

Síntese de Difenilfosfinatos de Gadolínio através da precipitação por via úmida.

Luis Felipe Bricks Bim¹ (IC), Marco Aurélio Cebim¹ (PQ)*, Elizabeth Berwerth Stucchi¹ (PQ)

¹Instituto de Química de Araraquara – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

IQ – UNESP/Arar. – DQGI – LML – Rua Prof. Francisco Degni, nº 55, Quitandinha, Araraquara/SP, CEP: 14800-060.

Palavras Chave: Difenilfosfinato, Gadolínio, Via Úmida, Polímeros de Coordenação.

Introdução

Difenilfosfinatos de lantanídeos são compostos de coordenação provenientes da reação entre cloretos de lantanídeos e o ácido difenilfosfínico; apresentam acentuada estabilidade térmica (~450 °C), baixa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos e inorgânicos comumente utilizados em laboratório, alta eficiência^{1,2,3} de conversão da radiação do tipo ultravioleta em radiação visível ($\Phi > 50\%$, método de Brill). Stucchi e col. sugerem que a estrutura desses difenilfosfinatos seja de natureza polimérica^{1,2,4}, supondo-se a existência de dois sítios de coordenação, um centro-simétrico e outro não centro-simétrico. Recentemente, Rosa⁴, estudando os sistemas ternários La-Ce-Eu/La-Ce-Tb, apresentou uma fórmula estrutural para os polímeros de coordenação sintetizados como $[Ln_2(dpp)_6]_n$, onde a unidade binuclear apresenta um ligante difenilfosfinato coordenado na forma quelato com cada um dos cátions trivalentes de lantanídeos e entre os cátions, dois ligantes difenilfosfinatos ligados em ponte.

Com o presente estudo deseja-se verificar o comportamento dos difenilfosfinatos frente ao excesso de metal em relação ao ligante e vice-versa, os modos de coordenação dos ligantes difenilfosfinato aos cátions metálicos e propor uma estrutura mais detalhada para estes complexos, visando classificá-los como “metal-organic frameworks” ou redes de coordenação⁵.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foram sintetizados difenilfosfinatos de gadolínio nas proporções molares $Ln^{3+}:dpp^-$ 1:1 [GD1], 1:2 [GD2], 1:3 [GD3], 2:1 [GD4] e 3:1 [GD5] e estes foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (Figura 1). Observa-se o desaparecimento das bandas referente aos estiramentos da hidroxila do Hddp (1684 cm^{-1}) nos complexos sintetizados, da mesma maneira que as deformações angulares $\delta P-O-H$ (961 cm^{-1}) e as $\nu O-H$ +Ressonância de Fermi, indicando que houve a ionização total do ácido. Além disso, deslocamentos das bandas dos estiramentos $\nu P-O$ do ligante e dos complexos, (i) assimétricos de 1180 cm^{-1} para 1146 cm^{-1} , e (ii) simétricos de 1070 cm^{-1} para 1054 cm^{-1} , respectivamente, confirmam que o oxigênio do grupo fosfinato tenha se coordenado ao íon Gd^{3+} . Estes resultados corroboram os obtidos anteriormente por Stucchi e colaboradores^{1,2,3,4}.

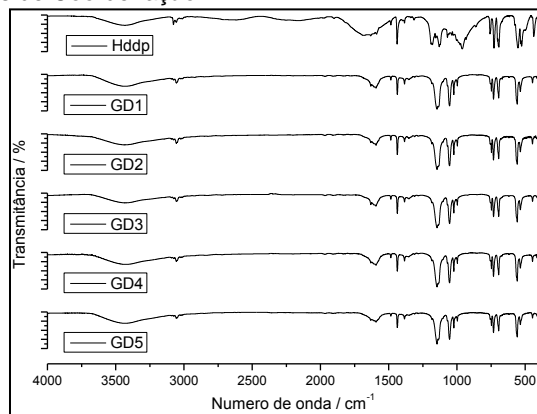


Figura 1. Espectro Vibracional na Região do Infravermelho do ácido difenilfosfínico [Hddp] e dos difenilfosfinatos de gadolínio.

Análises por difração de raios X indicaram complexos de estruturas semelhantes aos obtidos por Stucchi e colaboradores^{1,2,3}. A análise termogravimétrica apontou decomposição dos complexos em duas etapas: (i) em ~700 °C, queima para a formação de metafosfato de gadolínio, $Gd(P_3O_9)$ e (ii) em ~900 °C, decomposição deste fosfato para ortofosfato de gadolínio, $Gd(PO_4)$. A espectroscopia de refletância difusa denotou as absorções intraconfiguracionais do gadolínio em 307 nm (transição $4f \rightarrow 5d$) e as absorções do ligante na região de 350 a 380 nm (transição $n \rightarrow \pi^*$).

Conclusões

Os resultados das análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho evidenciam que houve a formação dos compostos de coordenação de interesse. Os dados de XRD, DRS, TG e DTA, aliadas a futuras análises de RSS, NMR-³¹P e medidas de área superficial, serão capazes de melhor descrever a estrutura e as propriedades ópticas dos difenilfosfinatos sintetizados.

Agradecimentos

IQ–UNESP/Arar. e CNPq.

¹ Stucchi, E. B.; Scarpari, S. L.; Couto dos Santos, M. A. e Leite, S. R. *A. J. Alloys Compd.* 275-277 (1998) 89-92.

² Francisco, C. S.; Stucchi, E. B. e de Abreu, E. M. *J. Alloys Compd.* 418 (2006) 234-237.

³ Abreu, E. M.; Francisco, C. S.; Klein, S. I. e Stucchi, E. B. *Optical Materials* 35 (2013) 332-337.

⁴ Rosa, L. H. Z. R. *Propriedades estruturais e espectroscópicas de complexos de difenilfosfinatos dos sistemas ternários La-Ce-Eu/La-Ce-Tb.* Dissertação (Mestrado em Química) – IQ – UNESP/Arar., 2014.

⁵ Pery IV, J. J.; Perman, J. A.; Zawarotko, M. J. *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 1400-1417.