	1650sh	1683sh		
	1620sh	1600w	1605w	
1505s	1491m	1502m	1493m	Imida II ($\nu\text{CN} + \delta\text{NH}$)
1485sh		1485sh		$\delta_{\text{ass}} \text{CH}_3$
1410w		1410w		
	1380s			Imida II'
1365m	1350sh	1369w		$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
1273m	1261sh	1265m		Imida III ($\nu\text{CC} + \nu\text{CN} + \delta\text{NH}$)
1242vs	1240w	1248sh	1254m	
1210sh				
		1140m	1166m	$\rho\text{CH}_3 + \nu\text{C=O}$
1045sh				
1020m	1030w	1025s	1027vs	
		990sh	995vs	Imida III' ($\delta\text{ND} + \nu\text{CN} + \nu\text{CC}$) $\nu\text{CC}; \rho\text{CH}_3 + \delta\text{CNC} + \nu\text{CN}$ $\rho\text{CH}_3 + \nu\text{CC} + \delta\text{CNC}$
	950vw			
930vw	935sh	940sh		
	915vw			
	910sh			
		752w		$\pi\text{NH} + \tau\text{CN}$
720w		720w		
		650sh		

NdI ₃ .3DA	NdI ₃ .3DA ^d	GdI ₃ -DA	YbI ₃ -DA	Atribuição ⁶⁰
625m	620w	620w	618m	$\pi C=O + \pi NH (\pi C=O + \pi N-D)$
	560vvw			$\pi ND + \tau CN$
530s	531w	540m	542m	$\delta C=O + \delta CCN$
428m	424vvw	400m	410m	$\delta C=O + \delta CCN$
390m	387w	386m		$\delta C=O + \delta CCN$
350				
289				
278	279	279	275	
253	252	251	250	τCN
225	225	225		

vs = muito forte; s = forte; m = média; w = fraca
vw = muito fraca; vvw = muito muito fraca; sh = ombro
v = estiramento
 ρ, δ = deformação
 π = deformação fora do plano
 τ = torsão



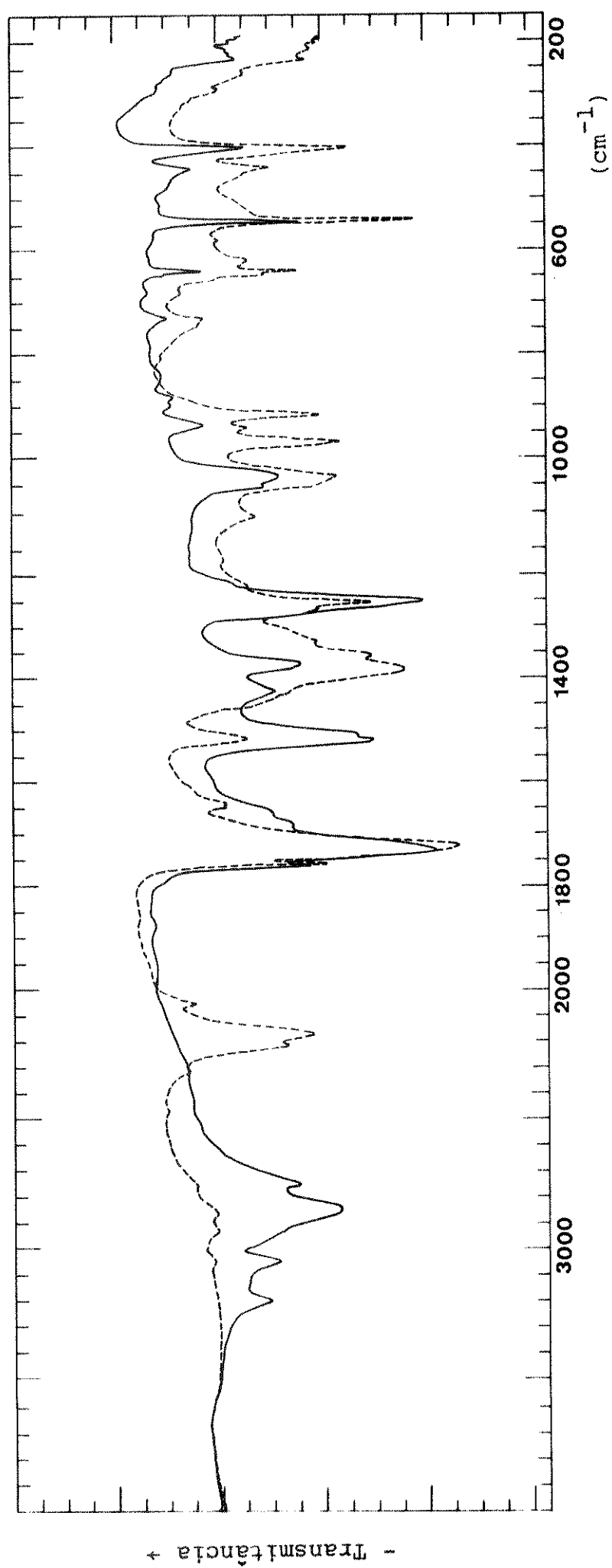
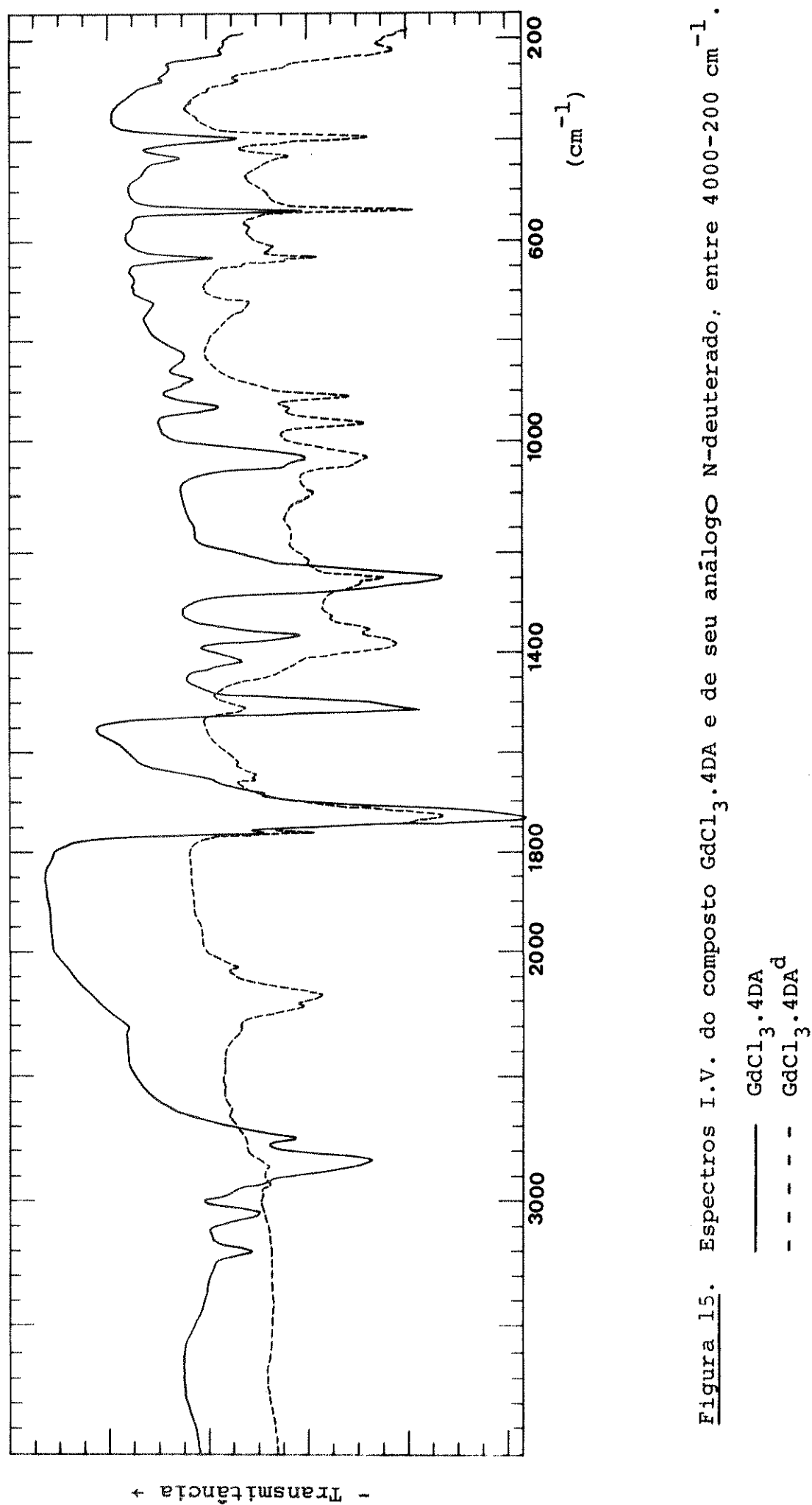


Figura 14. Espectros I.V. do composto EuCl₃·4DA e de seu análogo N-deuterado, entre 4000-200 cm⁻¹.

— EuCl₃·4DA
 - - - - EuCl₃·4DA^d



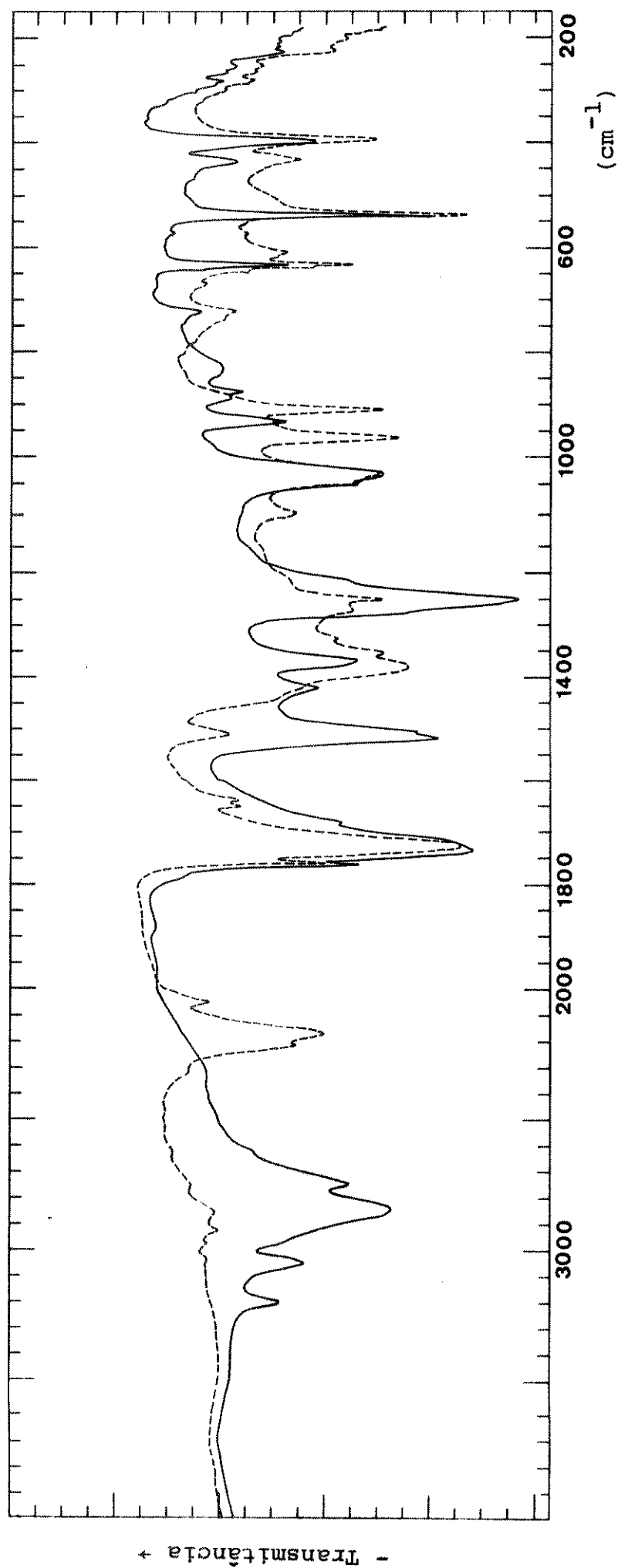


Figura 16. Espectros I.V. do composto DyCl₃·4DA e de seu análogo N-deuterado, entre 4000-200 cm⁻¹.

— DyCl₃·4DA
 - - - - DyCl₃·4DA^d

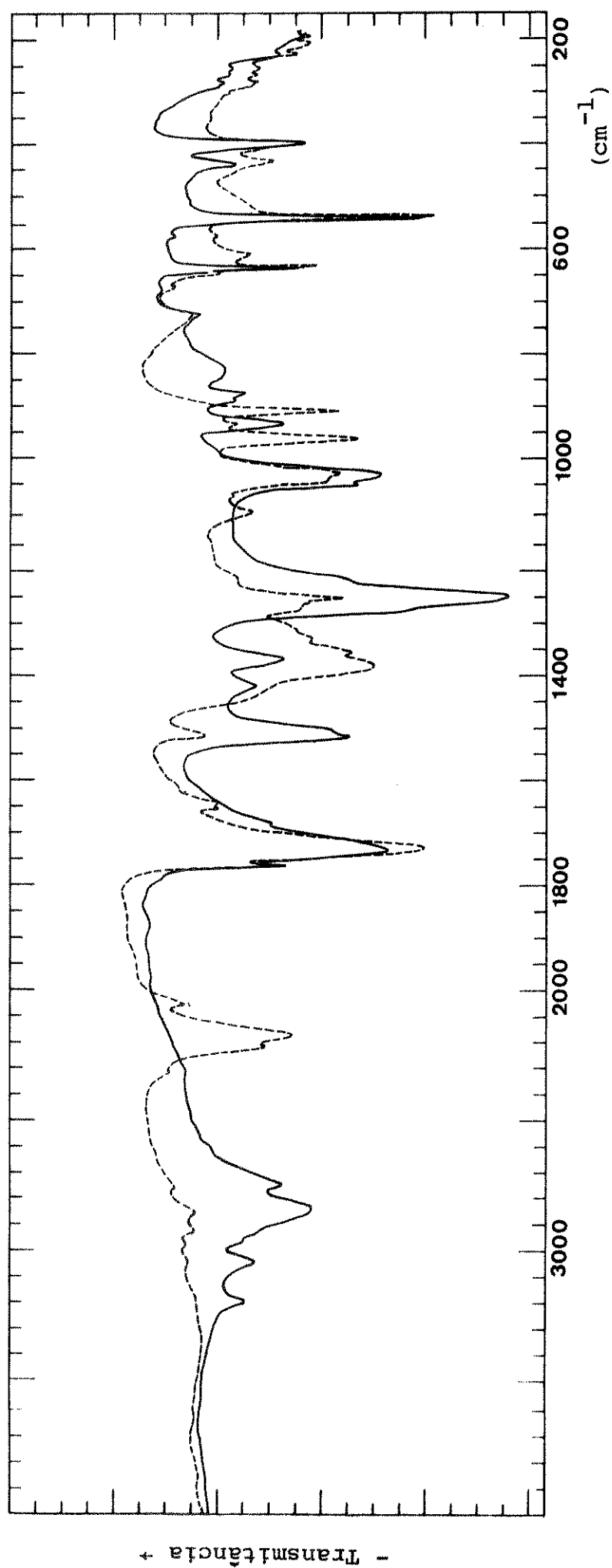


Figura 17. Espectros I.V. do composto $\text{HoCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ e de seu análogo N-deuterado, entre 4000-200 cm^{-1} .

— $\text{HoCl}_3 \cdot 4\text{DA}$
 - - - $\text{HoCl}_3 \cdot 4\text{DA}^{\text{d}}$

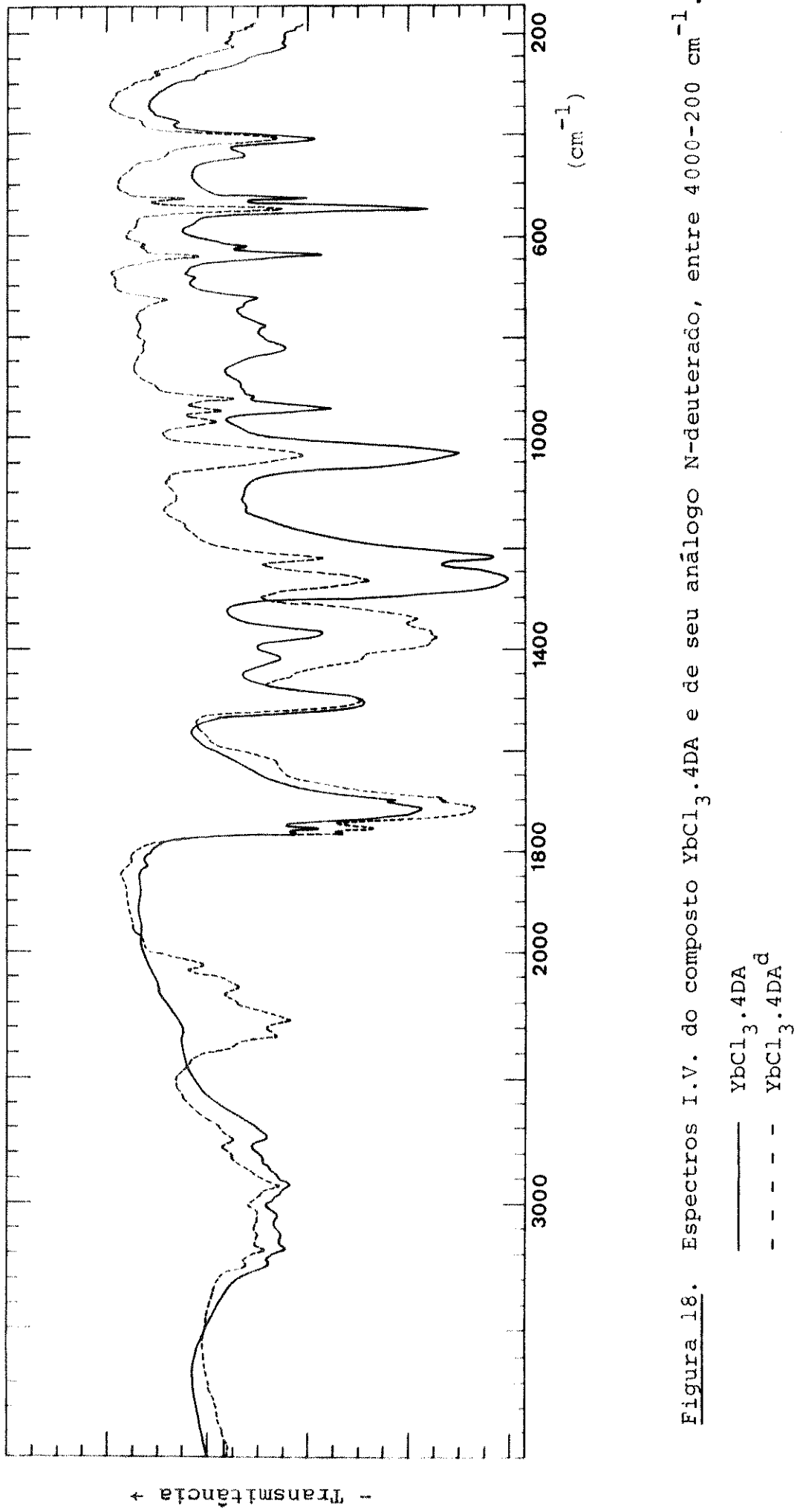


Figura 18. Espectros I.V. do composto YbCl₃·4DA e de seu análogo N-deuteração, entre 4000-200 cm⁻¹.

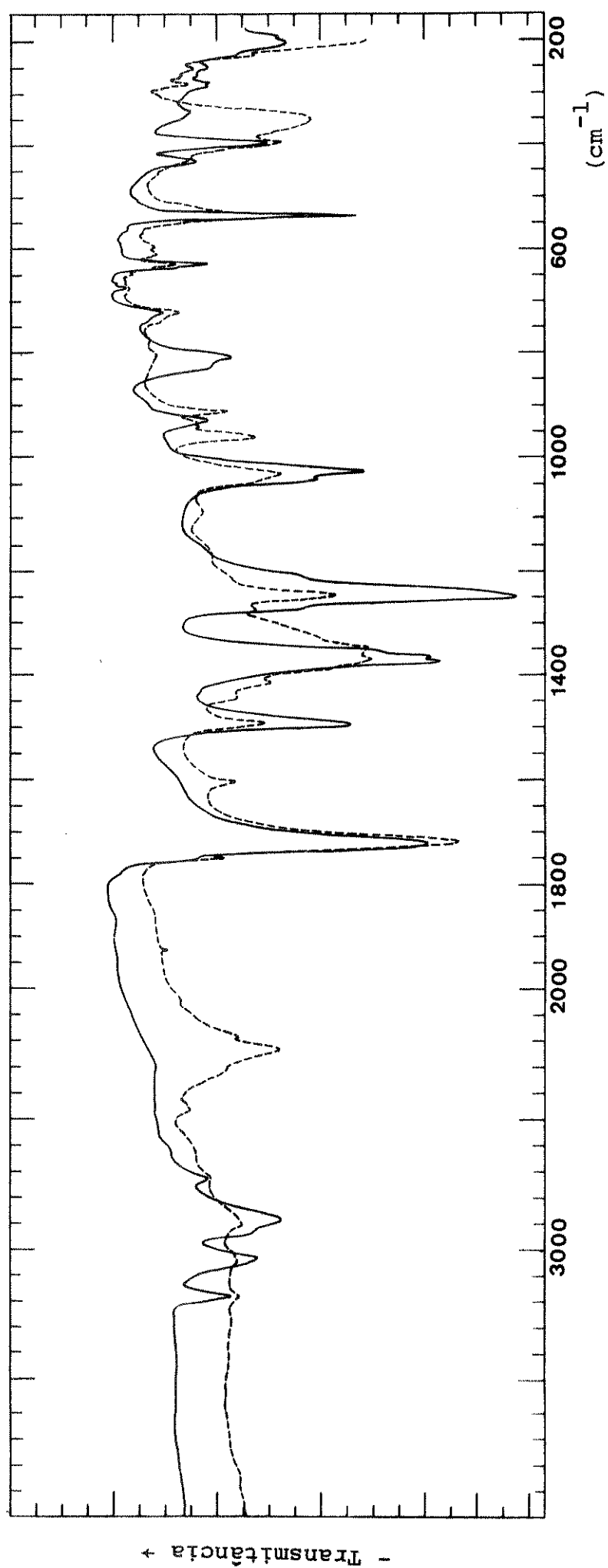


Figura 19. Espectros I.V. do composto $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{DA}$ e de seu análogo N-deuterado, entre $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$.

— $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{DA}$
 - - - $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{DA}^d$

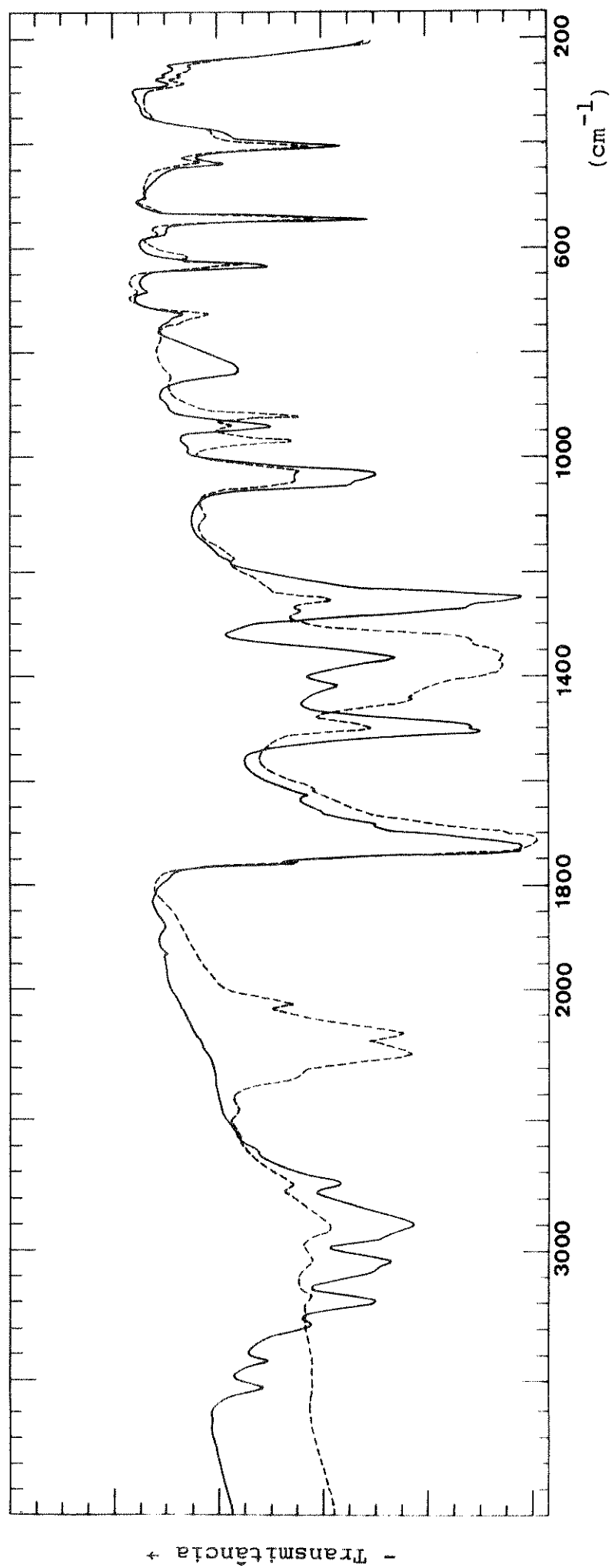


Figura 20. Espectros I.V. do composto GdBr₃-DA e de seu análogo N-deuterado, entre 4000-200 cm⁻¹.

— GdBr₃-DA
 - - - - GdBr₃-DA^d

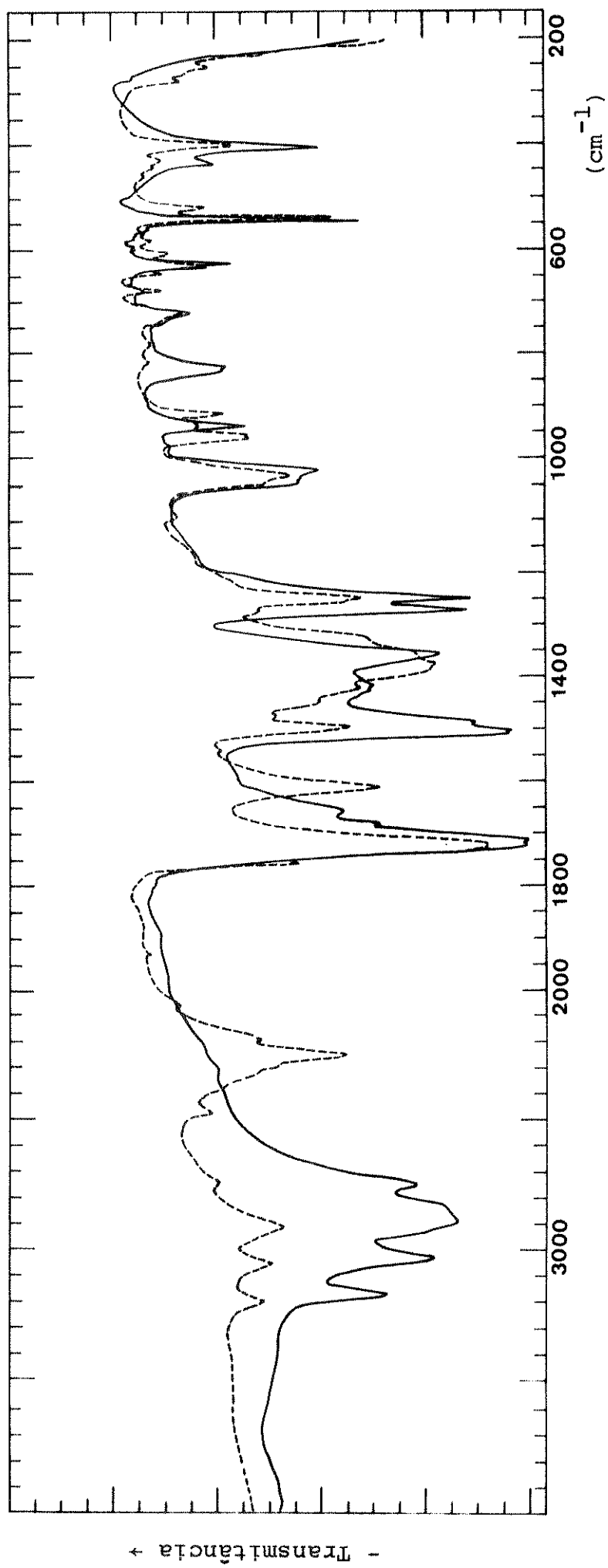


Figura 21. Espectros I.V. do composto $\text{DyBr}_3\text{-DA}$ e de seu análogo N-deuterado, entre $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$.

— $\text{DyBr}_3\text{-DA}$
 - - - $\text{DyBr}_3\text{-DA}^{\text{d}}$

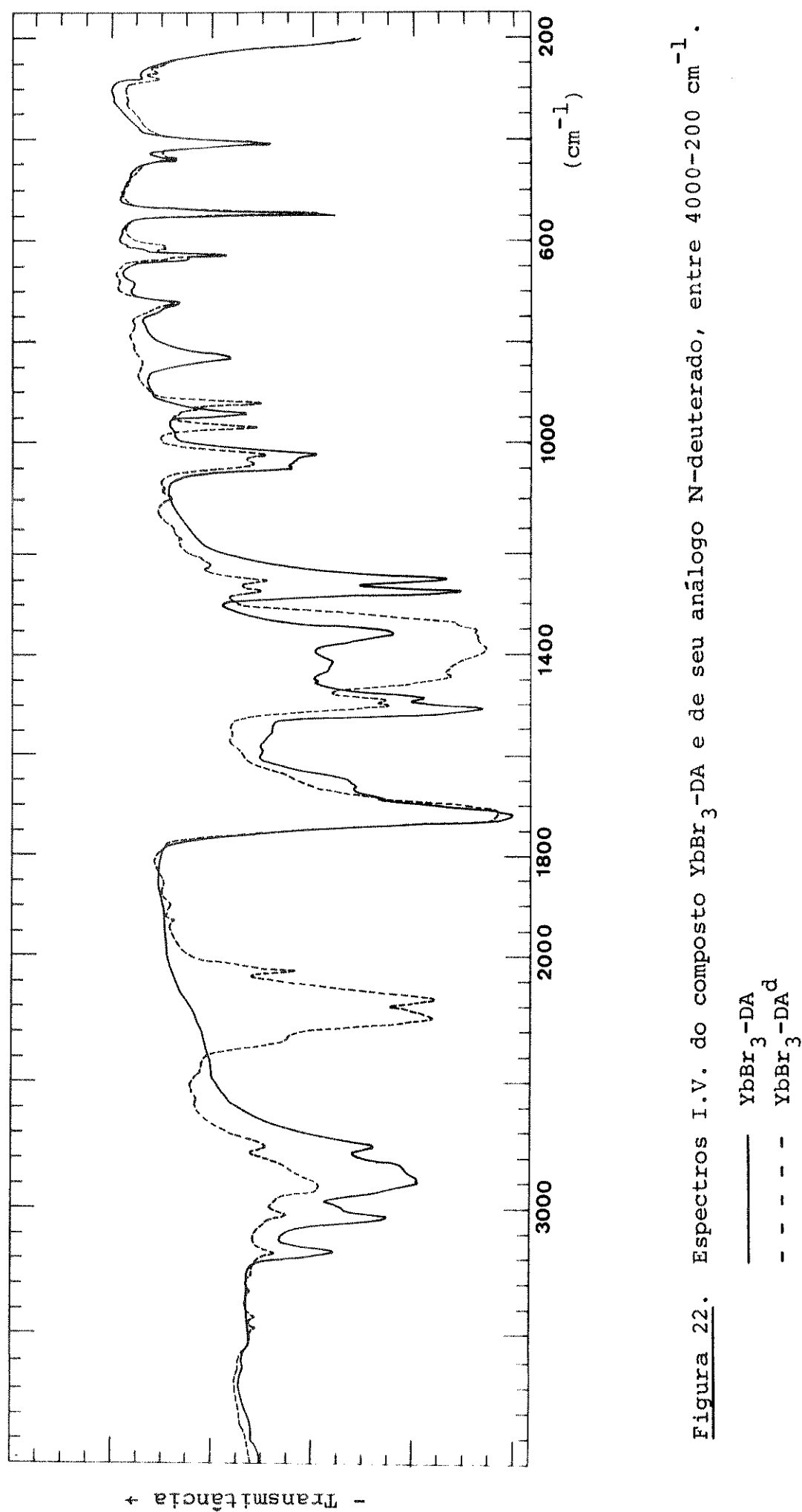


Figura 22. Espectros I.V. do composto YbBr₃-DA e de seu análogo N-deuterado, entre 4000-200 cm⁻¹.

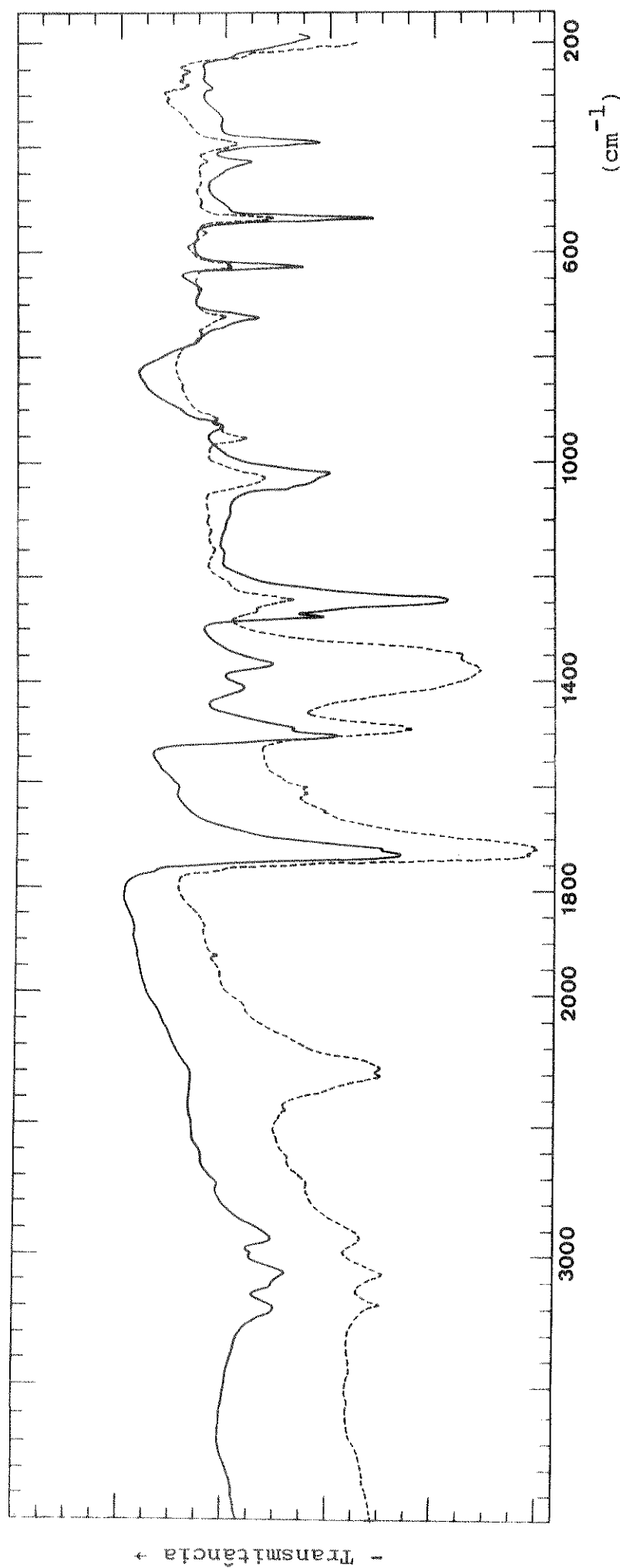


Figura 23. Espectros I.V. do composto NdI₃.3DA e de seu análogo N-deuterado, entre 4000-200 cm⁻¹.

— NdI₃.3DA
 - - - - NdI₃.3DA^d

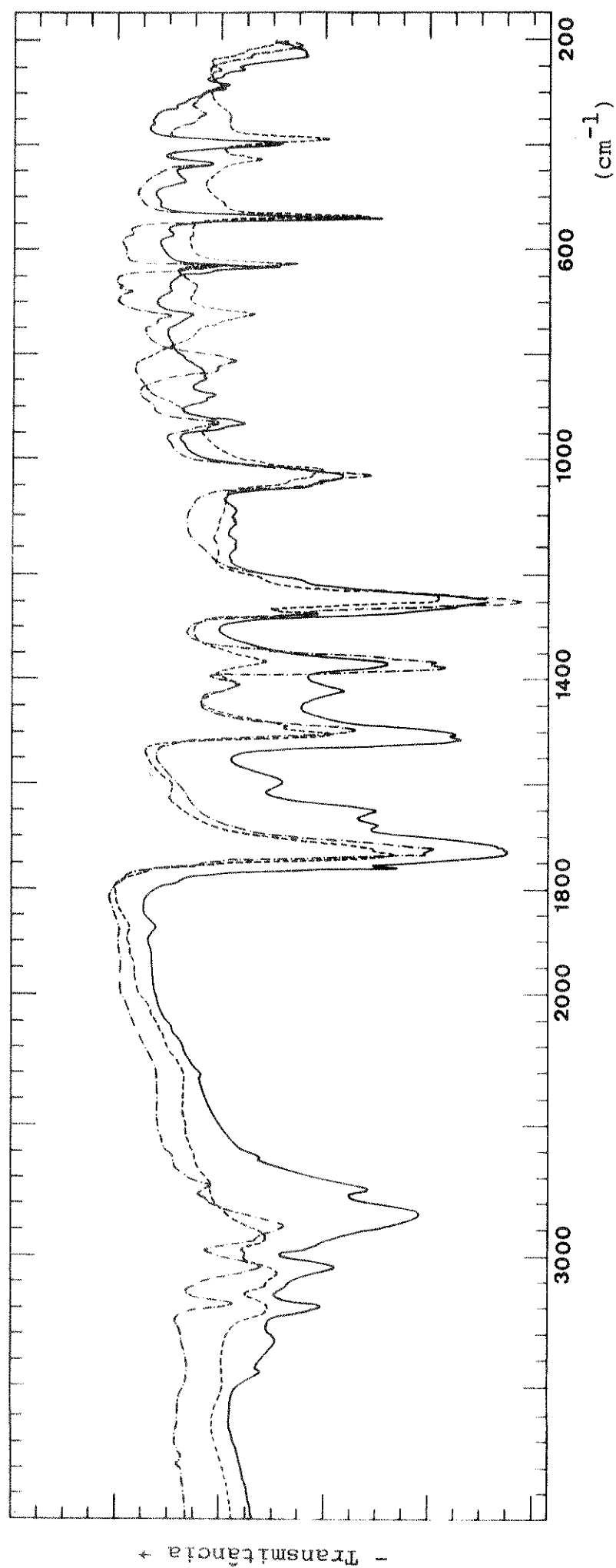


Figura 24. Espectros I.V. dos compostos $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$, $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{DA}$ e $\text{NdI}_3 \cdot 3\text{DA}$, entre 4000-200 cm^{-1} .

— $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$
 - - - $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{DA}$
 - . - . $\text{NdI}_3 \cdot 3\text{DA}$

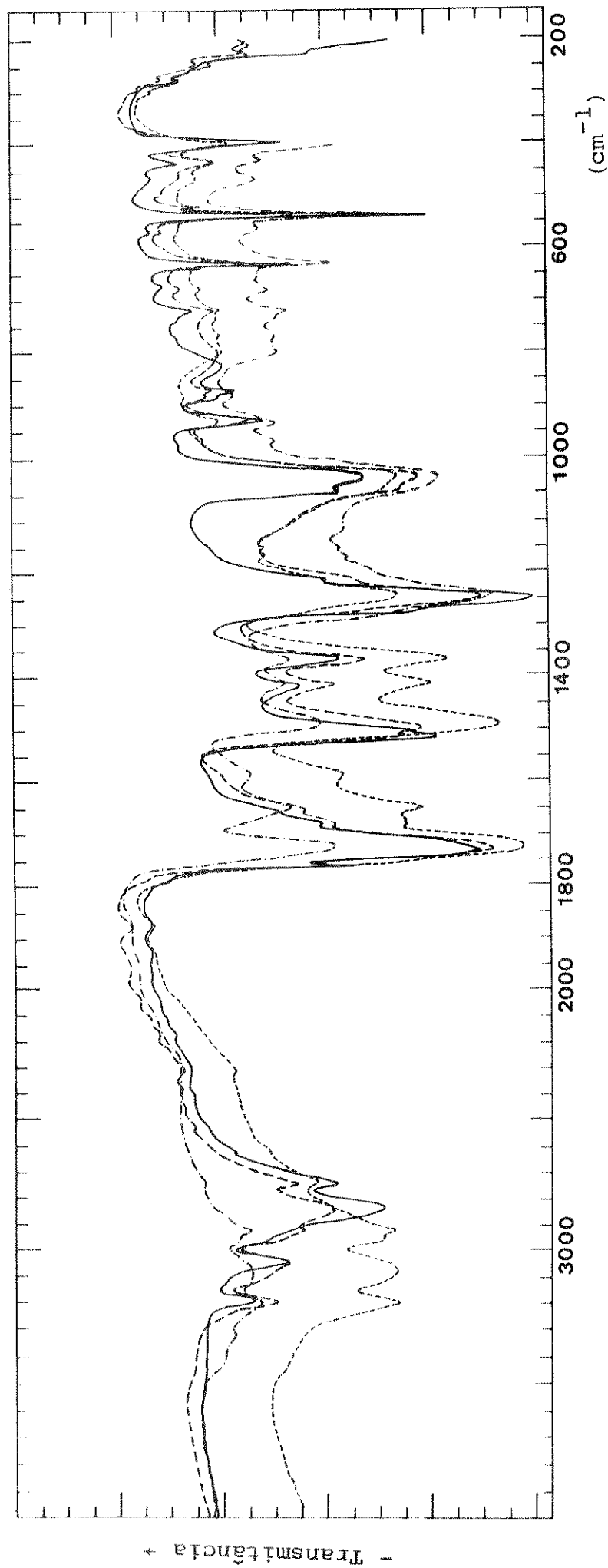


Figura 25. Espectros I.V. dos compostos obtidos da reação de DyCl_3 com DA, a diferentes temperaturas, entre 4000-200 cm^{-1} .

Espectro A: — $\text{DyCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ (sublimação do ligante a 60°C); Espectro B: - - - $\text{DyCl}_3 \cdot 3\text{DA}$ (sublimação do ligante até 125°C); Espectro C: - - - $\text{DyCl}_3 \cdot 2,5\text{DA}$ (sublimação do ligante de $130-150^\circ\text{C}$); Espectro D: - - - - - composto obtido a 150°C .

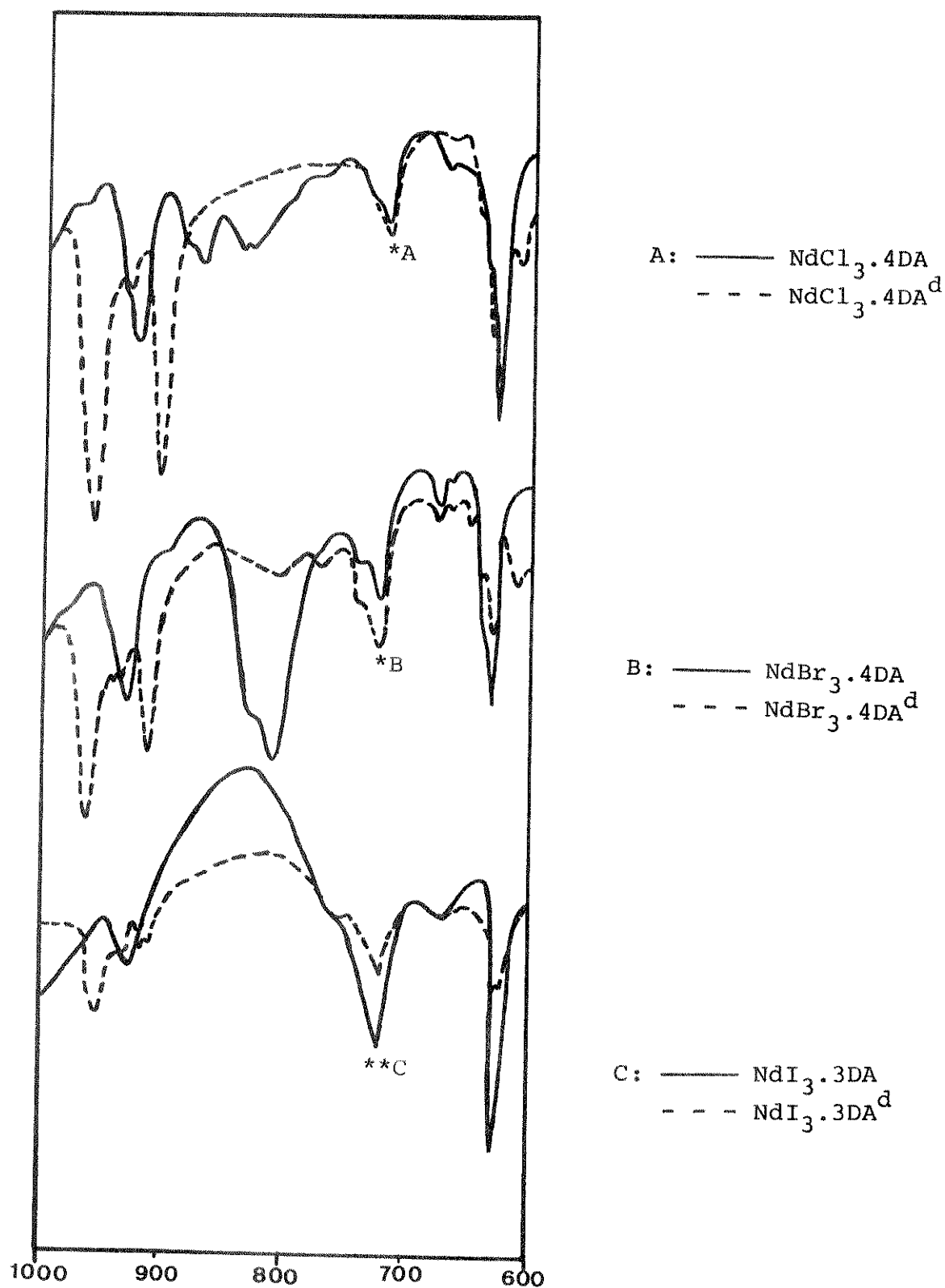


Figura 26. Espectros I.V. dos compostos $\text{NdCl}_3 \cdot 4\text{DA}$; $\text{NdBr}_3 \cdot 4\text{DA}$, $\text{NdI}_3 \cdot 3\text{DA}$ e de seus análogos N-deuterados, entre $1000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$.

* absorção do nujol

** compensado com nujol

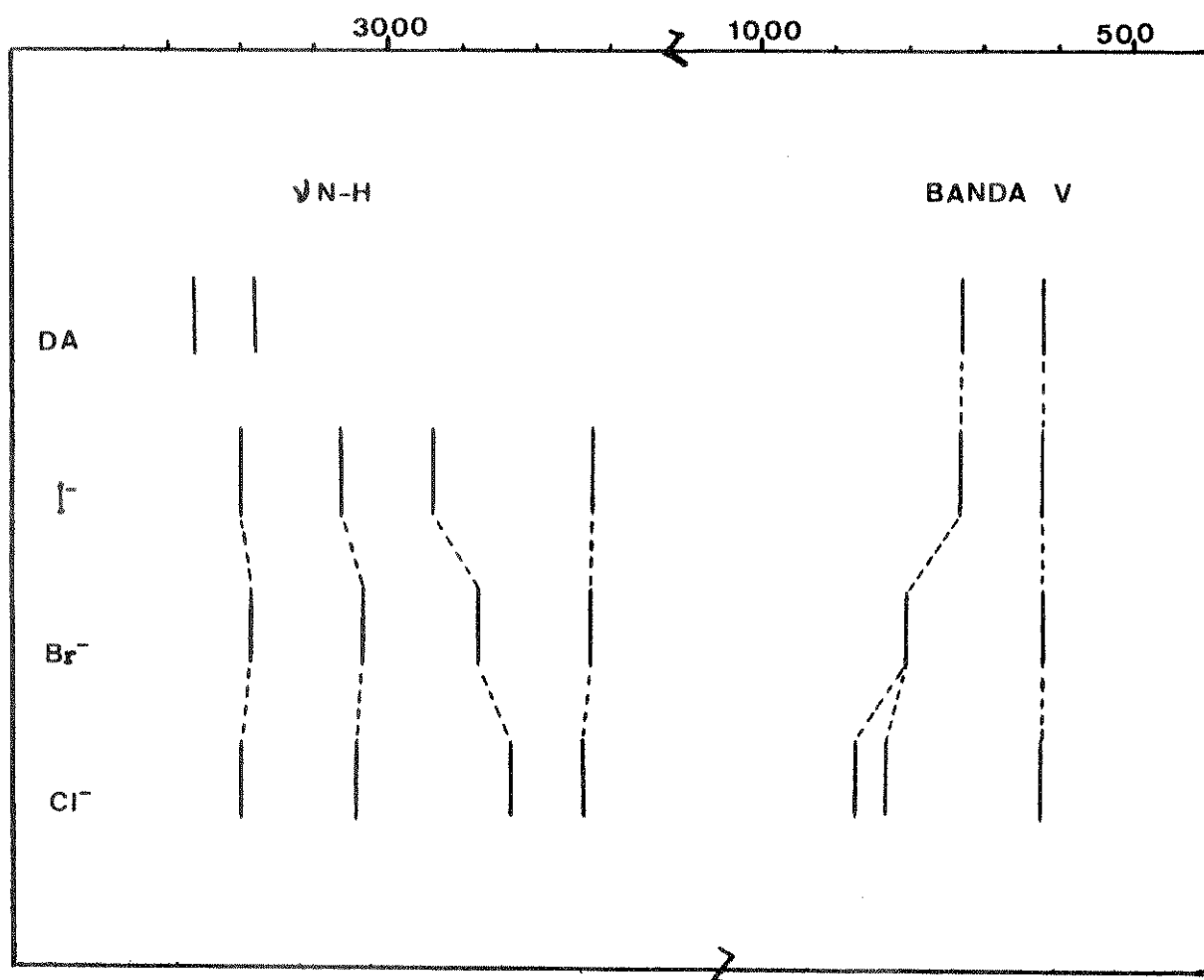


Figura 27. Correlação das frequências observadas na região do I.V., correspondentes ao νNH e à banda V, para a DA livre e para os haletos lantanídicos com DA.

V. CONCLUSÕES

O preparo de complexos do tipo $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{DA}$ em solução líquida apresenta uma série de dificuldades, devido à etanólise da molécula da diacetamida, possivelmente catalisada pelo cloreto lantanídico.

A preparação dos complexos de haletos lantanídicos com DA em fase sólida, elimina os problemas existentes com o solvente. Pudemos isolar espécies complexas do tipo $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{DA}$ ($X = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-).

A observação de modificações apreciáveis no espectro vibracional destas espécies, em relação ao da DA não complexada, nos leva a concluir:

- os espectros dos sistemas LnCl_3 -DA mostram dois conjuntos de bandas na região de $3200\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, um dos quais se encontra consideravelmente deslocado a menor frequência. Devido ao desaparecimento destas bandas com a N-deuteração, e o seu reaparecimento numa posição esperada, elas podem ser atribuídas à vibração de estiramento N-H.

Nestes dois conjuntos de bandas, um é sensível à substituição de halogênios e outro não, sendo este último o que se encontra em frequências mais altas.

Concluimos, portanto, haver nestas espécies diferentes ligações N-H (uma das quais mais livre de interação), o que está provavelmente associado ao fato observado de que há uma variação na intensidade da banda em 2840 cm^{-1} , por ocasião do aquecimento do sistema LnCl_3 -DA.

- que há um compromisso na interação simultânea cátion-ânion, que altera significativamente o espectro vibracional destas espécies, como nos casos dos sistemas de YbCl_3 , GdBr_3 e DyBr_3 com DA.

- que a interação metal-oxigênio nestes compostos é relati-

vamente fraca, pois praticamente não há um deslocamento no $\nu_{\text{C=O}}$ para regiões de frequência mais baixas, como geralmente se observa na complexação.

A complexação não afeta significativamente a ordem da ligação C=O, em relação à diacetamida livre, pois deve-se levar em conta que nesta molécula também existem pontes de hidrogênio do tipo >C=O...H-N< .

A caracterização das espécies complexas do tipo $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$, feita mediante medidas de condutância iônica em etanol, leva-nos a concluir que estas se comportam como eletrólitos fracos neste solvente.

O espectro de massa das espécies $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ apresenta uma boa correlação com o da diacetamida livre, mostrando que a variação do raio iônico do cátion não afeta o espectro.

VI. SUMÁRIO

Em solução etanólica a interação de cloretos lantanídicos (LnCl_3) com diacetamida (DA) produz etanólise do grupo $-\text{CONHCO}-$, com a formação de acetato de etila e acetamida (AA), a qual isolamos no complexo $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{AA}$.

Os compostos isolados a partir de reação em ausência de solvente mostram que o hidrogênio da ligação N-H interage com X^- através de ponte de hidrogênio. Observamos deslocamento do $\nu\text{N-H}$ bem como do $\pi\text{N-H}$, isto é, à medida que o primeiro se desloca para frequências mais baixas, a deformação N-H fora do plano se desloca no sentido reverso, conforme a ordem da diminuição do raio iônico $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

A interação do cátion com as duas carbonilas é fraca, isto é, do tipo íon-dipolo, de tal modo que não altera significativamente a ordem da ligação C=O , e, conseqüentemente, a natureza da ligação N-H. Contudo, em alguns casos, a interação simultânea do cátion e do ânion com o grupo $-\text{CONHCO}-$ parece ser importante.

Fizemos medidas de condutância iônica para as espécies $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ em etanol, as quais se comportaram como eletrólitos fracos neste solvente.

Obtivemos, também, espectros de massa para estas últimas espécies, os quais mostram boa correlação com o espectro da DA livre.

VII. SUMMARY

The interaction of lanthanide chlorides (LnCl_3) with diacetamide (DA) in anhydrous ethanol results in ethanolysis of the -CONHCO- group with generation of ethyl acetate and acetamide, which can be isolated as the $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ complex.

Reactions carried out with LnX_3 ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) in molten DA give rise to a system which shows considerable interaction between hydrogen bound to nitrogen and X^- through a hydrogen bond. The N-H stretching band as well as the $\pi\text{N-H}$ shift in a predicted way. While the $\nu\text{N-H}$ band is shifted to lower frequency, the out of plane N-H bending band shifts to higher frequency with decrease in the ionic radii $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

The cation-to-carbonyl interaction is interpreted to be weak, that is, of the ion-dipole type, so that the carbonyl bond order is basically the same as that of diacetamide in the trans-trans form. This means that the position of the N-H band is predominantly due to an N-H bound to halide interaction. However, in some cases, the simultaneous interactions of the cation and anion with the -CONHCO- group seem to be important.

Ionic conductance measurements in ethanol were performed for the $\text{LnCl}_3 \cdot 4\text{DA}$ complexes. These species behavior as weak electrolytes in this solvent.

The mass spectra of these complexes show a good correlation with that of the free ligand.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D.I. Ryabchicov and E.A. Terent'eva, C. R. Acad. Sci. USSR 51, 291 (1946); Chem. Abstr. 40, 6362 (1946).
2. D.I. Ryabchicov and E.A. Terent'eva, Izv. Akad. Nauk. USSR, Otd. Khim; Nauk 44 (1949); Chem. Abstr. 43, 4969 (1949).
3. J.K. Marsh, J. Am. Chem. Soc. 577 (1950).
4. J.K. Marsh, J. Chem. Soc. 1337 (1951).
5. N.K. Dutt, J. Indian Chem. Soc. 28, 533 (1951); Chem. Abstr. 46, 4945 (1951).
6. T. Moeller and V. Galasyn, J. inorg. nucl. Chem. 12, 259 (1960).
7. T. Moeller, V. Galasyn and J. Xavier, J. inorg. nucl. Chem. 15, 259 (1960).
8. C.L. Rollison and R.C. White, Inorg. Chem. 1, 281 (1962).
9. W.E. Bull, S.K. Madan and J.E. Willis, Inorg. Chem. 2, 303 (1963).
10. I. Lindquist, "Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds", Academic Press, New York, N.Y., 1963.
11. J.H. Bright, R.S. Drago, D.M. Hart, and S.K. Madan, Inorg. Chem. 4, 18 (1965).
12. T. Moeller and G. Vicentini, J. inorg. nucl. Chem. 27, 1477 (1965).
13. G. Vicentini and E. de Carvalho Filho, J. inorg. nucl. Chem. 28, 2987 (1966).
14. S.S. Krisnamurthy and S. Soundararajan, Curr. Sc. 35, 389 (1966).
15. G. Vicentini and R. Najjar, J. inorg. nucl. Chem. 30, 2771 (1968).
16. G. Vicentini, R. Najjar and C. Airoidi, An. Acad. brasil. Cienc. 41, 375 (1969).

17. S.S. Krishnamurthy and S. Soundararajan, *Curr. Sci.* 38, 16 (1969); *Chem. Abstr.* 70, 63649 (1969).
18. T. Uno and K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Japan* 34, 545 (1961).
19. T. Uno and K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Japan* 34, 551 (1961).
20. T. Uno, K. Machida and I. Hamanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan* 34, 1448 (1961).
21. C.S. Kraihanzel and S.C. Grenda, *Inorg. Chem.* 4, 1037 (1965).
22. P.S. Gentile, T.A. Shankoff and H.B. Gray, *Inorg. nucl. Chem. Lett.* 2, 293 (1966).
23. P.S. Gentile, T.A. Shankoff and J. Carlotto, *J. inorg. nucl. Chem.* 28, 979 (1966).
24. P.S. Gentile and T.A. Shankoff, *J. inorg. nucl. Chem.* 28, 1125 (1966).
25. P.S. Gentile and T.A. Shankoff, *J. inorg. nucl. Chem.* 28, 1283 (1966).
26. C.S. Kraihanzel and D.N. Stehly, *Inorg. Chem.* 6, 277 (1967).
27. P.S. Gentile and T.A. Shankoff, *J. inorg. nucl. Chem.* 29, 1393 (1967).
28. A.G. Hinze and W.L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.* 88, 1275 (1969).
29. P.S. Gentile and T.A. Shankoff, *J. inorg. nucl. Chem.* 27, 2301 (1965).
30. P.S. Gentile, J. Carlotto and T.A. Shankoff, *J. inorg. nucl. Chem.* 29, 1427 (1967).
31. A. Seminara, A. Musumeci and G. Condorelli, *Ann. Chim.* 59, 978 (1969).
32. B.B. Kedzia, P.X. Armendarez and K. Nakamoto, *J. inorg. nucl. Chem.* 30, 849 (1968).
33. J.P. Roux and J.C.A. Boeyens, *Acta crystallogr.* B25, 1700 (1969).

34. J.P. Roux and J.C.A. Boeyens, *Acta crystallogr.* B25, 2395 (1969).
35. D.N. Stehly and C.S. Kraihanzel, *Inorg. Chem.* 8, 470 (1969).
36. C. Airoidi and Y. Gushikem, *J. inorg. nucl. Chem.* 34, 3921 (1972).
37. Y. Gushikem, C. Airoidi and O.L. Alves, *J. inorg. nucl. Chem.* 35, 1159 (1973).
38. O.L. Alves, Y. Gushikem and C. Airoidi, *J. Inorg. nucl. Chem.* 36, 1079 (1974).
39. A.W. Baker, *J. Phys. Chem.* 61, 453 (1957).
40. W.M. Padgett, J.M. Tabbert and W.F. Hamner, *J. Chem. Phys.* 26, 959 (1957).
41. B. Cleverly and P.P. Williams, *Chem. & Ind.* 49, 1949.
42. J.B. Poly and P.L. Tardrew, *J. Chem. Soc.* 1081 (1948).
43. C. Nolde, S.O. Lawesson, J.H. Bowie e R.G. Cooks, *Tetrahedron* 24, 1051 (1968).
44. G. Tóth, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 64, 101 (1970).
45. Robert C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Co., 53rd ed., 1973 (C-76).
46. M.D. Taylor and C.P. Carter, *J. inorg. nucl. Chem.* 24, 387 (1962).
47. H.A. Flaschka, *EDTA titrations*, 2a. ed., Pergamon Press, pg. 64.
48. E.A. Kabat, "Experimental Immunochemistry", Charles C. Thomas Publisher, Cap. XII, pg. 282, (1965).
49. C.A. Abeledo and I.M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 2893 (1931).
50. W.D. Phillips, *J. Chem. Phys.* 23, 1363 (1955).
51. W. Gerrard, M.F. Lappert, H. Pyszora and J.W. Wallis, *J. Chem. Soc.* 2144 (1960).

52. T. Uno, K. Machida and Y. Saito, *Spectrochim. Acta* 27A, 833 (1971).
53. Y. Kuroda, Y. Saito, K. Machida and T. Uno, *Bull. Chem. Soc. Japan* 45, 2371 (1972).
54. A.M. El-Aggan, D.C. Bradley and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* 2092, 1958.
55. W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7, 81 (1971).
56. T. Moeller, P.A. Zimmerman, V.D. Aftandilian, G.W. Cullen, V.D. Galasyn, D.S. Smith and G.C. Giffin, *Selecta Chimica* n^o 20, 3 (1961).
57. Barak and Hartley, *Z. physikal. Chem.*, 165, 273 (1933).
58. C.M. Lee and W.D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 571 (1962).
59. A. Nakahara, Y. Saito and H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Japan* 25, 331 (1952).
60. Y. Kuroda, Y. Saito, K. Machida and T. Uno, *Bull. Chem. Soc. Japan* 45, 2413 (1972).
61. Y. Kuroda, Y. Saito, K. Machida and T. Uno, *Spectrochim. Acta* 27A, 1481 (1971).
62. K. Machida, Y. Kuroda, T. Uno and S. Hayashi, *Spectrochim. Acta* 30A, 125 (1974).