

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
(UNESP)**

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

Leticia Bueno dos Santos

**Estudo de parâmetros cinéticos e físico-químicos envolvidos na precipitação
de difenilfosfinato de európio(III)**

ARARAQUARA

2018

LETICIA BUENO DOS SANTOS

Estudo de parâmetros cinéticos e físico-químicos envolvidos na precipitação de difenilfosfinato de európio(III)

Monografia apresentada ao Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

**Araraquara
2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

S237e Santos, Leticia Bueno dos
Estudo de parâmetros cinéticos e físico-químicos
envolvidos na precipitação de difenilfosfinato de
európio(III) / Leticia Bueno dos Santos. –
Araraquara : [s.n.], 2018 47
f. : il.

Trabalho de conclusão (bacharelado) – Universidade
Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Marco Aurélio Cebim

1. Compostos de európio. 2. Cinética química.
3. Condutividade elétrica. 4. Polimerização. 5. Polímeros de
coordenação. I. Título.

LETICIA BUENO DOS SANTOS

Estudo de parâmetros cinéticos e físico-químicos envolvidos na
precipitação de difenilfosfinato de európio(III)

Monografia apresentada ao Instituto de Química, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para obtenção do grau de
Bacharel em Química

Araraquara, 13 de dezembro de 2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química - UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Denis Ricardo Martins de Godoi
Instituto de Química - UNESP, Araraquara

Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim
Instituto de Química - UNESP, Araraquara

Dedico este trabalho à minha família, por sempre acreditar em mim e me dar forças para continuar, mesmo quando eu pensei que não conseguiria.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por todo o amor e carinho de sempre, e por não terem medido esforços para que eu chegasse até aqui.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim, por acreditar em mim e me auxiliar no desenvolvimento desse projeto.

Aos meus colegas de laboratório, pela ajuda e experiências compartilhadas.

À minha irmã, Larissa, por ser a melhor companheira da vida e minha musa inspiradora.

Ao meu cunhado, Pedro, por me lembrar constantemente o quanto é bom desacelerar.

Ao meu melhor amigo, Fauller, por me dar a honra de compartilhar a vida com ele.

Ao Queridão, por tornar as práticas de laboratório mais divertidas e colorir meus dias.

A todos aqueles que direta ou indiretamente, estiveram comigo nessa jornada.

*"A mulher que você está se tornando vai lhe custar
pessoas, relacionamentos, espaços e coisas
materiais. Escolha ela acima de tudo."*

Autoria desconhecida

RESUMO

Nas últimas décadas, a busca por compostos poliméricos altamente porosos e cristalinos tornou-se o foco de muitas pesquisas ao redor do mundo. Isso vem despertando grande interesse da comunidade científica, bem como de diversas áreas da tecnologia, frente às potencialidades para aplicações tecnológicas de alto valor agregado desses materiais. Para que tais compostos apresentem as funcionalidades desejadas em sistemas reais, é necessário um rigoroso e amplo conhecimento do processo de síntese. O presente trabalho teve por objetivo estudar alguns parâmetros físico-químicos e cinéticos envolvidos na precipitação de difenilfosfinatos de európio(III) - $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$, que são polímeros de coordenação nanoestruturados, com partículas em forma de nanobastões e/ou nanofios. Buscou-se também propor formas de reduzir e/ou controlar a velocidade de precipitação desses materiais, de forma a se obter materiais mais homogêneos com real potencial de aplicação. Foram realizadas medidas de condutividade das espécies reagentes individualmente e no sistema reacional como um todo. Essas medidas também foram realizadas variando-se a massa do ácido empregado, o ácido difenilfosfínico (*Hdpp*). Avaliou-se também a evolução do pH do meio reacional nas mesmas condições em que se estudou a condutividade, a fim de se compreender os processos complexos envolvidos na precipitação dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. Os resultados experimentais evidenciaram comportamento de eletrólito fraco para o *Hdpp* e de eletrólito forte para o íon $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, bem como os equilíbrios vigentes em cada etapa do processo de síntese. Foi proposta a esterificação do ácido difenilfosfínico no éster correspondente, de forma que sua hidrólise no meio reacional pudesse reduzir a velocidade de reação na síntese dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. Duas tentativas de desalquilação foram realizadas, sendo uma delas em atmosfera inerte e a outra, em atmosfera oxidante. Para esses dois tipos de atmosfera, os resultados não se mostraram promissores.

Palavras-chave: Polímeros de coordenação. Difenilfosfinatos de európio(III). Cinética. Velocidade de reação.

ABSTRACT

In the last decades, the search for highly porous and crystalline polymer compounds has become the focus of many researches all over the world. This has generated a growing interest of the scientific community and several areas of technology, due to their potentialities for applications of high added value. For such compounds to have the desired functionalities in real systems, a thorough and vast knowledge of the synthesis process is required. The present study aimed to examine some physical-chemical and kinetic parameters involved in the precipitation of europium(III) diphenylphosphinates - $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$, which are nanostructured coordination polymers, with particles in the form of nanorod and/or nanowire shaped particles. It was also proposed ways of reducing and/or controlling the precipitation velocity of these materials, in order to obtain more homogeneous materials with real application potential. Conductivity measurements of the reactive species were performed individually and in the reaction system as a whole. These measurements were also performed by varying the mass of the acid used, diphenylphosphinic acid (Hdpp). It was also evaluated the evolution of the pH of the reaction medium under the same conditions in which the conductivity was studied, in order to understand the complex processes involved in the precipitation of $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. The experimental results evidenced weak electrolyte behavior for Hdpp and strong electrolyte for the ion $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, and the equilibrium in each stage of the synthesis process as well. It was proposed the esterification of diphenylphosphinic acid in the corresponding ester, so that its hydrolysis in the reaction medium could reduce the rate of reaction in the synthesis of $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. Two attempts of dealkylation were carried out, one of them in an inert atmosphere and the other in an oxidizing atmosphere. For these two types of atmosphere, the results were not promising.

Keywords: Coordination polymers. Europium(III) diphenylphosphinates. Kinetics. Reaction rate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema ilustrativo do preparo de soluções padrão a partir de solução estoque de Hdpp, por meio de diluições seriadas.	21
Figura 2 - Esquema ilustrativo do preparo de soluções padrão a partir de solução estoque de Hdpp, nas concentrações de $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	22
Figura 3 - Esquema ilustrativo do preparo de soluções padrão a partir de solução estoque de Hdpp, nas concentrações de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	22
Figura 4: - Esquema ilustrativo do preparo de soluções padrão a partir de solução estoque de EuCl_3 , nas concentrações de $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	24
Figura 5 - Esquema ilustrativo do preparo de soluções padrão a partir de solução estoque de EuCl_3 , nas concentrações de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	24
Figura 6 – Esquema da preparação de difenilfosfinatos de terras raras via PVU.	25
Figura 7 – Curva de titulação potenciométrica para o ácido difenilfosfínico	30
Figura 8 – Segunda derivada da curva de titulação para o ácido difenilfosfínico.....	30
Figura 9: comportamento do íon $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ como eletrólito fraco na faixa de concentrações estudada, de acordo com a Lei de diluição de Ostwald.....	31
Figura 10 - comportamento do Hdpp como eletrólito fraco na faixa de concentrações estudada, de acordo com a Lei de diluição de Ostwald.	32
Figura 11 - comportamento do Hdpp e do $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ como eletrólitos fortes na faixa de concentrações estudada, de acordo com a lei de Kohlrausch.	33
Figura 12 – evolução da condutividade e temperatura do meio reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo.....	34
Figura 13: evolução do pH do meio reacional em função do reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo.	36
Figura 14: evolução da condutividade do meio reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo, a partir de 50 mg de Hdpp.....	37
Figura 15: evolução do pH do meio reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo, a partir de 50 mg de Hdpp.....	37
Figura 16: evolução da condutividade do meio reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo, a partir de 100 mg de Hdpp.....	38
Figura 17: evolução do pH do meio reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo, a partir de 100 mg de Hdpp.....	38
Figura 18: inclinações observadas durante a evolução do pH a partir de 100 mg de Hdpp.....	39
Figura 20: evolução da condutividade do meio reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo, a partir de 200 mg de Hdpp.....	39
Figura 21: evolução do pH do meio reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo, a partir de 200 mg de Hdpp.....	40
Figura 22: Cromatoplaça mostrando a formação do produto 4.....	41
Figura 23: RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) do composto 4.	42
Figura 24: evolução da condutividade do meio reacional na tentativa de desalquilação em atmosfera inerte.....	43
Figura 25: evolução da condutividade do meio reacional na tentativa de desalquilação em atmosfera oxidante.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: dados referentes à síntese de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ a partir de 248,2 mg de Hdpp para avaliação da condutividade.....	26
Tabela 2: dados referentes à síntese de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ a partir de 50,7 mg de Hdpp para avaliação da condutividade e pH do meio reacional	26
Tabela 3: dados referentes à síntese de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ a partir de 100,1 mg de Hdpp para avaliação da condutividade do meio reacional	27
Tabela 4: dados referentes à síntese de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ a partir de 100,2 mg de Hdpp para avaliação do pH do meio reacional.....	27
Tabela 5: dados referentes à síntese de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ a partir de 202,4 mg de Hdpp para avaliação da condutividade do meio reacional	27
Tabela 6: dados referentes à síntese de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ a partir de 200,5 mg de Hdpp para avaliação do pH do meio reacional.....	27

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	difenilfosfinato de terra rara
CC	compostos de coordenação (<i>coordination compound</i>)
CP	polímero de coordenação (<i>coordination polymer</i>)
CN	rede de coordenação (<i>coordination network</i>)
1D	unidimensional
2D	bidimensional
3D	tridimensional
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
MOF	estrutura metalorgânica (<i>metal-organic framework</i>)
Hdpp	ácido difenilfosfínico
dpp ⁻	difenilfosfinato
RMN	ressonância magnética nuclear
EtOH	etanol
NSs	nanoestruturas (<i>nanostructures</i>)
v/v	volume/volume
PVU	precipitação por via úmida

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Reagentes e equipamentos	20
3.2 Preparo de solução de NaOH	20
3.3 Preparo de solução estoque de <i>Hdpp</i> e metodologia das diluições	20
3.3.1 Preparo de soluções padrão por meio de diluições seriadas.....	20
3.3.2 Preparo de soluções padrão a partir de solução estoque.....	21
3.4 Preparo de solução de EuCl_3	23
3.4.1 Abertura do óxido.....	23
3.4.2 Titulação da solução de cloreto de európio	23
3.4.3 Diluição da solução de cloreto de európio	23
3.5 Medidas de condutividade das soluções de <i>Hdpp</i> e EuCl_3	25
3.6 Titulação potenciométrica do ácido difenilfosfínico.....	25
3.7 Síntese do difenilfosfinato de európio(III) e medidas de condutividade e pH do meio reacional...	25
3.7.2 A partir de 50 mg de <i>Hdpp</i>	26
3.7.3 A partir de 100 mg de <i>Hdpp</i>	26
3.7.4 A partir de 200 mg de <i>Hdpp</i>	27
3.8 Síntese do éster.....	28
3.9 Tentativas de desalquilação do etanoato de difenilfosfina	28
3.9.1 Atmosfera inerte.....	28
3.9.2 Atmosfera oxidante	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 Titulação potenciométrica do ácido difenilfosfínico.....	30
4.2 Medidas de condutividade das soluções de <i>Hdpp</i> e EuCl_3	31
4.3 Síntese do difenilfosfinato de európio(III) e medidas de condutividade e pH do meio reacional...	34
4.3.2 A partir de 50 mg de <i>Hdpp</i>	36
4.3.3 A partir de 100 mg de <i>Hdpp</i>	38
.....	38
4.3.4 A partir de 200 mg de <i>Hdpp</i>	39
4.4 Síntese do éster.....	41
4.5 Propostas de desalquilação do etanoato de difenilfosfina	42
4.5.1 Atmosfera inerte.....	43
4.5.2 Atmosfera oxidante	43
5 CONCLUSÃO.....	45

6 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	46
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1 INTRODUÇÃO

Nas duas últimas décadas, um campo interdisciplinar da química inorgânica e de coordenação que teve expansão muito rápida foi o dos polímeros de coordenação e estruturas metalorgânicas - *metal-organic frameworks* (ZHOU; LONG; YAGHI, 2012). Esses últimos compostos, usualmente referidos pela sigla MOFs, têm atraído interesse da indústria química e de diversas áreas da tecnologia. Essa nova classe emergiu de forma ampla, com materiais cristalinos de alta porosidade (ZHOU; LONG; YAGHI, 2012).

Por se tratar de uma classe recente de materiais, há um arranjo hierárquico no que diz respeito à sua classificação. O termo mais geral é composto de coordenação (*coordination compound*, CC), seguido por polímero de coordenação (*coordination polymer*, CP), rede de coordenação (*coordination network*, CN) e, por fim, estruturas metalorgânicas, as MOFs (BATTEN et al., 2013). As inúmeras possibilidades de topologias e composições desses compostos levam a diversos estudos cuja finalidade é entender o controle de estrutura e a complexidade da composição.

De forma geral, (i) CP são CC com entidades de repetição que se estendem em 1, 2 ou 3 dimensões (os prefixos 1D, 2D ou 3D são utilizados para indicar o grau de extensão do CP), (ii) CN são CC que se estendem em 1 dimensão através de entidades de coordenação que se repetem, mas com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, loops ou *spiro-links* ou CC que se estendem através dessas entidades de coordenação em 2 ou 3 dimensões e (iii) MOFs são CN com ligantes orgânicos contendo vazios potenciais (BATTEN et al., 2013).

Suas estruturas supramoleculares e topologias estruturais, com características e propriedades intrínsecas únicas, os tornam potenciais candidatos a aplicações tecnológicas inovadoras nas mais variadas áreas (ZHOU; LONG; YAGHI, 2012). Para integrar tais compostos em sistemas reais com funções específicas, é necessário um controle preciso no que diz respeito à forma física do material em diferentes escalas de comprimento (RICCO et al., 2016).

Controlar a morfologia e o tamanho do cristal é importante para a organização interna e externa do sólido a fim de corresponder com as especificações e propriedades necessárias para a aplicação, pois o tamanho pode influenciar o surgimento de novas propriedades no material (RICCO et al., 2016).

Quando referindo-se às nanoestruturas (*nanostructures*, NSs), entende-se uma estrutura de tamanho submícron ou nanoescala em pelo menos uma direção e que exiba efeitos de

tamanho (*size effects*) – característica crítica de alguns fenômenos físicos (e.g., fônons, comprimento de correlação, comprimento de penetração, comprimento de difusão, etc.) (POKROPIVNY; SKOROKHOD, 2007, 2008).

As NSs devem ser classificadas pela dimensionalidade – como atributo natural geral – que integra o tamanho e a forma da NS. A notação $kDlmn$ para nanoestruturas é útil para a classificação da dimensionalidade das NSs, onde k representa a dimensionalidade da NS como um todo, enquanto que l, m, n denotam a dimensionalidade das unidades individuais de construção (*building units*) de diferentes tipos – o número de k, l, m deve ser igual ao número das diferentes unidades constituintes. Pela definição de NSs, tais condições são impostas: $k \geq l, m, n$ e $k, l, m, n = 0, 1, 2, 3$ (POKROPIVNY; SKOROKHOD, 2007, 2008)

No caso dos polímeros de coordenação unidimensionais (1D-CPs), apesar de serem considerados menos complexos estruturalmente quando comparados aos 2D/3D-CPs, tais materiais apresentam propriedades magnéticas, elétricas, mecânicas e ópticas interessantes; de fato, essas propriedades estão diretamente relacionadas com as estruturas química, eletrônica e topológica (LEONG; VITTAL, 2011).

Assim, o desafio para as ciências química e de materiais está, justamente, em fazer a conexão entre as características moleculares e as propriedades do *bulk*. Nas estruturas 1D-CP, as interações cooperativas bem definidas entre moléculas discretas fornecem um *continuum* entre esses campos (CHEN; SUSLICK, 1993) e as interações não-covalentes entre cadeias infinitas 1D podem levar à formação de arquiteturas interessantes (LEONG; VITTAL, 2011).

Quando ligantes orgânicos são aliados aos modos flexíveis e altos números de coordenação de cátions trivalentes de terras raras (TR^{3+}), tem-se uma estratégia eficiente no que diz respeito à obtenção de redes de coordenação porosas com canais e cavidades que podem ser preenchidas ou esvaziadas sem comprometer a estrutura cristalina do material. (BIM; STUCCHI; CEBIM, 2018)

Os difenilfosfinatos de terras raras são compostos de coordenação que apresentam características únicas, como baixa solubilidade na maioria dos solventes utilizados em laboratório e alta estabilidade térmica (início da decomposição térmica em 450°C), além de constituírem polímeros de coordenação. Podem apresentar propriedades luminescentes a depender do cátion trivalente de terra rara utilizado em sua preparação. Além disso, devido às suas características peculiares, podem apresentar luminescência com excitação por radiações ionizantes.

No que diz respeito à sua preparação, os difenilfosfinatos de terras raras são obtidos sem controle de suas características morfológicas, como, por exemplo, o tamanho e a forma da partícula, quando sua precipitação se dá pela mistura direta de soluções de sais de cátions trivalentes de terras raras com soluções do ligante, o ácido difenilfosfínico. Como apresentado por Bim *et al.* (2018, p.106-107) em trabalho recente, por meio de sínteses solvotérmicas, obtêm-se fios. Em seu trabalho, Bim modificou a preparação dos difenilfosfinatos de terras raras, possibilitando obter esse material de maneira mais controlada. Os resultados foram materiais nanoestruturados, constituídos por partículas unidimensionais (na forma de fios e bastões). Tais conformações são interessantes pois permitem a utilização desses polímeros em sistemas organizados, como em filmes ou compósitos, apresentando propriedades ópticas e físico-químicas diferenciadas. O intuito de elaborar uma metodologia de preparação para os difenilfosfinatos de terras raras foi permitir o controle de parâmetros de relevância na conformação de materiais nanoestruturados. Dentre esses parâmetros, destacam-se: as soluções de partida, o pH, a natureza do solvente, a velocidade de mistura dos reagentes, o controle de temperatura e a agitação do meio reacional.

Tendo em vista a importância de se desenvolver um método sofisticado de síntese, de forma a se alcançar condições otimizadas para a formação dos MOFs, o presente trabalho se propôs a estudar e avaliar alguns parâmetros físico-químicos e cinéticos envolvidos na formação dos difenilfosfinatos de európio(III). Buscou-se também encontrar uma forma de diminuir a velocidade de formação desses materiais por meio da desalquilação de etanoato de difenilfosfina em meio de cloreto de európio(III).

Considerando-se que a síntese do $[\text{Eu}(dpp)_3]_n$ se dá por via úmida, uma das maneiras de se conseguir uma compreensão mais profunda das reações que se processam no meio reacional é pelo estudo do movimento das moléculas. Esse estudo é baseado no movimento dos íons em solução, uma vez que pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos na amostra, esses íons se deslocam pelo solvente (ATKINS; DE PAULA, 2013).

Há uma medida fundamental para esse estudo: a resistência elétrica, R , da solução (ibid.). A resistência elétrica de um condutor de dimensões conhecidas (comprimento ℓ e área da seção transversal A) é definida pela relação,

$$R = \rho \frac{\ell}{A}, \quad (\text{I})$$

na qual ρ é a resistividade elétrica característica do condutor. A passagem de corrente elétrica i pelo condutor gera uma diferença de potencial V (segunda Lei de Kirchhoff para uma malha elétrica simples), na qual,

$$V = Ri. \quad (\text{II})$$

A condutância (G) de um condutor é dada pelo inverso da resistência ($G = 1/R$) e a condutividade (σ) o inverso da resistividade ($\sigma = 1/\rho$), ou seja,

$$G = \sigma \frac{A}{\ell}. \quad (\text{III})$$

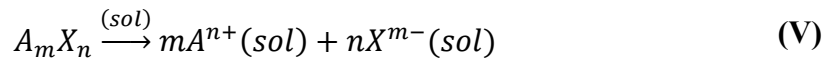
No sistema internacional a condutância é expressa em “siemens” – S ($\text{A}^2 \cdot \text{s}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) e pela expressão da condutância a condutividade expressa em $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Considerando uma solução formada pelo eletrólito A_mX_n dissolvido no solvente (sol), sua condutividade pode ser medida numa célula de condutância na qual é aplicado um potencial V e desenvolvida uma corrente i . As dimensões da célula de condutância são dadas pelas dimensões dos eletrodos utilizados (área dos eletrodos, A) e a distância de separação entre estes (comprimento da célula eletrolítica, ℓ). A razão entre a área A e o comprimento da célula, definem, segunda a equação para a condutância G , a constante da célula a (A/ℓ). A condutividade da solução $A_mX_n(\text{sol})$ depende da natureza do composto A_mX_n e do solvente (sol). A concentração do eletrólito tem papel importante na definição da condutância da célula e da condutividade da solução $A_mX_n(\text{sol})$.

A relação entre a condutividade e a concentração do eletrólito se dá pela condutividade molar (Λ), que é a razão entre a condutividade do eletrólito e a sua concentração molar (C), isto é,

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C}. \quad (\text{IV})$$

No caso de eletrólitos fortes, no qual, se expressa a dissociação de A_mX_n para a formação de íons no solvente (sol) pela reação,



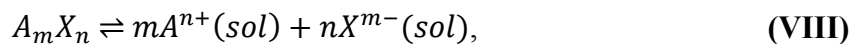
a dependência da condutividade molar com a concentração é dada pela lei de Kohlrausch,

$$\Lambda = \Lambda^0 - K\sqrt{C} \quad (\text{VI})$$

sendo Λ^0 a condutividade elétrica a diluição infinita de A_mX_n no solvente (sol) e K a constante de Kohlrausch. Segundo a “Lei da migração independente dos íons” a condutividade molar a diluição infinita do eletrólito Λ^0 , pode ser expressa como a soma das condutividades molares a diluição infinita dos íons A^{n+} e X^{m-} considerando o número de íons formados com a dissociação,

$$\Lambda^0 = m\lambda(A^{n+}) + n\lambda(X^{m-}). \quad (\text{VII})$$

Por outro lado, se o eletrólito A_mX_n for fraco, sua dissociação dependerá do equilíbrio,



e conseqüentemente a condutividade molar de sua solução dependerá da constante de equilíbrio K definida pela Lei da diluição de Ostwald,

$$K = \frac{[A^{n+}]^m [X^{m-}]^n}{[A_m X_n]}, \quad (\text{IX})$$

na qual o símbolo $[E]$ representa a concentração molar da espécie E no equilíbrio. Para simplificar a discussão, considera-se no eletrólito $A_m X_n$ ($n = m = 1$) e que a concentração $[A_m X_n]$ varie significativamente em alterações do estado de equilíbrio. Nestas condições, a constante de dissociação K passa a ser

$$K = \frac{[A^+][X^-]}{[AX]}. \quad (\text{X})$$

Considerando que o grau de dissociação do eletrólito seja α , então, no equilíbrio tem-se que, $[A^+] = [X^-] = \alpha C(AX)$ e $[AX] = (1 - \alpha)C(AX)$, sendo $C(AX)$ a concentração inicial antes de se estabelecer o equilíbrio com o íons. Desta forma,

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} C(AX). \quad (\text{XI})$$

O grau de dissociação α pode ser definido a partir da condutividade molar (Λ) e a condutividade molar a diluição infinita (Λ^0). A medida que a concentração diminui numa solução do eletrólito AX , o grau de dissociação aumenta e no limite $C(AX) \rightarrow 0$, o eletrólito deve permanecer totalmente dissociado em solução. Assim,

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}. \quad (\text{XII})$$

Para simplificar a notação faz-se $C(AX) \equiv C$ e, portanto,

$$K = \frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda^0}\right)^2}{\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda^0}\right)} C, \quad (\text{XIII})$$

que rearranjando,

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{\Lambda C}{(\Lambda^0)^2 K}. \quad (\text{XIV})$$

Outra proposta de se estudar a reação de síntese desses complexos de lantanídeos foi a tentativa de diminuição da velocidade de reação, por meio da transformação do ácido difenilfosfínico no éster correspondente. Dessa forma, busca-se tornar a síntese mais homogênea, minimizando gradientes de concentração, por exemplo. A cinética de precipitação do polímero pode ser associada à velocidade de hidrólise do éster, o que implicaria: quanto maior a dificuldade de se realizar a hidrólise, mais lenta a formação do polímero. Isso resultaria em um material mais homogêneo e funcional.

Há diversas maneiras de se obter um éster, sendo, uma delas, relatada por Pollart e colaboradores, em que o ácido é convertido em P(O)-Cl , na presença de cloreto de sulfurila e, em seguida, adicionando-se os nucleófilos de interesse, como álcoois e fenóis (POLLART, 1962).

Em trabalhos recentes, relata-se a esterificação do ácido difenilfosfínico com o uso de micro-ondas. A esterificação direta desse ácido com metanol ou outros álcoois não foi, contudo, mencionada (KEGLEVICH, 2012).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo determinar parâmetros físico-químicos e cinéticos envolvidos na precipitação do difenilfosfinato de európio(III) - $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$, em solução 1:1 (v/v) de etanol e água a fim de compreender melhor aspectos relacionados à cinética de reação de sua formação. Buscou-se também, propor uma forma de controlar a velocidade de reação na formação desses materiais por meio da desalquilação de etanoato de difenilfosfina em meio de cloreto de európio(III).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e equipamentos

Solução etanólica EtOH/H₂O v/v (1:1), pHmetro (modelo W3B - marca: Bel), condutivímetro (200mS - RS-232C - TecnoPON - MCA-150).

3.2 Preparo de solução de NaOH

A solução de hidróxido de sódio foi preparada de acordo com as instruções contidas em Official Methods of Analysis. O NaOH foi padronizado com biftalato de potássio e utilizado para padronizar a solução de ácido difenilfosfínico (*Hdpp*).

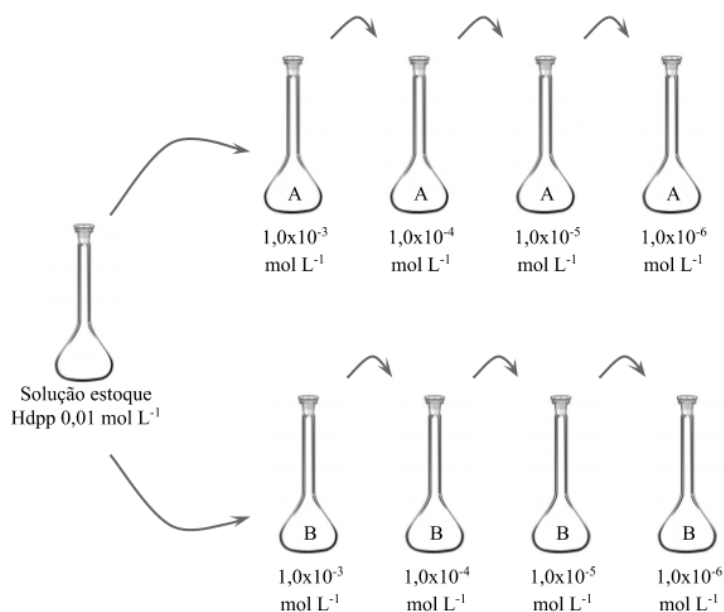
3.3 Preparo de solução estoque de *Hdpp* e metodologia das diluições

Foram preparadas duas soluções estoque:

- a) Pesou-se uma massa de 0,2204g de ácido difenilfosfínico (Aldrich, $\geq 98\%$). O ácido foi diluído em solução etanólica EtOH/H₂O (1:1) em balão de 100 mL até o menisco.
- b) Pesou-se uma massa de 0,5512g de ácido difenilfosfínico (Aldrich, $\geq 98\%$). O ácido foi diluído em solução etanólica EtOH/H₂O (1:1) em balão de 250 mL até o menisco. Não apresentando dissolução do precipitado, adicionou-se maior quantidade de solvente, até a solução se apresentar límpida, livre de sólido. Posteriormente, essa solução foi padronizada com solução padrão de NaOH.

3.3.1 Preparo de soluções padrão por meio de diluições seriadas

Figura 1 - Esquema ilustrativo do preparo de soluções padrão a partir de solução estoque de Hdpp, por meio de diluições seriadas.

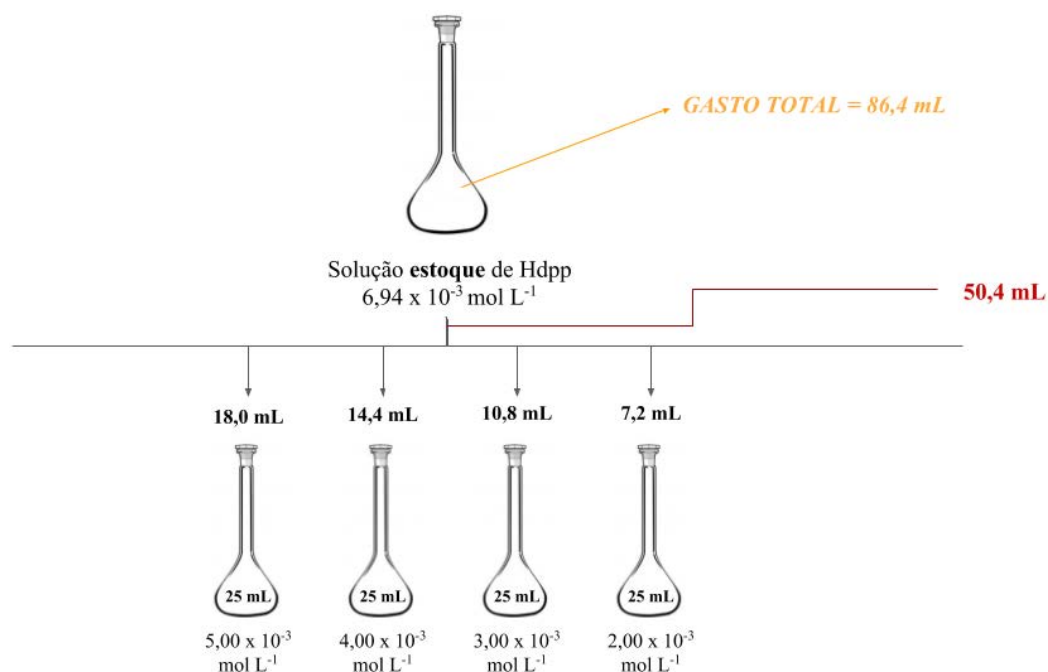


Fonte: elaborado pela autora.

3.3.2 Preparo de soluções padrão a partir de solução estoque

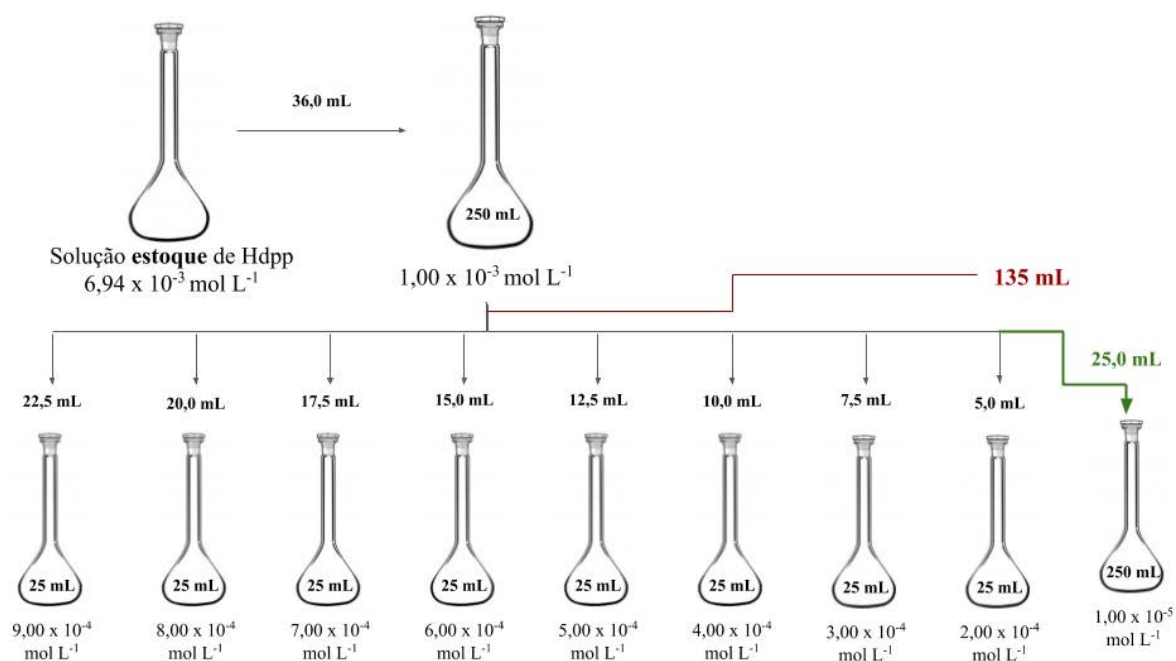
A solução padrão a partir da qual foram feitas as diluições é a descrita em b). O procedimento está contido na figura 2:

Figura 2 - Esquema ilustrativo do preparo de soluções padrão a partir de solução estoque de Hdpp, nas concentrações de $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 3 - Esquema ilustrativo do preparo de soluções padrão a partir de solução estoque de Hdpp, nas concentrações de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: elaborado pela autora.

3.4 Preparo de solução de EuCl_3

3.4.1 Abertura do óxido

O óxido de európio, Eu_2O_3 (Aldrich, 99,99%) é levado a cloreto de európio, EuCl_3 , por meio de reação com ácido clorídrico 2 M, a quente. Pesou-se uma massa de 0,9268 g do óxido, que foi deixada na estufa por 1 hora para tratamento térmico. Após esse período, verteu-se o ácido a quente, em quantidade estequiométrica, sobre o óxido. O sistema foi mantido sob agitação e com temperatura até total desaparecimento de sólido na solução. Quando a solução se apresentou translúcida, iniciou-se o arraste ácido.

O arraste ácido consiste na evaporação quase total do solvente da solução, beirando à secura. Nesse momento, adiciona-se água ao sistema, em pequena quantidade. O processo é repetido até que o pH da solução atinja valor 5. A solução resultante foi, então, diluída para 250 mL.

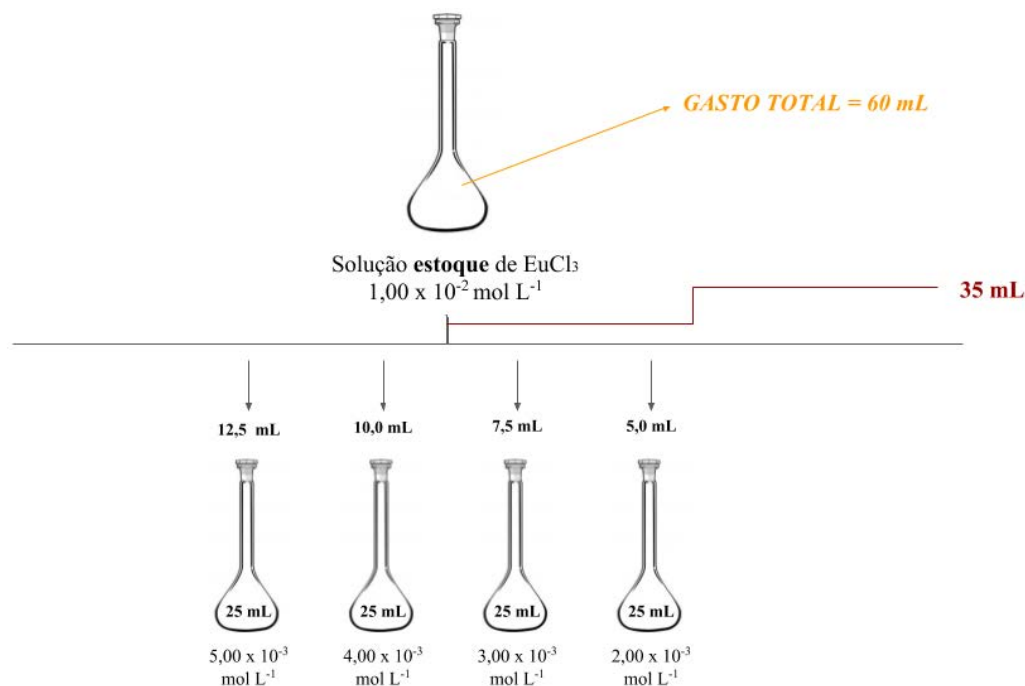
3.4.2 Titulação da solução de cloreto de európio

A solução foi titulada com solução de EDTA, em quintuplicata, sendo os volumes gastos previamente estimados.

3.4.3 Diluição da solução de cloreto de európio

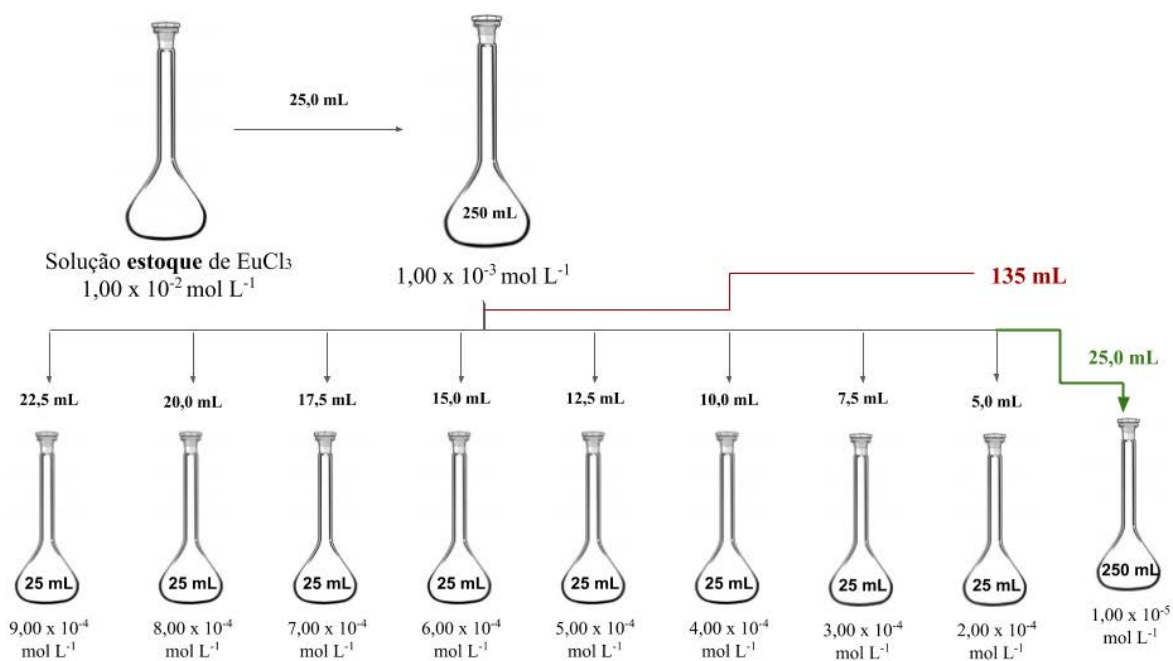
Após a determinação da concentração da solução de cloreto de európio, preparou-se 250 mL de uma solução estoque de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A partir dessa solução, foram preparadas novas soluções, de concentrações decrescentes, como descrito no fluxograma a seguir:

Figura 4: - Esquema ilustrativo do preparo de soluções padrão a partir de solução estoque de EuCl_3 , nas concentrações de $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 5 - Esquema ilustrativo do preparo de soluções padrão a partir de solução estoque de EuCl_3 , nas concentrações de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: elaborado pela autora.

3.5 Medidas de condutividade das soluções de Hdpp e EuCl_3

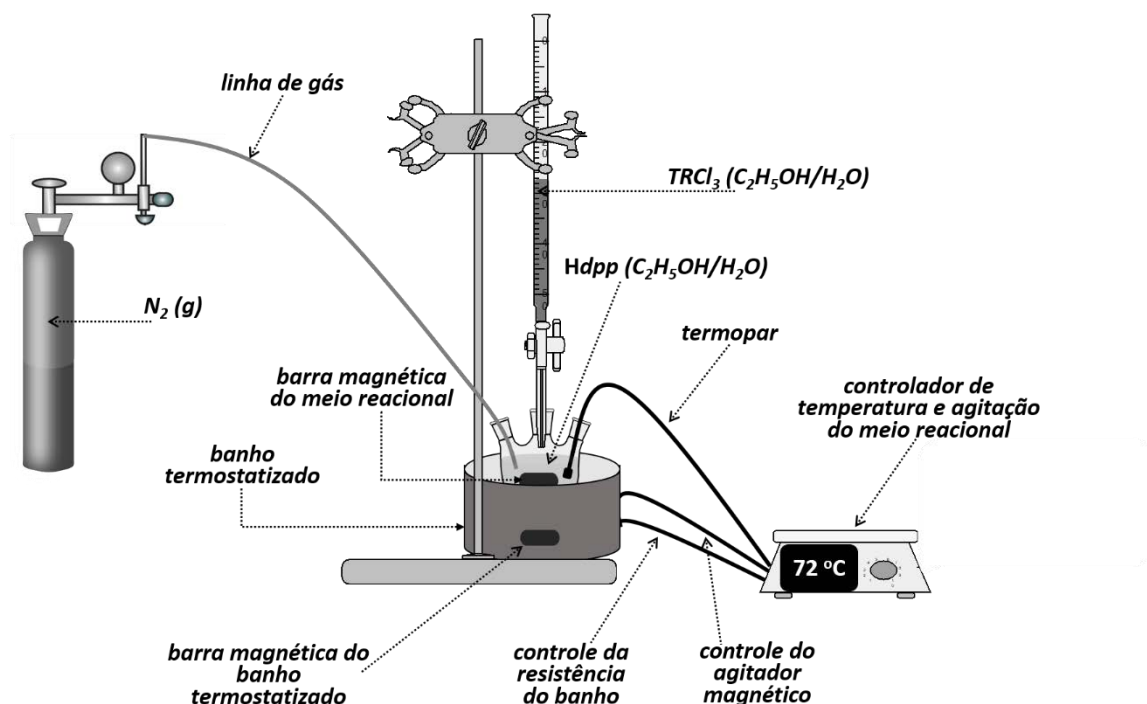
As soluções preparadas de acordo com o que foi apresentado nas figuras 2, 3, 4 e 5 tiveram suas condutividades avaliadas em condutivímetro (200mS - RS-232C - TecnoPON - MCA-150), da solução mais diluída para a mais concentrada, a temperatura de 25°C.

3.6 Titulação potenciométrica do ácido difenilfosfínico

Realizou-se a titulação potenciométrica de uma massa de Hdpp de 0,1002g em 20,0 mL de uma mistura 1:1 (v/v) de etanol e água destilada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,09 mol L⁻¹. O eletrodo utilizado foi um íon seletivo. A base foi adicionada em alíquotas de 0,4 mL até totalizar 8 mL. A partir desse valor, as adições foram de 0,1 mL, por se estar na faixa de viragem da titulação. As adições de 0,1 mL se mantiveram até totalizar 12,1 mL de NaOH, retomando-se as adições de 0,4 mL a partir desse valor, até completar 14,8 mL de base.

3.7 Síntese do difenilfosfinato de európio(III) e medidas de condutividade e pH do meio reacional

Figura 6 – Esquema da preparação de difenilfosfinatos de terras raras via PVU.



Fonte: retirado de Bim (2018, p. 28).

3.7.1 A partir de 248,2 mg de Hdpp

A síntese consiste na mistura da solução de cloreto de európio com solução do ligante, o Hdpp, na proporção 1:3 metal:ligante. O solvente utilizado é uma mistura 1:1 (v/v) de etanol e água destilada. Verte-se a solução do ligante em um balão de três bocas, mantido em banho de água com controle microprocessado de temperatura. Mantém-se a temperatura do meio reacional em $52 \pm 3^\circ\text{C}$, aferida por termopar (*sensor NTC – latão niquelado – $\phi 6,35\text{mm/L} = 22\text{ mm}$*) que está acoplado a um controlador digital de temperatura (*Ageon G101 Color*). Submete-se a solução de Hdpp a constante agitação, e satura-se o balão de fundo redondo com N_2 (g). Goteja-se lentamente a solução de EuCl_3 sobre a solução do ligante utilizando-se bureta de 10 ou 50 mL (a depender do V_{aliquota}), levando à precipitação do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. Concluída a adição do EuCl_3 , mantém-se a mistura (precipitado + sobrenadante) no banho de água quente sob agitação por 60 minutos. Após esse período, retira-se o balão do sistema, sendo mantida a agitação por mais 30 minutos. Realizou-se as medidas de condutividade e pH em sínteses separadas, por não havia possibilidade de conectar os dois equipamentos ao sistema.

Tabela 1: dados referentes à síntese de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ a partir de 248,2 mg de Hdpp para avaliação da condutividade

<i>Massa pesada de Hdpp (g)</i>	<i>V_{aliquota} de EuCl_3 (mL)</i>
0,2482	2,90

Fonte: elaborado pela autora.

3.7.2 A partir de 50 mg de Hdpp

A síntese se processa da mesma maneira descrita em 3.7.1, modificando-se apenas a massa de Hdpp e o volume de solução de EuCl_3 a ser gotejado.

Tabela 2: dados referentes à síntese de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ a partir de 50,7 mg de Hdpp para avaliação da condutividade e pH do meio reacional

<i>Massa pesada de Hdpp (g)</i>	<i>V_{aliquota} de EuCl_3 (mL)</i>
0,0507	5,94

Fonte: elaborado pela autora.

3.7.3 A partir de 100 mg de Hdpp

A síntese se processa da mesma maneira descrita em 3.7.1, modificando-se apenas a massa de *Hdpp* e o volume de solução de EuCl_3 a ser gotejado.

Tabela 3: dados referentes à síntese de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ a partir de 100,1 mg de *Hdpp* para avaliação da condutividade do meio reacional

<i>Massa pesada de Hdpp (g)</i>	<i>V_{aliquota} de EuCl_3 (mL)</i>
0,1001	11,72

Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 4: dados referentes à síntese de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ a partir de 100,2 mg de *Hdpp* para avaliação do pH do meio reacional

<i>Massa pesada de Hdpp (g)</i>	<i>V_{aliquota} de EuCl_3 (mL)</i>
0,1002	11,7

Fonte: elaborado pela autora.

3.7.4 A partir de 200 mg de *Hdpp*

A síntese se processa da mesma maneira descrita em 3.7.1, modificando-se apenas a massa de *Hdpp* e o volume de solução de EuCl_3 a ser gotejado.

Tabela 5: dados referentes à síntese de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ a partir de 202,4 mg de *Hdpp* para avaliação da condutividade do meio reacional

<i>Massa pesada de Hdpp (g)</i>	<i>V_{aliquota} de EuCl_3 (mL)</i>
0,2024	23,71

Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 6: dados referentes à síntese de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ a partir de 200,5 mg de *Hdpp* para avaliação do pH do meio reacional

<i>Massa pesada de Hdpp (g)</i>	<i>V_{aliquota} de EuCl_3 (mL)</i>
0,2005	23,49

Fonte: elaborado pela autora

3.8 Síntese do éster

3.8.1 Preparo da reação

Colocou-se o ácido difenilfosfínico (1×10^{-3} mol) em um balão contendo carbonato de sódio (2×10^{-3} mol), tetracloreto de carbono (3×10^{-3} mol), trietanolamina (1×10^{-3} mol), iodeto de cobre I (10 mol %) e etanol anidro (1×10^{-3} mol). Submeteu-se a mistura à agitação constante por 12 horas a uma temperatura de 80°C, sob atmosfera de ar. Dado o fim da reação, evaporou-se o solvente sob pressão reduzida em rotaevaporador (40 rpm, 36 °C e 400 mg Hg).

3.8.2 Purificação do produto

A purificação do produto se deu em coluna cromatográfica, sendo a fase estacionária de sílica gel e a fase móvel Hex:AcOEt. Recolheu-se os produtos em tubos de ensaio, que foram analisados em placas cromatográficas e lâmpada de UV. Em sequência, transferiu-se os produtos contidos nos tubos para um balão para nova rotaevaporação.

3.8.3 Preparo da amostra para caracterização

Rotaevaporou-se o produto já purificado três vezes com clorofórmio e então ele foi preparado para análise em RMN. Transferiu-se uma alíquota da solução clorofórmio deuterado e produto para o tubo de RMN.

3.9 Tentativas de desalquilação do etanoato de difenilfosfina

O éster foi redissolvido em clorofórmio, e o volume da solução resultante foi dividido em dois béqueres, posteriormente colocados para evaporação do solvente, dentro da capela. Após a secagem, ambos os béqueres foram pesados. No início de cada síntese, a massa contida no béquer foi dissolvida num pequeno volume de solvente (uma mistura 1:1 (v/v) de etanol e água destilada).

3.9.1 Atmosfera inerte

A preparação do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ foi embasada na síntese de precipitação por via úmida proposta por Bim *et al.* (2018) conforme a **figura 6** e como descrito em 3.7.1, com ligeiras modificações. Foram adaptados ao sistema um condutivímetro (200mS - RS-232C - Tecnopon - MCA-150) e um termopar (Minipa, MT 525, tipo K). O primeiro foi inserido dentro do balão reacional, e o segundo, dentro do banho, em contato com a parte externa do balão.

Diferentemente do que é proposto por Bim, o sistema é levado à uma temperatura de 52°C, e a adição por gotejamento de cloreto de európio é feita antes de se iniciar o aquecimento do meio. As medidas de condutividade são coletadas no computador, pelo programa de aquisição de dados.

3.9.2 Atmosfera oxidante

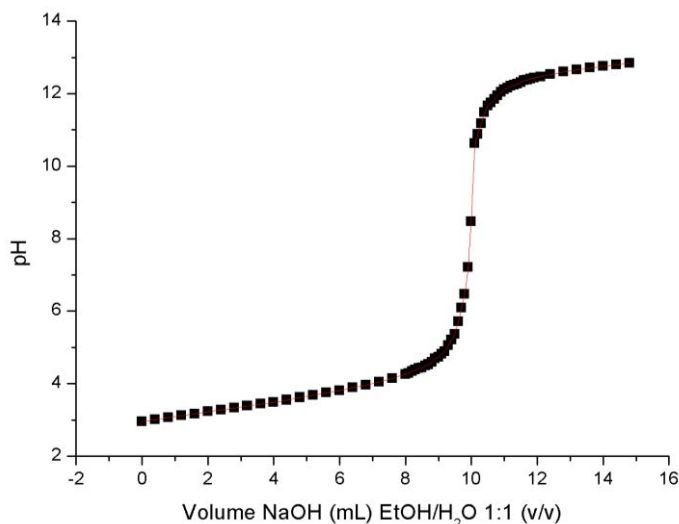
A preparação do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ seguiu a mesma metodologia citada acima, para a atmosfera inerte. Inicialmente, o meio foi saturado com N_2 , e logo após a adição de cloreto de európio e início do aquecimento, alterou-se a linha de gás para O_2 . O gás foi borbulhado numa vazão semelhante àquela utilizada para o N_2 . As demais etapas se seguiram como citado no item 3.9.1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Titulação potenciométrica do ácido difenilfosfínico

Os dados obtidos na titulação potenciométrica do *Hdpp* estão representados nas figuras 7 e 8.

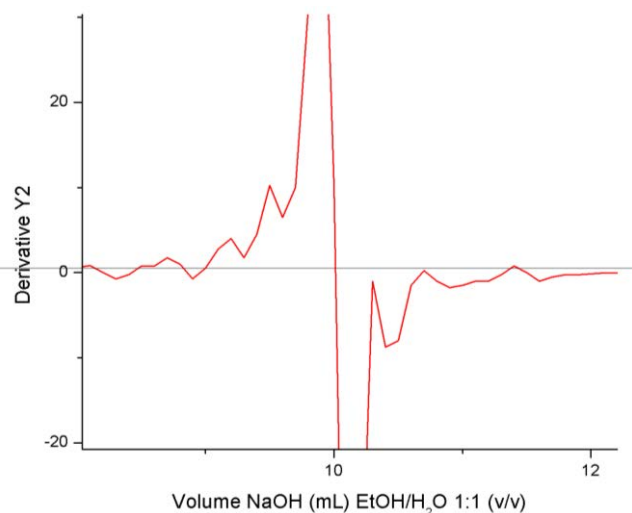
Figura 7 – Curva de titulação potenciométrica para o ácido difenilfosfínico



Fonte: retirado de Teotônio (2018).

Para melhor determinação do volume de equivalência, V_{eq} , foi feita a segunda derivada da curva de titulação, representada na **figura 8**.

Figura 8 – Segunda derivada da curva de titulação para o ácido difenilfosfínico

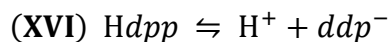


Fonte: retirado de Teotônio (2018).

Quando se titulam ácidos e bases fortes, é possível obter o valor de suas respectivas constantes de dissociação a partir dos valores das concentrações das espécies no equilíbrio. Para

o ácido difenilfosfínico, a relação que descreve sua constante de dissociação está representada em (XV), de acordo com o que é observado no equilíbrio, representado em (XVI):

$$(XV) K_a = \frac{[H^+][dpp^-]}{[Hdpp]}$$

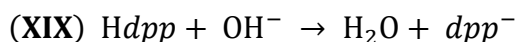


Em (XVII) e (XVIII), estão representadas as relações que permitem calcular o pK_a do ácido, que possui relação com o pH do meio:

$$(XVII) -\log K_a = -\log[H^+] - \log \frac{[dpp^-]}{[Hdpp]}$$

$$(XVIII) pK_a = pH + \log \frac{[Hdpp]}{[dpp^-]}$$

Sabe-se que no volume de equivalência, o íon dpp^- encontra-se em excesso no meio, pois todo o $Hdpp$ já foi neutralizado, de acordo com o que é expresso em (XIX):



Sabe-se também, que para que o pK_a seja igual ao pH do meio, o segundo termo da equação (XVIII) deve ser igual a zero. Isso ocorre quando as concentrações de $Hdpp$ e dpp^- se igualam, processo que ocorre quando se atinge metade do volume de equivalência, por se tratar de um ácido fraco. Dessa forma, temos que:

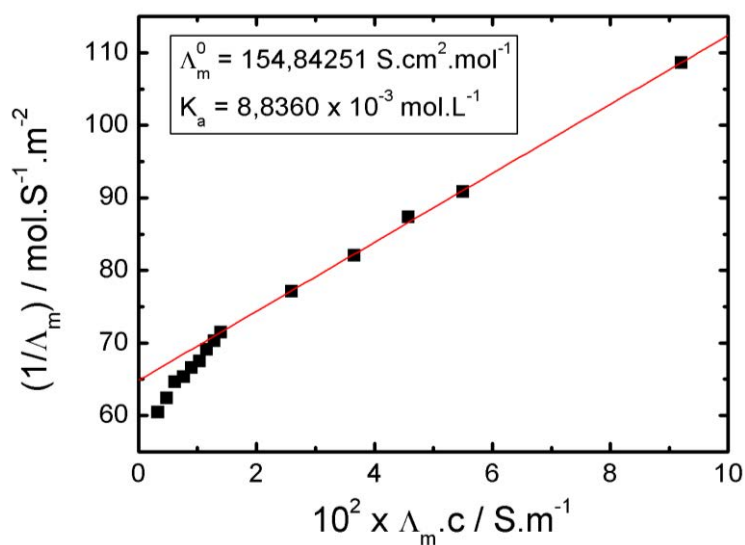
$$(XX) V_{NaOH} = \frac{V_{eq}}{2}$$

A partir da segunda derivada, representada na **figura 8**, determinou-se um $V_{eq} = 9,97$ mL, portanto, $V_{NaOH} = 4,99$ mL. Esse volume de base é equivalente a um $pH = 3,66$. Estabelecendo-se as relações contidas em (XVII), determina-se um $K_a = 2,19 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para o $Hdpp$.

4.2 Medidas de condutividade das soluções de $Hdpp$ e $EuCl_3$

Os dados coletados a partir das medidas de condutividade das soluções de $Hdpp$ e $EuCl_3$ estão registrados nas figuras de **9** a **11**. A partir da obtenção dos coeficientes angular e linear para as retas representadas nas figuras, e das equações que descrevem a Lei de diluição de Ostwald e a Lei de Kohlrausch, foi possível determinar a condutividade molar a diluição infinita para o $Hdpp$ e o $[Eu(H_2O)_6]Cl_3$, bem como suas respectivas constantes de dissociação.

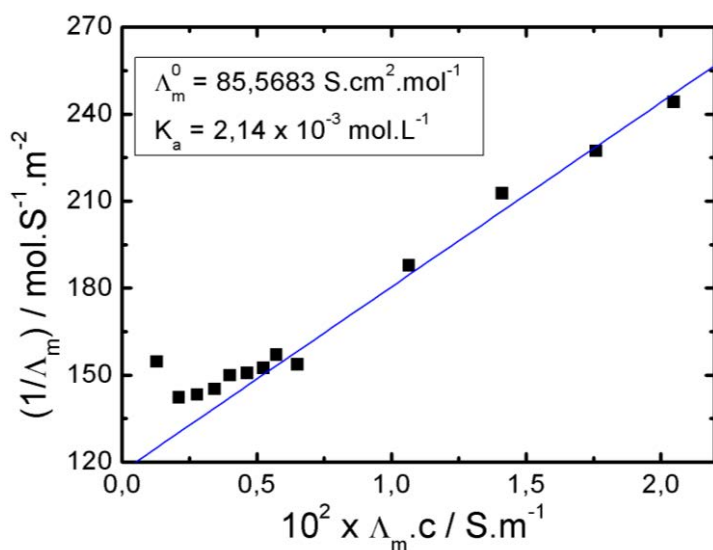
Figura 9: comportamento do íon $[Eu(H_2O)_6]Cl_3$ como eletrólito fraco na faixa de concentrações estudada, de acordo com a Lei de diluição de Ostwald.



R^2	Coef. Linear	Coef. Angular
0,99919	64,84251	475,8433

Fonte: elaborado pela autora.

Figura 10 - comportamento do Hdpp como eletrólito fraco na faixa de concentrações estudada, de acordo com a Lei de diluição de Ostwald.

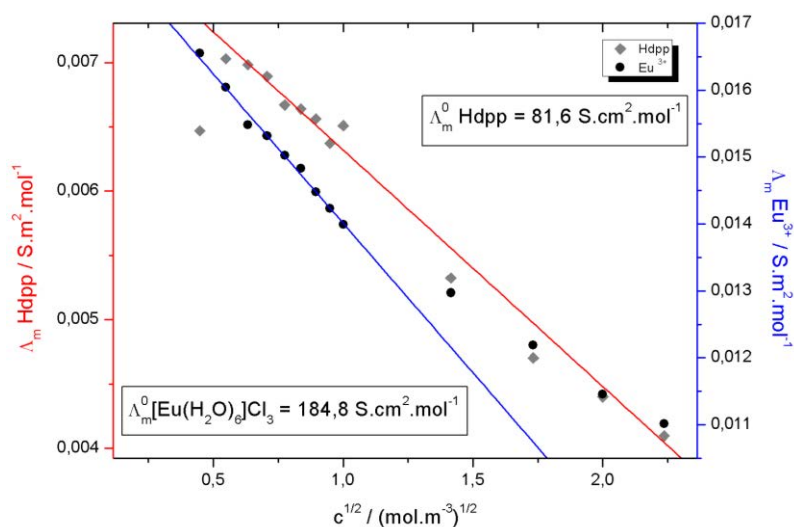


R^2	Coef. Linear	Coef. Angular
0,978968	116,866	6360,54

Fonte: elaborado pela autora.

Os valores de condutividade obtidos para o $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ e o Hdpp foram registrados nas **figuras 9 e 10**, de acordo com a Lei de diluição de Ostwald. Observando-se as duas curvas obtidas, nota-se que há duas regiões bem definidas para os valores de concentração trabalhados. O ajuste linear da curva diz respeito às concentrações de $1,00 \times 10^{-3}$ a $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, destacando-se o comportamento de eletrólito fraco tanto para o metal, quanto para o ácido.

Figura 11 - comportamento do Hdpp e do $[Eu(H_2O)_6]Cl_3$ como eletrólitos fortes na faixa de concentrações estudada, de acordo com a lei de Kohlrausch.



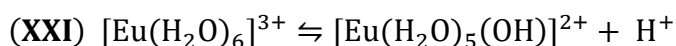
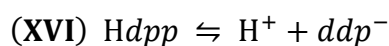
R^2	Coef. Linear	Coef. Angular
0,94942	0,00816	-0,00184

R^2	Coef. Linear	Coef. Angular
0,99124	0,01848	-0,00447

Fonte: elaborado pela autora.

Para a elaboração da **figura 11**, o ponto inicial da curva ($1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) não foi levado em conta para o ajuste linear, por apresentar valor de condutividade muito próximo ao do solvente. Os dados foram tratados de acordo com a lei de Kohlrausch, em que o ajuste linear contempla os valores de concentração entre $2,00 \times 10^{-4}$ e $9,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, constatando o comportamento de eletrólitos fortes para a espécie $[Eu(H_2O)_6]Cl_3$ e o ácido.

A partir da análise dos dados obtidos e considerando-se os equilíbrios abaixo, algumas considerações podem ser feitas:



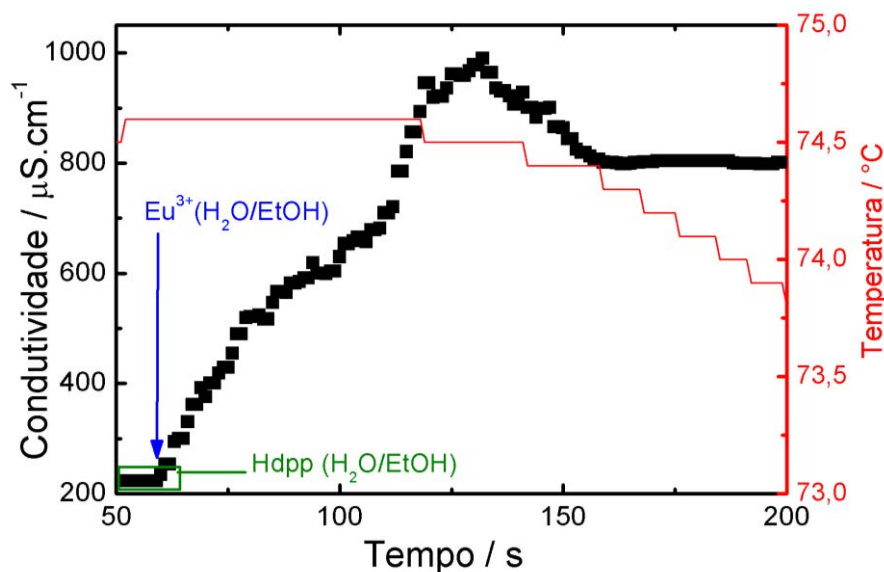
Em (XVI), temos a equação que ilustra o comportamento de eletrólito fraco para o Hdpp, como retratado na **figura 10**, na faixa de concentração de $1,00 \times 10^{-3}$ a $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Dado que a concentração de trabalho na síntese é de aproximadamente $3,44 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, pode-se afirmar que todas as espécies envolvidas no equilíbrio coexistem no meio reacional. Em (XXI), consta o equilíbrio proposto para o comportamento de eletrólito fraco do $[Eu(H_2O)_6]Cl_3$, como retratado na **figura 9**, na faixa de concentração de $1,00 \times 10^{-3}$ a $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A concentração de trabalho do $EuCl_3$ na síntese é de aproximadamente $1,15 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, porém, é necessário levar em conta a metodologia de síntese. O cloreto do metal é gotejado lentamente na solução de ácido, o que implica na diluição do sal quando encontra a solução de Hdpp. Essa diluição cai na faixa de concentração representada na **figura 9**, em que

há o comportamento de eletrólito forte para a espécie estudada. Dessa forma, o equilíbrio representado em (XXI) estaria completamente deslocado para a direita, na direção de formação das espécies ionizadas. Porém, levando em conta que já há íons H^+ presentes no meio, devido à desprotonação do *Hdpp* (XVI), o equilíbrio (XXI) se desloca para a esquerda, na direção de formação de $[Eu(H_2O)_6]^{3+}$, sendo essa a espécie presente no meio reacional no início da síntese.

4.3 Síntese do difenilfosfinato de európio(III) e medidas de condutividade e pH do meio reacional

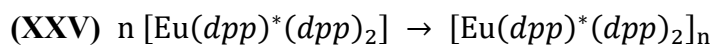
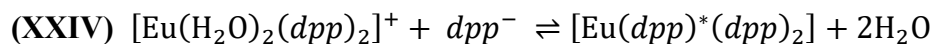
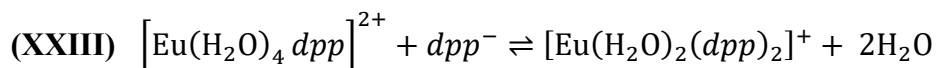
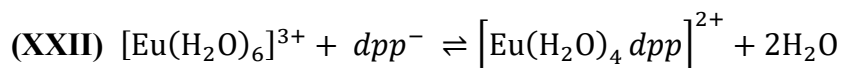
4.3.1 A partir de 248,2 mg de *Hdpp*

Figura 12 – evolução da condutividade e temperatura do meio reacional na precipitação de $[Eu(dpp)_3]_n$ em função do tempo.



Fonte: elaborado pela autora.

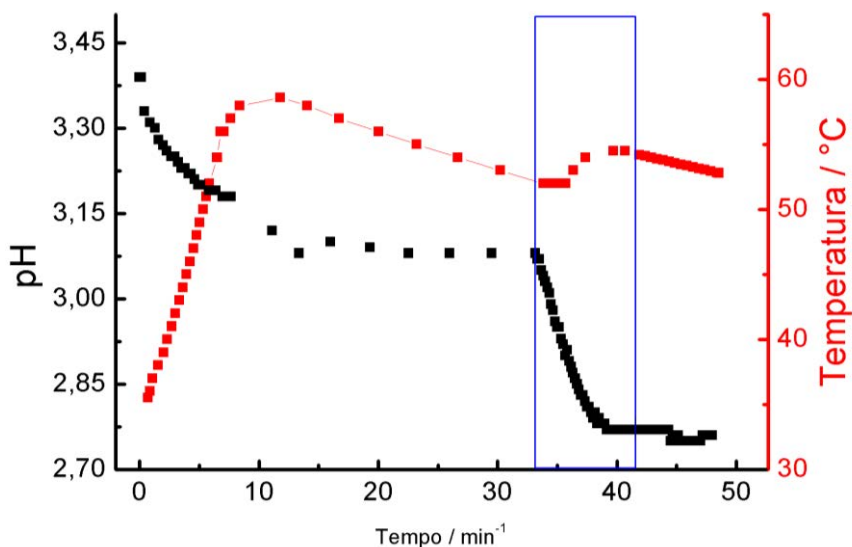
A evolução da condutividade do meio de síntese do $[Eu(dpp)_3]_n$ foi registrada na **figura 12**. A região destacada em verde corresponde aos instantes iniciais da síntese, já a $72^{\circ}C$, em que há apenas a solução de *Hdpp* no balão. Nota-se que a condutividade não varia. A seta azul indica o início do gotejamento da solução de $EuCl_3$, e imediatamente a condutividade apresenta um aumento. É relevante destacar, contudo, que a curva apresenta alguns pontos com indício de estabilidade, ainda que os valores continuem aumentando. Abaixo, de (XXII-XXV), propõe-se uma série de reações que justifiquem esse fato:



As espécies complexas intermediárias que se formam durante a síntese apresentam menor carga que a espécie inicial e maior tamanho, portanto, possuem menor mobilidade, por serem espécies volumosas. Isso explica a afirmação feita acima: apesar da condutividade do meio continuar subindo, há alguns pontos que sugerem o início de uma estabilidade da condutividade. Nota-se também, que a condutividade atinge um valor máximo, e a partir dele sofre uma queda e depois, é estabilizada. Acredita-se que isso se deva à desprotonação do $Hdpp$, como representado em (XVI). O consumo da espécie dpp^- pela reação com $[Eu(H_2O)_6]^{3+}$ leva à diminuição desse ânion no meio reacional, deslocando o equilíbrio para a direita, de forma a minimizar a perturbação sofrida. A desprotonação do ácido libera mais cátions H^+ no meio, que se caracteriza por ser uma espécie ácida, diminuindo o pH. Já a queda na condutividade se dá pelo consumo das espécies carregadas que contribuem majoritariamente com a condutividade no meio reacional: seria o início da polimerização do $[Eu(dpp)_3]_n$, como representado pela equação (XXV). Portanto, os equilíbrios de (XXII) a (XXIV) são deslocados para a direita, na direção de formação do polímero, que não possui carga, estabilizando então, a condutividade do meio. Nas reações (XXIV) e (XXV), a espécie que dá origem ao polímero contém um asterisco em um de seus dpp^- , visto que ainda não é totalmente claro como ocorre a polimerização dessa espécie. Acredita-se que em (XXII) e (XXIII), as ligações do dpp^- ao metal se deem por meio de ligações em quelato, que são mais fortes e seriam, portanto, favorecidas. A terceira ligação se daria em ponte, devido ao impedimento estérico presente, deixando uma ligação em ponte livre, o que favoreceria o crescimento polimérico do material.

Na **figura 13** está representada a evolução do pH do meio reacional, a fim de se comprovar que o que foi proposto acima realmente ocorre.

Figura 13: evolução do pH do meio reacional em função do reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo.



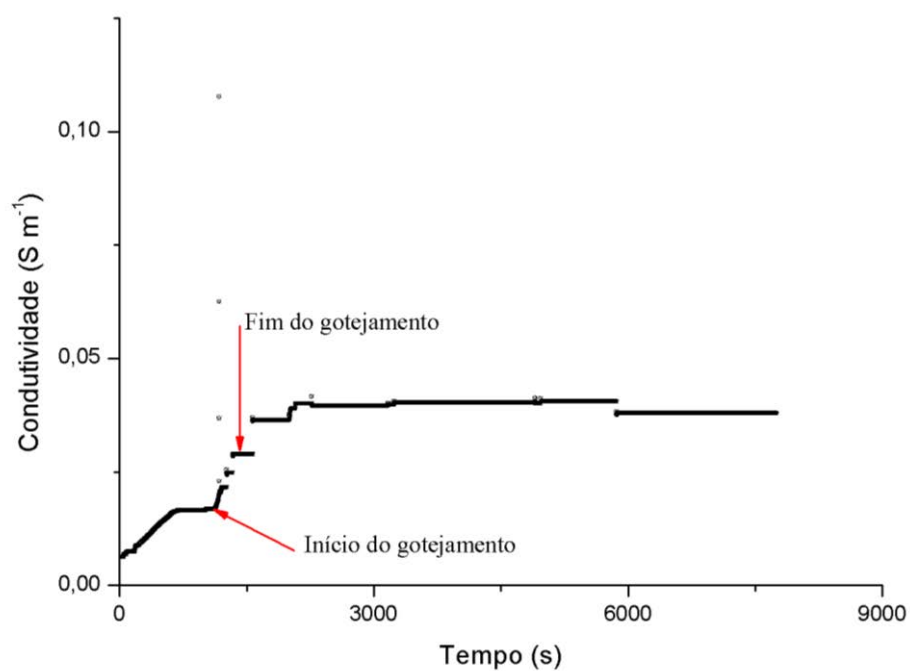
Fonte: elaborado pela autora.

A região destacada em azul delimita a adição da solução de EuCl_3 no meio reacional. É possível perceber que o pH já apresenta leve diminuição durante o aquecimento do sistema. Quando se dá início à adição da solução do sal, o pH cai abruptamente, indicando a presença de uma espécie ácida no meio reacional. Como sugerido acima, trata-se da desprotonação do Hdpp , com consequente aumento de íons H^+ no meio reacional, resultado do deslocamento do equilíbrio (XVI) para a direita.

4.3.2 A partir de 50 mg de Hdpp

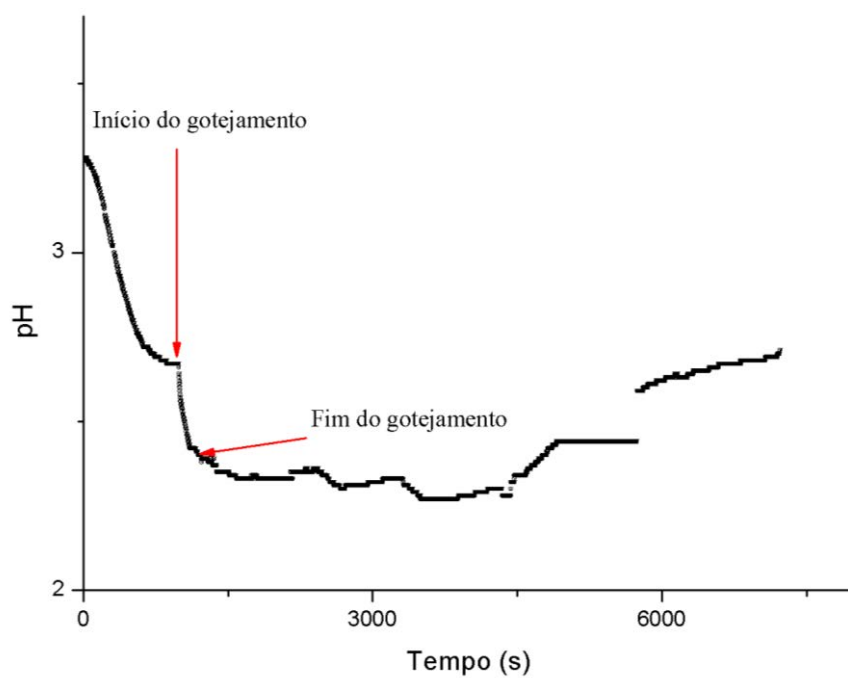
Os dados de condutividade e pH coletados nas sínteses dos difenilfosfinatos de európio(III), a partir de diferentes valores de massa de Hdpp foram registrados nas figuras de 14 a 19.

Figura 14: evolução da condutividade do meio reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo, a partir de 50 mg de Hdpp



Fonte: elaborado pela autora.

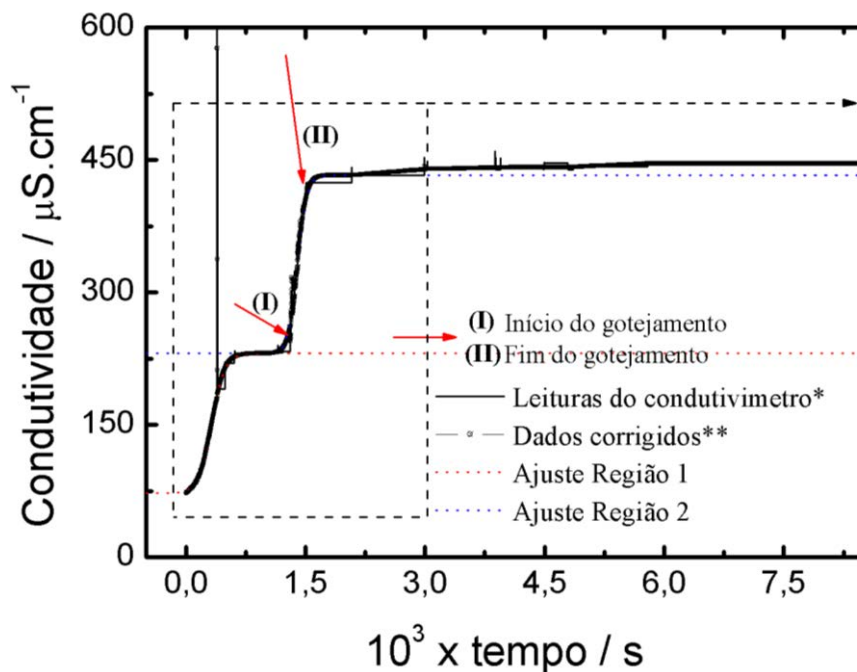
Figura 15: evolução do pH do meio reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo, a partir de 50 mg de Hdpp



Fonte: elaborado pela autora.

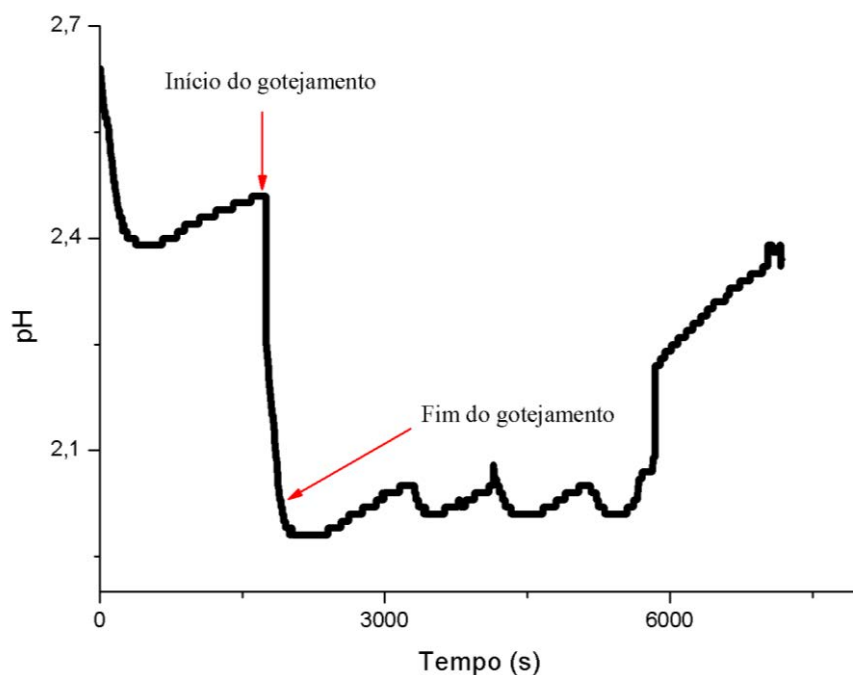
4.3.3 A partir de 100 mg de Hdpp

Figura 16: evolução da condutividade do meio reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo, a partir de 100 mg de Hdpp.



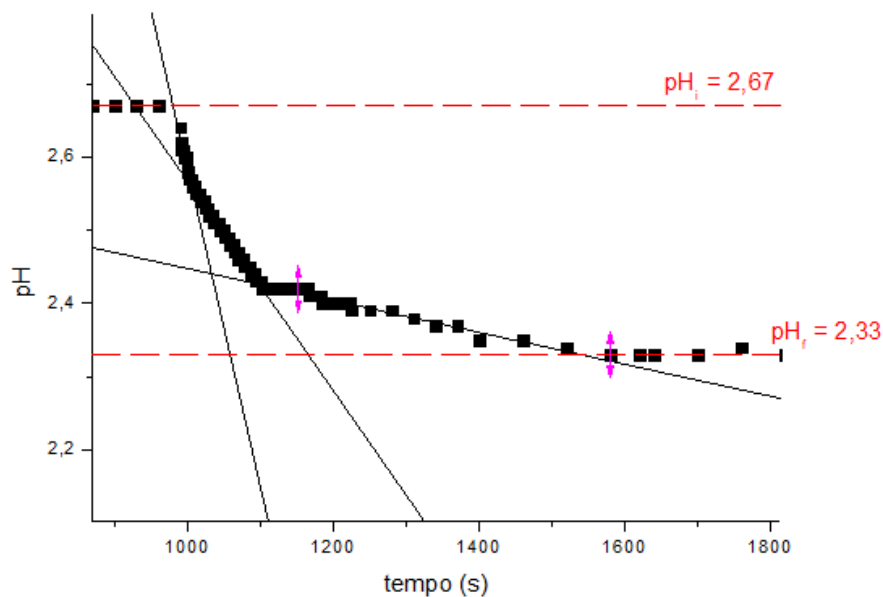
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 17: evolução do pH do meio reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo, a partir de 100 mg de Hdpp



Fonte: elaborado pela autora.

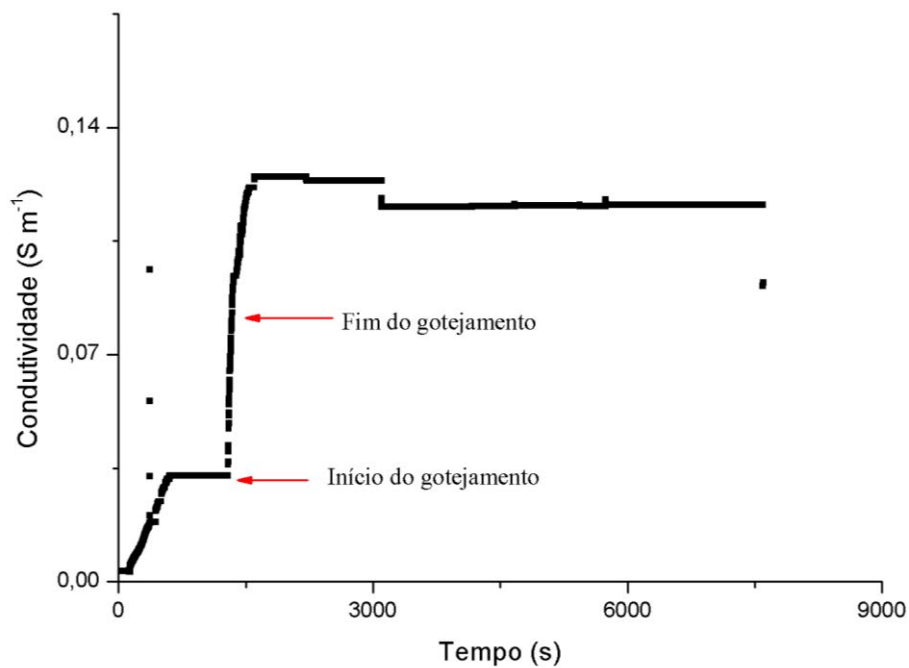
Figura 18: inclinações observadas durante a evolução do pH a partir de 100 mg de Hdpp



Fonte: elaborado pela autora.

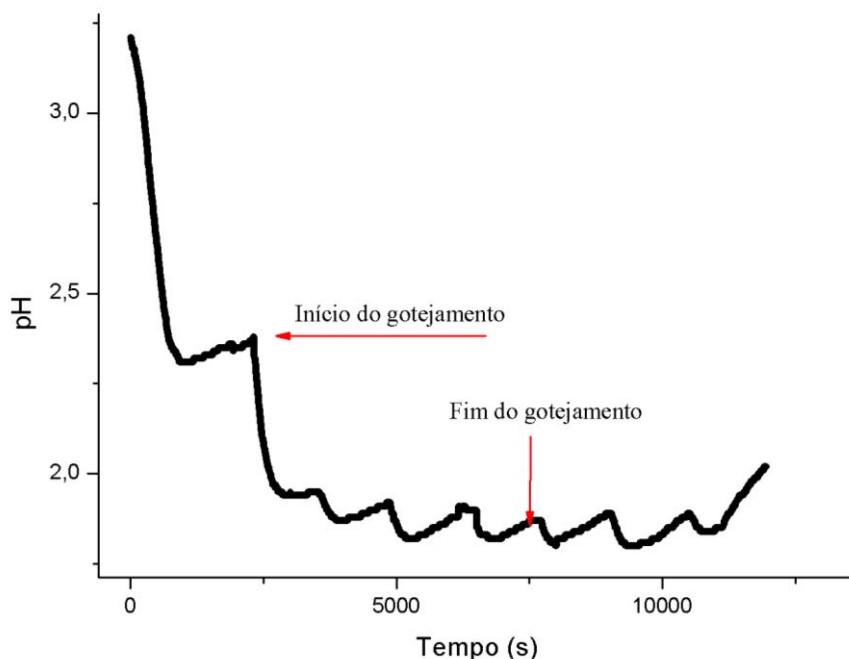
4.3.4 A partir de 200 mg de Hdpp

Figura 1919: evolução da condutividade do meio reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo, a partir de 200 mg de Hdpp.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 200: evolução do pH do meio reacional na precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em função do tempo, a partir de 200 mg de *Hdpp*.



Fonte: elaborado pela autora.

Observando as figuras de **14 a 20**, percebe-se antes do início do gotejamento da solução de EuCl_3 , a condutividade do meio já apresenta leve aumento. Isso se deve à desprotonação do *Hdpp*, representada pela equação **(XVI)**, que é favorecida com o aumento de temperatura. Quando se dá início ao gotejamento da solução de EuCl_3 , nota-se um aumento mais pronunciado da condutividade do meio reacional, que permanece crescente um pouco depois do fim do gotejamento, sendo seguido de uma estabilização no valor. Os valores de pH, ao contrário, sofrem uma diminuição. Nota-se que os perfis para as curvas de condutividade foram mais definidos que os observados na **figura 12**, apresentando três inclinações diferentes, o que sugere que a reação se processa em, no mínimo, três etapas.

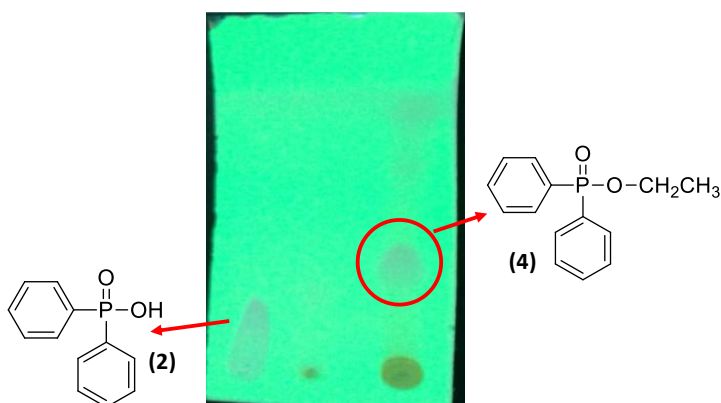
Os gráficos também apresentam uma região em que o pH já começa a diminuir antes de se iniciar o gotejamento da solução do sal de terra rara, continuando a cair até um pouco após o fim do gotejamento. Acredita-se que, assim como discutido em **4.3.1**, os equilíbrios representados de **(XXII) a (XXV)** estão sendo deslocados na direção de formação do polímero, o que justifica a diminuição do pH pela desprotonação do *Hdpp*, bem como a estabilização nos valores de condutividade e pH quando se forma a espécie polimérica. A **figura 18** confirma o mesmo perfil observado para as curvas de condutividade: três inclinações distintas, também sugerindo que a reação se processa em três etapas.

4.4 Síntese do éster

4.4.1 Purificação do produto

Para investigar a formação do produto, realizou-se uma cromatografia em camada delgada comparativa. A **figura 20** retrata a formação do etanoato de difenilfosfina (**4**), que pode ser comprovada pela comparação entre o **fator de retenção (R_f)** do *Hdpp* e o R_f do produto obtido.

Figura 211: Cromatoplaça mostrando a formação do produto **4**.

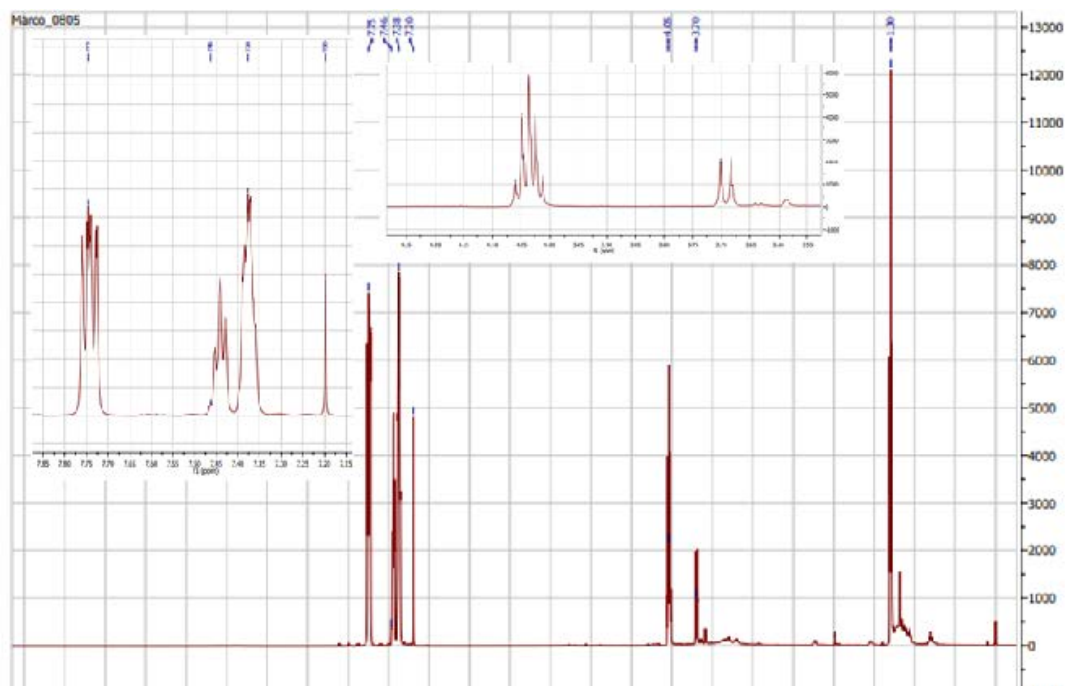


Fonte: retirado de Dias (2018, p. 10).

4.4.3 Caracterização da amostra

A caracterização do produto se deu por espectroscopia de RMN de ^1H . Três multipletos foram observados em CDCl_3 (600 MHz): $\delta=7,75$, $\delta=7,45$ e $\delta=7,38$. Esses valores referem-se a 10 hidrogênios aromáticos, um quintupletto ao grupo CH_2 da molécula formada e um tripleto devido ao grupo metílico CH_3 . O espectro de RMH de ^1H está representado na **figura 21**, e comprova a obtenção de **4**.

Figura 222: RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) do composto 4.



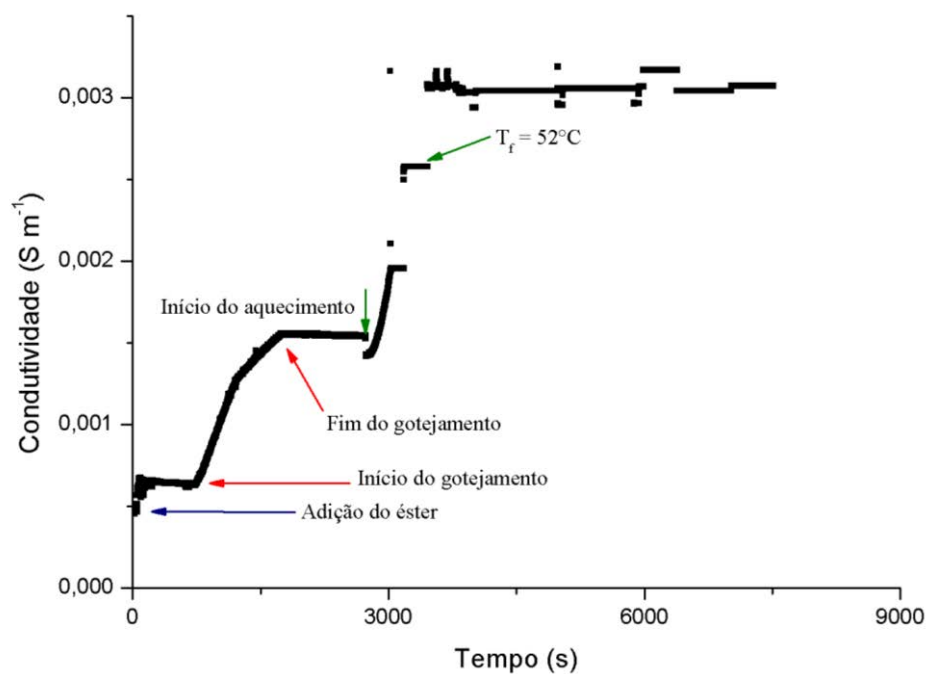
Fonte: retirado de Dias (2018, p. 10).

4.5 Propostas de desalquilação do etanoato de difenilfosfina

As medidas de condutividade do meio reacional estão representadas na **figura 23**, para a atmosfera inerte e na **figura 24**, para a oxidante.

4.5.1 Atmosfera inerte

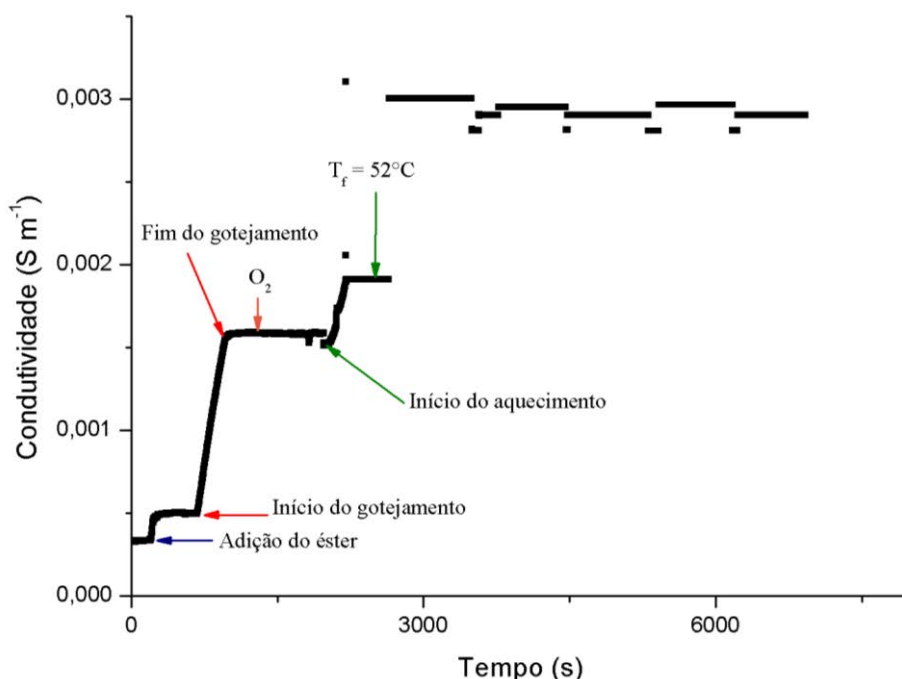
Figura 233: evolução da condutividade do meio reacional na proposta de desalquilação em atmosfera inerte.



Fonte: elaborado pela autora.

4.5.2 Atmosfera oxidante

Figura 244: evolução da condutividade do meio reacional na proposta de desalquilação em atmosfera oxidante.



Fonte: elaborado pela autora.

Em ambas as figuras estão representadas, com setas, etapas importantes no processo da síntese. Destaca-se, em azul, o momento de adição do éster, que contribui minimamente para o aumento da condutividade do sistema. Em vermelho, estão representados o início e o fim do gotejamento da solução de cloreto de európio(III), que leva a um aumento significativo da condutividade do meio reacional. Em verde, destaca-se o início do aquecimento do meio, e o momento em que a temperatura de trabalho ($T_f = 52^\circ\text{C}$ é atingida). Na **figura 24** está representado, em laranja, o momento em que a atmosfera inerte de N_2 foi substituída por O_2 .

Ainda que as atmosferas fossem diferentes, é possível notar que ambas as curvas apresentam perfis semelhantes no que diz respeito à evolução da condutividade versus o tempo. É importante ressaltar também, que não houve precipitação de $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$. Esse estudo em diferentes atmosferas serviu para confirmar que a desalquilação do éster correspondente do *Hdpp* não ocorre nas condições usuais de síntese, podendo ser um indício de que abordagens futuras, em que a reação ocorra, seja possível precipitar o polímero de maneira mais homogênea e uniforme.

5 CONCLUSÃO

Por meio dos estudos de pH e condutividade do meio reacional propostos e realizados nesse trabalho, foi possível estudar e compreender os equilíbrios que se processam no meio reacional, ao longo do processo de síntese. As condutividades a diluição infinita das soluções estudadas foram extrapoladas na faixa de concentração de 10^{-5} e 10^{-2} mol.L⁻¹, constatando-se comportamento de eletrólitos fracos. No caso do *Hdpp*, a constante de dissociação foi inferida através da lei de diluição de Ostwald ($2,14 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e comparada com a titulação potenciométrica ($2,19 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹). O perfil indica uma série de equilíbrios envolvendo a formação de complexos do tipo $[Eu(H_2O)_{6-3m}(dpp)_m]$ até a formação da espécie $[Eu(dpp)_3]_n$, com abrupta diminuição da condutividade em função do tempo. Esse comportamento indica uma possível reação de primeira ordem para a formação do polímero.

A transformação do *Hdpp* no éster correspondente se mostrou efetiva, como confirmado pelo espectro de RMN de ¹H e pela cromatoplaça. Além disso, os resultados obtidos nas duas formas propostas de desalquilação do éster correspondente do *Hdpp* reforçaram a dificuldade dessa reação se processar, sendo um indício de que em futuras abordagens, nas quais a reação realmente se processa, há a possibilidade de redução da velocidade da reação, proporcionando um meio mais homogêneo e com mínima formação de gradientes de concentração na formação do polímero.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras destacam-se o uso de catalisador para promover a desalquilação do éster, bem como a determinação de mais de parâmetros físico-químicos envolvidos na cinética de precipitação desses polímeros de coordenação. E, também, a determinação do mecanismo de reação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATKINS, P. W.; PAULA, Julio de. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 2 v.
- BATTEN, S. R. et al. **Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers** (IUPAC Recommendations 2013)*. *Pure Appl. Chem*, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
- BIM, L. F. B.; STUCCHI, E. B.; CEBIM, M. A. **A new overview on rare earth diphenylphosphinates: Europium characteristic luminescence of low dimensional nanostructured materials**. *Journal of Luminescence*, v. 203, p. 105–112, 1 nov. 2018.
- _____. **Estrutura e algumas propriedades ópticas de difenilfosfinatos de terras-raras**. 2015. 43 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2015.
- CHEN, C. T.; SUSLICK, K. S. **One-dimensional coordination polymers: Applications to material science**. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 128, n. 1–2, p. 293–322, 1993.
- DIAS, M. E. S. **Esterificação oxidativa do ácido difenilfosfínico para aplicação na síntese de compostos de coordenação de terras raras**. 2018. Relatório parcial de iniciação científica - Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia, 2018.
- HORWITZ, W.; JR. LATIMER, G. **Official methods of analysis of aoac international**. Cidade: Gaithersburg, Aoac internacional, 2010.
- KEGLEVICH, G. et al. **Insights into a surprising reaction: the microwave-assisted direct esterification of phosphinic acids**. *Org. Biomol. Chem.*, n. 10, p. 2011–2018, 2012.
- LEONG, W. L.; VITTAL, J. J. <review 1D coordination polymers.pdf>. p. 688–764, 2011.
- POKROPIVNY, V. V.; SKOROKHOD, V. V. **Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science**. *Materials Science and Engineering C*, v. 27, p. 990–993, 2007
- _____. **New dimensionality classifications of nanostructures**. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, v. 40, n. 7, p. 2521–2525, 2008.
- POLLART, K. A.; HARWOOD, H. J. **The chemistry of tetraalkyl bi(phosphine sulfides). I. A novel synthesis of phosphinic chlorides** *J. Org. Chem.*, n. 27, p. 4444–4447, 1962.
- RICCO, R. et al. **Emerging applications of metal-organic frameworks**. *CrystEngComm*, v. 18, n. 35, p. 6532–6542, 2016.
- TEOTÔNIO, G. **Estudo estrutural e espectroscópico de fosfinatos de terras raras trivalentes**. 2018. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2018
- ZHOU, H.-C.; LONG, J. R.; YAGHI, O. M. **Introduction to Metal–Organic Frameworks**. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 2, p. 673–674, 8 fev. 2012.