

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOLANTANÍDEOS DO TIPO $\text{LnCp}_{3-x}(\text{R-SO}_3)_x$

Eliana M. Aricó e Elisabete J. Pessine

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN
Coordenadoria de Engenharia e Ciência dos Materiais - MMM
C.P. 11049, CEP 05422-970, São Paulo, Fax : (011) 816 9370

RESUMO

Os compostos organometálicos de lantanídeos apresentam, de maneira geral, propriedades térmicas muito diversas das de seus sais puramente inorgânicos. Os compostos LnCp_3 , por exemplo, fundem em temperaturas que variam de 300 a 400 °C ao longo da série lantanídica. Esta propriedade nestes compostos pode ser potencialmente explorada em substituição dos sais anidros de lantanídeos na obtenção de lantanídeos metálicos, em meio de sais fundidos, pois o abaixamento da temperatura do processo pode representar uma considerável economia de energia. Compostos do tipo $\text{LnCp}_{x-3}(\text{R-SO}_3)_x$ (com $\text{Ln} = \text{Yb}$ e $\text{R} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ e C_6H_5 e $\text{Ln} = \text{Lu}$ e $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) foram preparados através da reação, em meio de THF, entre o KCp e os respectivos sais lantanídicos $\text{Ln}(\text{R-SO}_3)_3$ aquecimento a 150°C, dos sais hidratados. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia de absorção nas regiões do infravermelho e infravermelho distante, espectroscopia de absorção eletrônica determinação do teor de Ln.

Palavras-chaves: organolantanídeos, sulfonatos

INTRODUÇÃO

Compostos organometálicos de lantanídeos vêm despertando interesse tanto na pesquisa fundamental, em estudos estruturais, como na área aplicada, no estudo de seu emprego em síntese orgânica e em catálise⁽¹⁾. Dentre os ânions orgânicos mais apropriados para a síntese destes compostos está o ciclopentadieneto, Cp^- , que satisfaz tanto requisitos eletrostáticos como favorece a saturação da esfera de coordenação do íon $\text{Ln}(\text{III})$.

Sais do tipo LnCp_3 ou $\text{LnCp}_{3-x}\text{X}_x$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$) apresentam propriedades térmicas muito diversas daquelas dos compostos puramente inorgânicos. Os LnCp_3 , por exemplo, fundem a temperaturas que variam de 300 a 400°C, dependendo do centro metálico⁽¹⁾.

Do ponto de vista de sua estabilidade térmica e baixo ponto de fusão, compostos organolantanídicos podem ser potencialmente explorados em relação ao seu emprego em processo de redução eletrolítica em meio de sais fundidos.

ABSTRACT

The organometallic compounds of the lanthanide present, generally, thermal properties very diverse from that of their purely inorganic salts. The compounds LnCp_3 , for example, melt at temperature range varying between 300 and 400°C along the lanthanide serie. This property of these class of compounds can be potentially explored employing organolanthanides in substitution of the anhydrous lanthanides salts in metal winning from melt salts, since lowering the process temperature permits considerable save of energy. Compounds like $\text{LnCp}_{x-3}(\text{R-SO}_3)_x$ (with $\text{Ln} = \text{Yb}$ and $\text{R} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ and C_6H_5 or $\text{Ln} = \text{Lu}$ and $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) were prepared trough the reaction, in THF, of KCp and the respective anhydrous $\text{Ln}(\text{R-SO}_3)_3$ salts, which were obtained by heating the hydrated salts at 150°C. The characterization was performed by IR and FIR spectroscopy, electronic absorption spectroscopy and metal analyze.

Key-words: organolanthanides, sulfonates

Os sais lantanídicos com ânions sulfonatos, por outro lado, apresentam uma vantagem muito grande em relação aos cloretos, visto que podem ser desidratados diretamente por aquecimento a ~150 °C permanecendo estáveis na forma anidra.

Entre os sais mistos com ânions inorgânicos e o ânion Cp^- são conhecidos os do tipo $[\text{LnCp}_2\text{X}]_2$ que tem estruturas diméricas formadas por pontes entre os ânions X, por exemplo Cl^- ⁽²⁾ e CF_3SO_3^- ⁽³⁾, com o cátion lantanídico envolvido em um arranjo tetraédrico.

Compostos do tipo LnCpX_2 são conhecidos também com os ânions acima citados^(4,5) porém apresentam estrutura monomérica. A saturação da esfera de coordenação do centro metálico, neste caso, ocorre pela presença de três moléculas de THF coordenadas ao $\text{Ln}(\text{III})$, conferindo a estes compostos a estequiometria $\text{LnCpX}_2(\text{THF})_3$, com o íon lantanídico envolvido em um arranjo pseudo octaédrico.

PARTE EXPERIMENTAL

Todas as etapas de síntese e purificação dos compostos foram realizadas sob atmosfera de argônio com técnicas de Schlenk. O solvente THF foi purificado

por refluxo sobre potássio e destilado no momento de seu uso.

Os sais $\text{Ln}(\text{R-SO}_3)_3$ anidros ($\text{Ln} = \text{Yb}$ e Lu , $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, Bz e $\text{Ln} = \text{Yb}$, $\text{R} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, tol) foram obtidos pelo aquecimento a 150°C dos respectivos sais hidratados.

Os compostos $\text{LnCp}_{3-x}(\text{R-SO}_3)_x$ foram preparados pela reação entre os respectivos sais lantanídicos anidros e KCp , na relação molar 1:2, nas condições apresentado na Tabela I.

Tabela I - Dados da síntese de $\text{LnCp}_{3-x}(\text{R-SO}_3)_x$.

Sal de Ln	Temp.	Duração	Produto
$\text{Yb}(\text{BzSO}_3)_3$	refl. (66°C)	5 dias	$\text{YbCp}_2(\text{BzSO}_3)$
$\text{Yb}(\text{ToISO}_3)_3$	amb.	8 dias	$\text{YbCp}(\text{ToISO}_3)_2$
$\text{Lu}(\text{BzSO}_3)_3$	amb.	8 dias	$\text{LuCp}(\text{BzSO}_3)_2$

A purificação foi feita por extração contínua com THF. Após remoção do solvente, por evaporação a vácuo, os compostos foram isolados no estado sólido e mantidos em tubos de Schlenk sob argônio.

A determinação do teor de lantanídeo foi feita por titulação complexométrica com EDTA e ortoxilenol orange como indicador.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O acompanhamento da evolução das reações pode ser feito visualmente, no caso de $\text{Yb}(\text{III})$, através da mudança de coloração do meio reacional, de incolor para verde intenso até amarelo-alaranjado, que é a cor característica dos compostos do tipo $\text{YbCp}_{3-x}\text{X}_x$. Contudo observou-se que embora empregada a mesma relação molar dos reagentes em todos os casos, os produtos apresentaram diferentes estequiometrias que foram evidenciadas pelos resultados das técnicas usadas em sua caracterização.

Na Tabela II são apresentados os respectivos teores de Ln que possibilitaram propor as estequiometrias dos compostos.

Tabela II - Teores de Ln

%Ln	$\text{YbCp}_2(\text{BzSO}_3)$	$\text{YbCp}(\text{ToISO}_3)_2$	$\text{LuCp}(\text{BzSO}_3)_2$
calc	37,58	29,81	31,58
exp	37,41	30,78	29,85

Os espectros de absorção na região do IV, registrados em matriz de KBr, Figuras 1 a 3, apresentam as bandas dos modos vibracionais característicos do ânion $\eta^5\text{-Cp}^-$ (⁶), ν_{CH} em ~ 3100 , ω_{CC} em $\sim 1410 - 1400$, ν_{SC} em $1100 - 1150$, δ_{CH} em 1000 e γ_{CH} em $770 - 830 \text{ cm}^{-1}$. As bandas dos estiramentos característico do grupo SO, ν_{ASO} em $\sim 1199 - 1246$, ν_{SSO} em $\sim 1050 - 1060$, δ_{ASO} em $535 - 544$, δ_{SSO} em $565 - 570$. A ausência de bandas características dos modos vibracionais do THF confirmam ainda a estequiometria dos compostos, que não apresentam este solvente coordenado ao centro metálico.

Os espectros de absorção na região do IR distante (700 a 50 cm^{-1}), onde ocorrem as vibrações oriundas da estrutura dos compostos, foram registrados em matriz de polietileno (Figuras 4 a 6). A comparação da forma e número de suas bandas permite concluir que os compostos $\text{YbCp}(\text{ToISO}_3)_2$ e $\text{LuCp}(\text{BzSO}_3)_2$ são isomorfos, fato concordante com suas estequiometrias, enquanto que $\text{YbCp}_2(\text{BzSO}_3)$ apresenta um arranjo diferente dos demais.

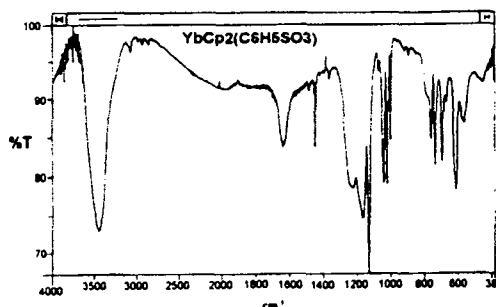


Figura 1: Espectro de absorção IR do composto $\text{YbCp}_2(\text{BzSO}_3)$

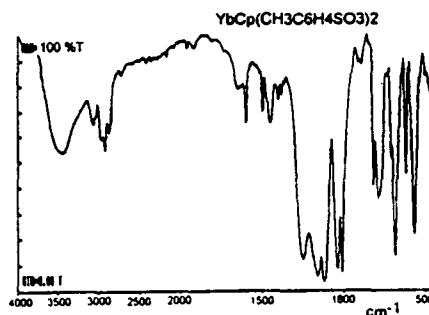


Figura 2: Espectro de absorção IR do composto $\text{YbCp}(\text{ToISO}_3)_2$

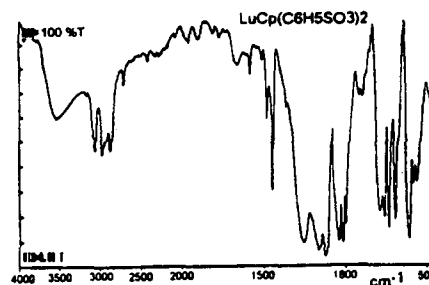


Figura 3: Espectro de absorção IR do composto $\text{LuCp}(\text{BzSO}_3)_2$

Também em matriz de KBr foi registrado o espectro de absorção eletrônica do $\text{YbCp}_2(\text{BzSO}_3)$.

Foram observados três bandas em 10683, 10240 e 10152 cm^{-1} referentes às transições $f-f$ do nível fundamental $^2F_{7/2}$ para a componente $^2F_{5/2}$. Em comparação ao composto puramente organometálico YbCp_3 (7) o conjunto de bandas apresenta-se deslocado, porém não equivalente às regiões das bandas dos compostos de Yb(III) puramente inorgânicos, cujas ligações são preponderantemente iônicas.

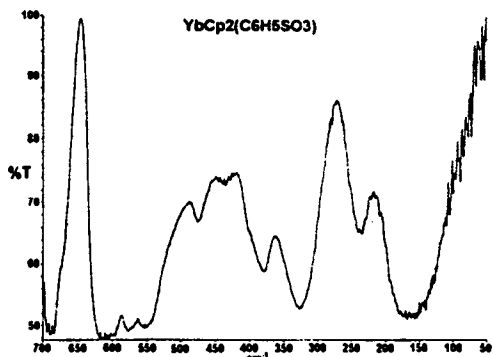


Figura 4: Espectro de absorção IR distante do composto $\text{YbCp}_2(\text{BzSO}_3)$

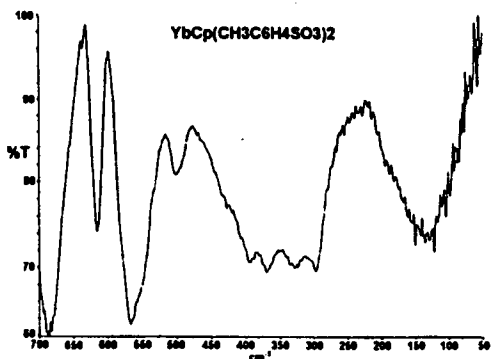


Figura 5: Espectro de absorção IR do composto $\text{YbCp}(\text{ToIISO}_3)_2$

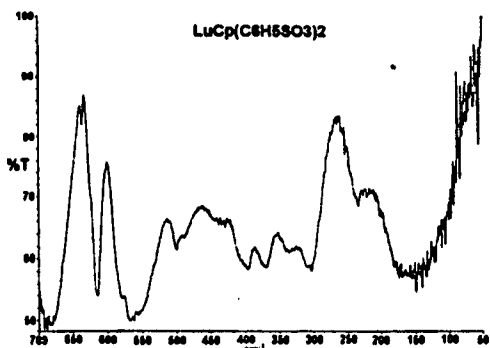


Figura 6: Espectro de absorção IR do composto $\text{LuCp}(\text{BzSO}_3)_2$

O espectro de absorção do composto $\text{YbCp}_2(\text{BzSO}_3)$, registrado em matriz de teflon, na

região do ultravioleta exibe uma banda intensa em 2667cm^{-1} que se atribui a uma transferência de carga ligante-metal.

CONCLUSÕES

Os sais do tipo $\text{Ln}(\text{R-SO}_3)_3$ podem ser empregados satisfatoriamente na obtenção de compostos do tipo $\text{LnCp}_{3-x}\text{X}_x$. Contudo deve-se atentar para a temperatura e tempo de reação, pois estas representam um fator importante na estequiometria dos compostos. Isto se deve a fato do íon lantanídeo coordenar-se preferencialmente ao oxigênio do ânion sulfonato dificultando sua substituição pelo íon Cp.

Os espectros de absorção eletrônica e de transferência de carga de $\text{YbCp}_2(\text{BzSO}_3)$ evidenciam uma contribuição covalente às interações Ln-L.

A ausência de moléculas de THF coordenadas ao íon Ln(III) permite sugerir que os ânions R-SO_3^- devem estar coordenados de forma bidentada formando pontes entre os centros metálicos possibilitando a saturação de suas esferas de coordenação.

AGRADECIMENTO

A autora E.M.A., bolsista recém doutor, agradece ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) SCHUMANN, H.; GENTHE, W. Organometallic compounds of the rare earth in HANDBOOK ON THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF THE RARE EARTH, eds Geschneidner, Jr. K.A.; Eyring, L. p 445 - 571, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- (2) AKHNOUKH, T.; MÜLLER, J.; QIAU, K.; LI, X.F.; FISCHER, R.D. Metal-bridging versus chelating $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2$ - ligands in binuclear complexes (III). the crystal structure of $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Yb}(\mu\text{Br})_2]$ and non-sublimed $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}(\mu\text{Cl})_2]$. J. Organometal. Chem., V.408, p47 - 60, 1991.
- (3) STEHR, J.; FISCHER, R.D. Bis(cyclopentadienyl)-ytterbium(III)triflat. Ein Zweikernkomplex mit trifluoromethylsulfonat - Brücken. J. organometal. Chem., V.430, C1, 1992.
- (4) DAY, C.S.; DAY, V.W.; ERNST, R.D.; VOLLMER, S.H. Crystal and molecular structure of cyclopentadienyl erbium dicloride tris(tetrahydrofuranate) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{ErCl}_2(\text{THF})_3$, Organometal., p 998 - 1003, 1982.
- (5) SCHUMANN, H.; MEESE-MARKTSCHIEFFEL, J.A.; DIETRICH, A. Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide LIV. Von Lanthanoldtriflat zur Monocyclopentadienyllanthanoideverbindung. Organolanthanoide-chemie einmal ganz anders. J. Organometal. Chem. V. 377, C5-C8, 1989.
- (6) FRITZ, H.P.; infrared spectra of cyclopentadienyl compounds, in Adv. Organometal. Chem pg 239 -316. ed. by Stone F.G.A.; West, R.; Academic Press, New York, 1984.
- (7) FISCHER, R.D.; FISCHER, H., Innere Elektronenanregungen von tricyclopentadienylkomplexen des Ytterbiums. J. Organometal. chem., V.4, p. 412 -414, 1995.