

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FABIANE ASSIS CARVALHO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
N,N'-DIETILDITIOCARBAMATO DE Bi(III), Sn(IV), Ga(III), In(III) E Zn(II);
E DE SEUS PRODUTOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

BELO HORIZONTE

2009

UFMG/ICEx.DQ. 777^a

D. 454^a

Fabiane Assis Carvalho

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
N,N'-DIETILDITIOCARBAMATO DE Bi(III), Sn(IV), Ga(III), In(III) E
Zn(II); E DE SEUS PRODUTOS DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA**

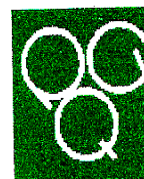
Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Físico-Química.

BELO HORIZONTE

2009



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br

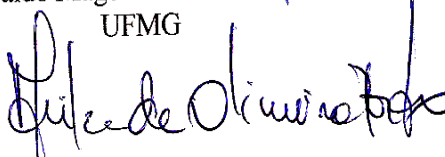


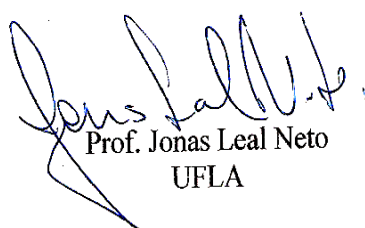
"Síntese e Caracterização de Complexos N,N'-Dietilditiocarbamato de Bi(III),
Sn(IV), Ga(III), In(III) e Zn(II) e de seus Produtos de Decomposição Térmica"

Fabiane Assis Carvalho

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Geraldo Magela de Lima - Orientador
UFMG


Profa. Arilza de Oliveira Porto - Co-Orientadora
UFMG


Prof. Jonas Leal Neto
UFLA


Prof. Antônio Flávio de Carvalho Alcântara
UFMG

Belo Horizonte, 24 de julho de 2009.

Dedico este trabalho ao grande tesouro
da minha vida: minha família.

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida, alegria, presença, acolhida, pela grande graça de recomeçar e por cada manhã.

A meus pais, Geraldo e Lourdes, por serem meus primeiros mestres e me ensinarem as lições mais importantes da vida. Amo-vos muito.

A meus irmãos, Maxwell e Tatiane, e a meu cunhado, Cléber, por todo apoio e compreensão.

Ao professor Dr. Geraldo Magela e a professora Dr^a. Arilza Porto por toda orientação, disponibilidade e por confiarem em meu trabalho. Sou muito grata a vocês dois.

Aos professores José Domingos Ardisson, Walter e Max Passos (CDTN) e Daniel e ao professor Roberto Paniago (Departamento de Física/UFMG) por todo apoio técnico na realização e discussão das análises Mössbauer, DRX, UV-Vis e XPS.

A Daniele Cristiane por toda presença e pelas valiosas instruções. Muito obrigada.

Ao técnico do laboratório de Química de Coordenação do Estanho, Wellerson, pela grande colaboração e a todos os amigos do laboratório: Márcio, Fabrício, Rogério, Guilherme, Camila, Amanda, Lucianas (França e Duarte) e Fabiana. Foi muito bom contar com a presença de vocês.

Ao Guilherme por toda disponibilidade em me ajudar mais de uma vez. Obrigada Guilherme por ser amigo e 'porto seguro', é muito bom saber que existem pessoas como você. Que Deus te abençoe sempre.

Aos amigos do Departamento de Química: Marcelo, Isabella, Raquel, Liliane, Patrícia, Vinícius, Marco Túlio, Filipe, Taiane, Alessandra, Jessé, Reginaldo, Júlio, Magno, Sérgio, e todos, por compartilharem dos meus dias e fazerem parte deste trabalho. A presença de vocês foi essencial para mim. Muito obrigada.

A Viviane Faria e Karyne, por formamos o trio das '*Meninas Superpoderosas*'.

Ao professor Fabiano, a Ana Flávia e ao Bernardo, por acreditar e incentivar muitas vezes o meu trabalho.

A todos funcionários administrativos e técnicos do Departamento de Química da UFMG, especialmente a secretária da pós-graduação e suas auxiliares.

A Beatriz, Naiara e Gabrieli minhas irmãs do coração, por seus ouvidos e por me fazerem sentir em casa, por todas as renúncias e dedicação. Amo muito vocês.

A queridíssima Renata que, apesar de ser preciso voar milhas e milhas para nos vermos, sempre se fez presente. Com certeza sua amizade estará sempre bem guardada.

À Sara, Ana e Joyce, obrigada pela presença.

Ao meu tio Joaquim e tia Sandra e todos seus filhos, noras e netos, por me acolherem sempre. E a todos os outros que são igualmente importantes para mim. Amo todos vocês.

Aos amigos de minha saudosa Ipatinga e região, que não permitiram que a distância apagasse nossa amizade, em especial à Vanessa e Keila.

Aos amigos cultivados à sombra da “Árvore da Vida” por terem sido sustento e me mostrarem que “*Deus sempre nos leva além*” e caminha ao nosso lado. Obrigada sempre.

Aos amigos do Centro de Estudos da Doutrina Social da Igreja Católica – Robert Shumam, por compartilharem comigo da grande *aventura* de conciliar Fé e Razão.

Ao CNPq e Fapemig pelo apoio financeiro.

“O pequeno príncipe foi rever as rosas:

– Vós não sois absolutamente iguais à minha rosa, vós não sois nada ainda. Ninguém ainda vos cativou, nem cativastes ninguém.

Sois como era a minha raposa.

Era uma raposa igual a cem mil outras. Mas eu a tornei minha amiga. Agora ela é única no mundo.

E as rosas ficaram desapontadas.

– Sois belas, mas vazias – continuou ele. – Não se pode morrer por vós. Um passante qualquer sem dúvida pensaria que a minha rosa se parece convosco.

Ela sozinha é, porém, mais importante que todas vós, pois foi ela quem eu reguei. Foi ela quem pus sob a redoma.

Foi ela quem abriguei com o pára-vento. Foi nela que eu matei as larvas (exceto duas ou três por causa das borboletas).

Foi ela quem eu escutei queixar-se ou gabar-se, ou mesmo calar-se algumas vezes.

Já que ela é a minha rosa.

(...) disse a raposa:

– Foi o tempo que perdeste com tua rosa que a fez tão importante.”

(Antoine de Saint-Expéry – O Pequeno Príncipe)

RESUMO

Devido às propriedades apresentadas pelo grupo dos ligantes ditiocarbamatos, utilizou-se neste trabalho o ligante N,N-dietilditiocarbamato como agente complexante para obtenção de complexos de bismuto, estanho, gálio, índio e zinco, com o objetivo de explorar suas potencialidades como precursores de fonte única para obtenção de sulfetos.

O trabalho foi estruturado em duas etapas, sendo que a primeira consiste na síntese do sal N,N-dietilditiocarbamato de sódio, empregado como fonte do ligante e a rota de síntese dos complexos metálicos, bem como suas caracterizações através de suas faixas de temperatura de fusão, solubilidade, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, absorção na região do infravermelho e análise termogravimétrica.

A segunda etapa compreende a decomposição térmica dos complexos e a caracterização dos produtos obtidos. Para tanto, fez-se o estudo do comportamento térmico dos complexos como uma pré-etapa de pirólise, onde foram estabelecidas as melhores condições de trabalho. Posteriormente, realizou-se a decomposição térmica dos precursores em forno tubular e caracterizou-se os produtos obtidos.

As técnicas empregadas para caracterização dos produtos foram difração de raios-X de pó, espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (exceto para o produto do complexo de estanho, para o qual se utilizou a espectroscopia Mössbauer) e espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível.

ABSTRACT

The literature reports several interesting properties of dithiocarbamate ligands. Therefore, N,N-dietyldithiocarbamate anion has been employed in this work to produce Bi(III), Ga(III), In(III), Zn(II) and organotin complexes, in order to explore its ability as single source precursors of inorganic sulfides, in pyrolysis experiments.

The work was divided into two parts. The first one comprised the synthesis of the ligand as sodium salt and the preparation of the complexes. All the compounds have been characterized by NMR, IR, and melting points. Also the thermal behavior of each complex has been studied by thermogravimetric analysis.

In the second part of the work the complexes were thermally decomposed and the corresponding products were characterized by X-ray powder diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy (except the organotin complex which was characterized by ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy) and electronic spectroscopy.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1– Fórmula estrutural do sal N,N-dietilditiocarbamato de sódio.	8
Figura 1.2 – Representação estrutural de ligantes de precursores de fonte única.	9
Figura 1.3 – Esquema de formação de bandas de energia para materiais sólidos.	13
Figura 1.4– Estruturas das bandas eletrônicas para: a) metais, b) isolantes e c) semicondutores.	13
Figura 2.1 – Reação de formação do ligante N,N-dietilditiocarbamato de sódio.	24
Figura 2.2 – Expansão do espectro de RMN de ^1H na região de δ/ppm 1,0 a 4,0 para o complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	28
Figura 2.3 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	29
Figura 2.4 – Expansão do espectro de RMN de ^1H na região de δ/ppm 1,0 a 8,0 para o complexo $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$.	29
Figura 2.5 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$.	30
Figura 2.6 – Expansão do espectro de RMN de ^1H na região de δ/ppm 1,0 a 4,0 para o complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	30
Figura 2.7 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	31
Figura 2.8 - Expansão do espectro de RMN de ^1H na região de δ/ppm 1,0 a 4,0 para o complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	31
Figura 2.9 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	32
Figura 2.10 – Expansão do espectro de RMN de ^1H na região de δ/ppm 1,0 a 4,0 para o complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$.	32
Figura 2.11 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$.	33
Figura 2.12 – Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	35
Figura 2.13 – Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o complexo $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$.	35
Figura 2.14 – Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	36
Figura 2.15 – Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	37
Figura 2.16 – Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$.	37
Figura 2.17 – $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	39
Figura 2.18 – $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$.	39
Figura 2.19 – $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	39
Figura 2.20 – $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	39
Figura 2.21– $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$.	39
Figura 2.22 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	41
Figura 2.23 – Difratoograma do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	42
Figura 2.24 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$, antes do “sputtering”.	43
Figura 2.25 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$, após o “sputtering”.	44
Figura 2.26 – Espectro de XPS para Bi-4f com resolução de 1 eV.	44
Figura 2.27 – Espectro UV-Vis do produto obtido decomposição térmica do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	45
Figura 2.28 – Determinação do “band gap” para o produto da decomposição térmica do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	46
Figura 2.29 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$.	47
Figura 2.30 - Difratoograma do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$.	48
Figura 2.31 – Espectro do precursor $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$.	48
Figura 2.32 – Produto da decomposição térmica do complexo $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$.	49
Figura 2.33 – Espectro UV-Vis obtido para o produto da decomposição térmica do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$.	50
Figura 2.34 – Determinação do “band gap” para o produto da decomposição térmica do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$.	51
Figura 2.35 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.	52
Figura 2.36 – Difração do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ antes do tratamento térmico.	53
Figura 2.37 – Difração do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ após o tratamento térmico a 600°C .	53

Figura 2.38 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[Ga\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_3]$, com fonte de irradiação Al- K_{α} .	54
Figura 2.39 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[Ga\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_3]$, com fonte de irradiação Mg- k_{α} .	55
Figura 2.40 – Espectro XPS para Ga-3p com resolução de 1 eV com fonte de irradiação Al- K_{α} .	56
Figura 2.41 – Espectro de absorção do UV-Vis para o produto da decomposição térmica do complexo $[Ga\{S_2N(C_2H_5)_2\}_3]$.	57
Figura 2.42 – Curva para determinação do “band gap” do produto da decomposição térmica do complexo $[Ga\{S_2NEt_2\}_3]$.	57
Figura 2.43 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[In\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_3]$.	59
Figura 2.44 – Difratoograma do produto de decomposição térmica do complexo $[In\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_3]$ antes do tratamento térmico.	60
Figura 2.45 – Difratoograma do produto de decomposição térmica do complexo $[In\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_3]$ após tratamento térmico a 600°C.	60
Figura 2.46 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[In\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_3]$, antes do “sputtering”.	61
Figura 2.47 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[In\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_3]$, após o “sputtering”.	62
Figura 2.48 – Espectro XPS para In-3d com resolução de 1 eV.	63
Figura 2.49 - Espectro de absorção do UV-Vis para o produto da decomposição térmica do complexo $[In\{S_2N(C_2H_5)_2\}_3]$.	63
Figura 2.50 – Curva para determinação do “band gap” do produto da decomposição térmica do complexo $[In\{S_2N(C_2H_5)_2\}_3]$.	64
Figura 2.51 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[Zn\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$.	65
Figura 2.52 - Difratoograma do produto de decomposição térmica do complexo $[Zn\{S_2N(C_2H_5)_2\}_2]$ antes do tratamento térmico.	66
Figura 2.53 – Difratoograma do produto de decomposição térmica do complexo $[Zn\{S_2N(C_2H_5)_2\}_2]$ após tratamento térmico a 600°C.	66
Figura 2.54 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[In\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_3]$, antes do “sputtering”.	67
Figura 2.55 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[Zn\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_2]$, após o “sputtering”.	67
Figura 2.56 – Espectro XPS para Zn-2p com resolução de 1 eV.	68
Figura 2.57 – Espectro de absorção do UV-Vis para o produto da decomposição térmica do complexo $[Zn\{S_2N(C_2H_5)_2\}_2]$.	69
Figura 2.58- Curva para determinação do Band Gap do produto da decomposição térmica do complexo $[Zn\{S_2N(C_2H_5)_2\}_2]$.	69

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 2.1 - Faixa de fusão dos complexos</i>	26
<i>Tabela 2.2 – Teste de solubilidade dos complexos</i>	27
<i>Tabela 2.3 – Principais frequências de estiramento na região do IV e suas atribuições</i>	38
<i>Tabela 2.4 - Parâmetros Mössbauer para o $[SnPh_3S_2CN(C_2H_5)_2]$ e seu produto de pirólise</i>	49

ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Hex – hexano

Dmpy – 3,5-dimetilpiridina

Thd – 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

IV – Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

TG – Análise Termogravimétrica

DRX – Difração de raios-X

UV-Vis – Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
2	PARTE EXPERIMENTAL	21
2.1	Materiais e técnicas	21
2.2	Sínteses	24
2.2.1	Síntese do ligante N,N-dietilditiocarbamato de sódio $[\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$	24
2.2.2	Síntese dos complexos metálicos	24
2.2.2.1	Complexo tris(N,N-dietilditiocarbamato) de bismuto (III) $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$	24
2.2.2.2	Complexo N,N-dietilditiocarbamato de trifenilestanho (IV) $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	25
2.2.2.3	Complexo tris(N,N-dietilditiocarbamato) de gálio (III) $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$	25
2.2.2.4	Complexo tris(N,N-dietilditiocarbamato) de índio (III) $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$	25
2.2.2.5	Complexo bis(N,N-dietilditiocarbamato) de zinco (II) $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	25
2.3	Caracterização dos complexos metálicos	26
2.3.1	Ponto de fusão e solubilidade	26
2.3.2	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	28
2.3.3	Espectros de absorção na região do infravermelho	34
2.3.4	Propostas das estruturas químicas dos complexos sintetizados	39
2.4	Decomposição térmica dos precursores dietilditiocarbamatos	40
2.4.1	Análise térmica e pirólise do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$	41
2.4.2	Caracterização dos produtos de pirólise obtidos	41
2.4.2.1	Difração de raios-X	41
2.4.2.2	Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X	42
2.4.2.3	Espectroscopia de absorção na região de UV-Vis	45
2.4.3	Análise térmica e pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$	47
2.4.4	Caracterização do produto de pirólise obtido	47
2.4.4.1	Difração de raios-X	47
2.4.4.2	Espectroscopia de Mössbauer de ^{119}Sn	48
2.4.4.3	Espectroscopia de absorção na região UV-Vis	50
2.4.5	Análise térmica e pirólise do complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$	52
2.4.6	Caracterização do produto de pirólise obtido	52
2.4.6.1	Difração de raios-X	52
2.4.6.2	Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X	54
2.4.6.3	Espectroscopia de absorção na região de UV-Vis	56
2.4.7	Análise térmica e pirólise do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$	59
2.4.7.1	Difração de raios-X	59
2.4.7.2	Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X	61
2.4.7.3	Espectroscopia de absorção na região de UV-Vis	63
2.4.8	Análise térmica e pirólise do complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	65
2.4.8.1	Difração de raios-X	65
2.4.8.2	Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X	66
2.4.8.3	Espectroscopia de absorção na região de UV-Vis	68
2.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
3	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	73
4	ANEXO	75

1 INTRODUÇÃO

Dentre os diversos ligantes que compõem a química de coordenação está o grupo de ânions ditiocarbamatos, de fórmula geral $R_2NCS_2^-$ (em que R é um grupo alquil), cujos átomos de enxofre são potenciais doadores de elétrons, o que lhes confere a possibilidade de se coordenarem ao centro metálico de forma unidentada, bidentada ou como ligante de ponte (BAUER, 1997). Em sua forma ácida, R_2NS_2H , observa-se pouca estabilidade, que é superada por sua forma salina em que o sódio, o potássio e o amônio compõem a classe dos cátions mais comuns destes sais (FERNÁNDEZ, 2008). O sal N,N-dietilditiocarbamato de sódio, Figura 1.1, foi empregado neste trabalho como fonte de obtenção do ligante dietilditiocarbamato; apresenta grande estabilidade química e pode ser obtido comercialmente (FU, 2007).

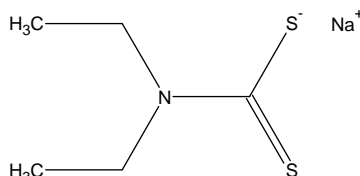


Figura 1.1– Fórmula estrutural do sal N,N-dietilditiocarbamato de sódio.

Este ligante é utilizado amplamente como agente coagulante (CHANG, 2007) e na determinação e extração de metais pesados, como Hg, Pb, Au, Cu, Fe e Ni, em diversos meios, compondo novas técnicas para a química analítica e ambiental (FU, 2007; BURGUERA, 2007; SHPHERD, 2003; PIECH, 2007). Também é utilizado de forma extensiva na aplicação clínica para o tratamento de envenenamento crônico por metais pesados, em especial, o cobre (doença de Wilson) (LI, 2007). Ainda no âmbito medicinal, este ligante é um importante agente antitumoral, com excelentes resultados no tratamento de câncer na presença de radiação ionizante, onde reduz, através de alquilação, o DNA da célula cancerígena à nitrosamina (GARJE, 2003). Possui ação biocida como antifúngico, antibacteriano e antiviral (LI, 2007; MENEZES, 2008) e é empregado tanto na medicina quanto na área agrícola, sendo um dos principais componentes de inseticidas e herbicidas (CHAUHAN, 2005; LI, 2007). Na indústria observa-se o seu crescente emprego em função de suas propriedades catalíticas na vulcanização da borracha natural (DEROUET, 2007) e em aditivos de lubrificantes (GARJE, 2003). Contudo, os ditiocarbamatos apresentam ações inibidoras em oxidação de hidrocarbonetos (FERNÁNDEZ, 2008). Os complexos obtidos a partir deste ligante compõem a classe dos conhecidos precursores de fonte única e são empregados para a obtenção de sulfetos dos respectivos metais complexados (FAN, 2007).

Precusores de fonte única são compostos metalorgânicos que possuem em suas estruturas todos os elementos que estarão presentes no material final (ZHANG, 2005). Os

mais comuns são utilizados como fonte de sulfetos, selenetos e teluretos (FAN, 2007), Figura 1.2.

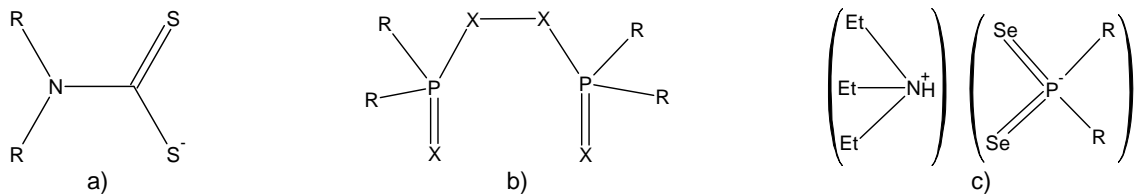


Figura 1.2 – Representação estrutural de ligantes de precursores de fonte única, onde R = alquila;
 a) dialquilditiocarbamato; b) dialquylcalcogenofosfato (onde X = Se ou Te) e c) sal iônico dialquyldiselenofosfinato.
 Fonte: FAN, 2007

São muitas as vantagens de se utilizar tais precursores para a obtenção de sulfetos, selenetos e teluretos, dentre as quais se destacam sua estabilidade ao ar, o que facilita sua manipulação e caracterização, e a simplicidade dos processos que, na maioria das vezes ocorrem em apenas uma etapa, em relação aos processos que requerem mais de um precursor. Quando empregados na técnica de deposição química de vapor (CVD) ou deposição química de vapores metalorgânicos (MOCVD), as condições de fluxo de gases que compõem a atmosfera de deposição tornam-se simplificadas e as temperaturas mais amenas. Tem sido observado o crescimento de cristais com formação de uma fase meta estável ou seletiva, que, muitas vezes, é difícil de ser obtido através das técnicas de sínteses convencionais. Uma grande vantagem que vem impulsionando novas pesquisas está relacionada à redução do impacto ambiental no processamento de materiais a partir de precursores deste tipo por gerar uma quantidade mínima de produtos no seu processo de decomposição (FU, 2007; FAN, 2007).

São cinco os precursores utilizados neste trabalho, sendo todos complexados pelo mesmo ligante (N,N-dietilditiocarbamato (Et₂NCS₂⁻)). O que difere entre eles é o centro metálico, sendo este o Bismuto (Bi, Z=83), Estanho (Sn, Z=50), Gálio (Ga, Z=31), Índio (In, Z=49) e Zinco (Zn, Z=30). Dentre estes metais, os quatro primeiros são representativos (famílias IIIA, IVA e VA) e o último pertence à classe dos metais de transição (família IIB). Todos foram complexados a partir de seus sais comuns, como nitratos e acetatos, onde apresentam-se com estado de oxidação estável possuindo os subníveis de valência completamente preenchidos (Bi (III) – 6s, Sn (IV) – 4d, Ga(III) – 3p, In(III) – 4p e Zn(II) – 3d).

Testes *in vitro* de complexos ditiocarbamatos de bismuto (III) mostraram que estes compostos são potentes agentes contra sete linhas de células tumorais humanas e estudos *in vivo* indicam significantes efeitos contra câncer em células dos ovários e cólon (LI, 2007). De forma especial, o {Bi(S₂CN(C₂H₅)₂)₃} vem sendo empregado em drogas padrões para o tratamento de câncer, exceto no medicamento Paclitaxel[®], e se apresenta tão tóxico quanto a cisplatina. O metal bismuto, em particular, tem sido muito utilizado em nossos dias em

quimioterapia, no tratamento de infecções bacterianas, incluindo sífilis, e no tratamento e prevenção de gastrite e úlcera duodenal (LI, 2007).

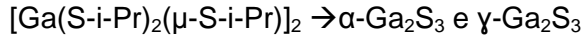
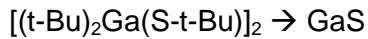
Em outras áreas encontram-se diversas aplicações deste complexo, como, por exemplo, na determinação de Hg, Cu, Fe, Co e Ni, bem como na extração do mercúrio da água do mar; como aditivo em lubrificantes; como estabilizador para melhorar o tempo de vida de resinas fotossensíveis sem abaixar sua sensibilidade e, em especial, na obtenção de sulfetos de bismuto em filmes finos e nanopartículas (GARJE, 2003).

O grupo de pesquisa no qual este trabalho foi desenvolvido apresenta vasta experiência no estudo da química do estanho, seguindo três linhas específicas: síntese de complexos com ligantes variados, decomposições térmicas em fornos tubulares sob diferentes atmosferas (obtendo-se sulfetos e óxidos) e o estudo das atividades biocidas dos complexos, especialmente antifúngicas e antibacterianas. Dentre eles destacam-se a obtenção de sulfetos de estanho por decomposição térmica a partir de precursores organometálicos contendo enxofre, como $\text{Sn}_4\text{R}_4\text{S}_6$ e $\text{Sn}_3\text{R}_6\text{S}_3$, onde R = metila, butila e fenila (COSTA, 2000) e pós nanométricos de $\gamma\text{-Sn}_2\text{S}_3$ pela mesma técnica (LIMA, 2008), derivados de pirrolidino ditiocarbamatos de estanho empregados como precursores de fonte única para obtenção de sulfetos de estanho em pó (SnS e Sn_2S_3) (MENEZES, 2008). Óxidos de estanho foram obtidos pela pirólise de óxidos de organoestanho, $\text{Sn}_3\text{O}_3\text{Bu}_6$ e $\text{Sn}_4\text{O}_6\text{Bu}_4$ (PEREIRA, 2002; PORTO, 2004), e um estudo para avaliar a influência do grupo R na estabilidade térmica do composto $\text{Sn}_4\text{R}_4\text{O}_6$, em que R = metil, butil e fenil, também foi realizado (PEREIRA, 2003a e 2003b).

A química estrutural dos compostos de estanho, em particular os sulfetos de estanho, é muito rica o que é atribuída ao variado número de coordenação que este metal possui (2 a 9), gerando sulfetos de estanho (por exemplo SnS , Sn_2S_3 e SnS_2) com estruturas uni, bi e tridimensionais, que têm despertado grandes interesses devido às suas propriedades óticas e elétricas, e tem sido aplicados em dispositivos eletro-eletrônicos (CRUZ, 2003).

Complexos de gálio são utilizados como fonte de obtenção de sulfetos e nitretos, como o $((t\text{-Bu})\text{GaS})_4$ que forma o GaS cúbico e o $((t\text{-Bu})_2\text{Ga}(\text{S-t-Bu}))_2$ com a formação de filmes de GaS com estrutura hexagonal distorcida e filmes amorfos de Ga_2S_3 obtidos através da técnica de deposição de vapor químico (CVD) (POWER, 1992). O'Brien (O'BRIEN, 1999) e colaboradores utilizaram os precursores $\text{Ga}(\text{SONEt}_2)_3$ e $\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMeHex})_3$ e obtiveram filmes de GaS cúbico e $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, respectivamente, que foram crescidos sobre substratos de vidro e GaAs (111) por CVD. Estes sulfetos foram obtidos também por outros grupos de pesquisa que utilizaram precursores como $\text{Ga}(\text{SCOMe})_2\text{Me}(\text{dmpy})$, GaEt_3 e $\text{Ga}(\text{thd})_3$ também por CVD (MÍINEA, 2001). Observa-se que a relação estequiométrica entre gálio e

enxofre apresentada no sulfeto formado tende a obedecer à mesma razão estequiométrica presente no complexo de origem (MÍINEA, 2001), por exemplo:



Os precursores mais comuns para obtenção de GaN são aqueles que apresentam em suas estruturas hidretos, como exemplos $(\text{H}_2\text{GaNH}_2)_3$ (JANIK, 1997), $(\text{H}_2\text{GaN}_3)_n$ (MCMURRAN, 1998a) e $(\text{HCiGaN}_3)_4$ (MCMURRAN, 1998b) decompostos em autoclave com solvente apropriado e em tratamentos térmicos sob fluxo de gás NH_3 . Em 2008, Kim e colaboradores (KIM, 2008) publicou um trabalho em que relata a obtenção de GaN a partir do tris (N,N-dimetilditiocarbamato) de gálio (III) disperso sobre a superfície de óxido de alumínio (Al_2O_3) com orientação (0001). Neste trabalho, uma camada de solução deste complexo em clorofórmio foi submetido a variadas rampas de aquecimento, sendo a primeira 65 °C para a evaporação do solvente, em seguida 600 °C onde observou-se a formação de $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ e por último a 850 °C por 10 minutos sob atmosfera de NH_3/N_2 , resultando na formação de GaN.

O gálio, em especial, é muito utilizado na medicina para identificação de tecidos danificados pelo câncer, como agente antitumoral (LEMOS, 2007) e na indústria como semicondutor (GONZALÉZ, 2004).

O primeiro complexo tris (N,N-dietilditiocarbamato) de índio (III) foi isolado em 1942 a partir da reação ácida de um sal de índio (como, por exemplo, InCl_3) com $\text{Na}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)$ (OLIVEIRA, 1999). A análise termogravimétrica deste complexo revelou perda de massa muito acentuada entre 265 e 378 °C, e o espectro de absorção na região do infravermelho apresentou uma banda intensa em 1499 cm^{-1} , correspondente ao estiramento da ligação C–N. De acordo com a literatura, este ligante coordena-se de forma bidentada ao centro metálico que, devido à presença de três ligantes, se apresenta hexacoordenado (OLIVEIRA, 1999). Este complexo é utilizado para a fabricação de microesferas de In_2S_3 através de sua decomposição a 500 °C (CHEN, 2005).

Estudos mostraram que o complexo $\text{Zn}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$ apresenta-se pentacoordenado no estado sólido a partir de ligações intermoleculares formando dímeros com estrutura bipiramidal trigonal distorcida, devido ao alongamento de uma das ligações com o centro metálico (BAUER, 1997). Outros estudos utilizando a técnica de difração de raios-X revelaram uma estrutura monoclinica para o complexo (ZHANG, 2005). Este composto é um excelente precursor de fonte única que tem sido muito utilizado para a obtenção de sulfeto de zinco com estrutura cristalina hexagonal, com alto grau de pureza (LIU, 2006).

Existem várias rotas de obtenção dos precursores metalorgânicos de fonte única, podendo-se destacar aquela constituída por duas etapas, sendo que a primeira corresponde

a síntese do sal alquilditiocarbamato através da reação de sulfeto de carbono (CS_2) com excesso de alquilamina (R_2NH) e hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH) a baixa temperatura. Na segunda etapa complexa-se o metal com o ligante em solução alcoólica ou aquosa, utilizando um sal do metal em questão (CHAUHAN, 2005).

Os sulfetos, selenetos e teluretos formados a partir dos precursores moleculares de fonte única compõem a classe dos materiais semicondutores. De acordo com Callister (CALLISTER, 2007), os materiais são assim classificados:

Metais – metais e ligas metálicas;

Cerâmicas – argilas, cimentos e vidros;

Polímeros – plásticos e borrachas.

Contudo, duas novas classes de materiais têm despertado muito interesse são os compósitos e os semicondutores. Compósitos correspondem à classe dos materiais formados pela junção de dois ou mais tipos de materiais, por exemplo, as “*Fiberglass*” que são fibras de vidro embutidas dentro de um material polimérico.

Os semicondutores recebem esta classificação de acordo com as propriedades elétricas dos materiais, capacidade que possuem em conduzir ou não a corrente elétrica, estimulada por um fator exógeno, o campo elétrico. Materiais que conduzem bem são classificados como condutores, que são os metais e as ligas metálicas. Os materiais que não conduzem são denominados isolantes e pertencem à classe das cerâmicas e dos polímeros. Já os semicondutores são materiais que apresentam uma capacidade condutora intermediária entre estes dois grupos.

A explicação para a ocorrência ou não de condução elétrica de um determinado material está na estrutura de bandas eletrônicas que o compõe. Estas bandas de energia são formadas como resultado de uma série de estados eletrônicos estreitamente espaçados no sólido, que é ocasionado por ações ou perturbações de elétrons e núcleos de outros átomos vizinhos. Lembrando que os átomos que constituem um sólido possuem a mesma configuração eletrônica e níveis de energia atômicos como se eles estivessem isolados. Dentro de cada banda, os níveis de energia são discretos e a diferença de energia entre estados adjacentes é pequena. No espaçamento de equilíbrio, a formação de bandas de energia para as subcamadas eletrônicas próximas ao núcleo pode não ocorrer. Da mesma forma podem existir lacunas entre bandas (Band Gap), que possuem energias que não são disponíveis para a ocupação de elétrons. A Figura 1.3 apresenta um esquema de formação das bandas de energia para materiais no estado sólido.

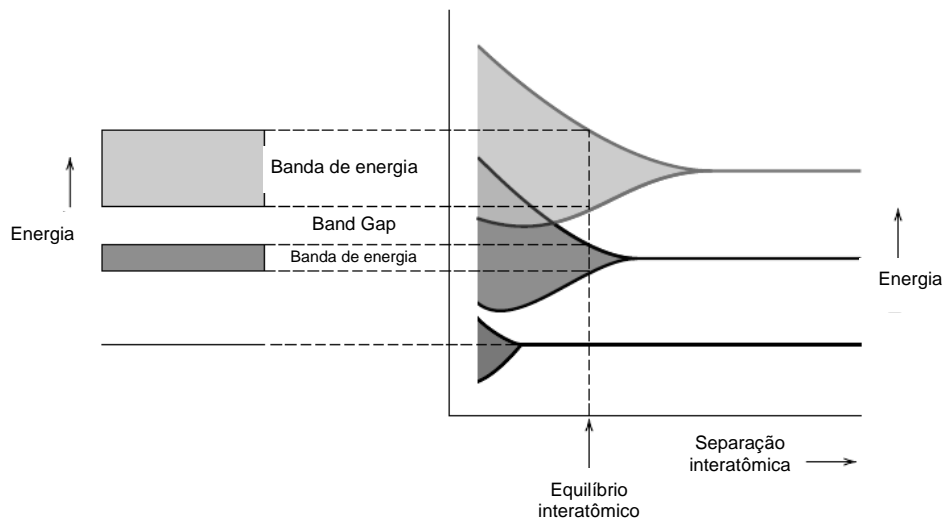


Figura 1.3 – Esquema de formação de bandas de energia para materiais sólidos.
Fonte: Callister, 2007.

As propriedades elétricas são uma conseqüência da estrutura de bandas de um material em questão, que consiste no arranjo das bandas eletrônicas mais externas e a forma pela qual elas estão preenchidas por elétrons. Assim sendo, a banda que contém os elétrons de mais alta energia ou elétrons de valência é denominada banda de valência e a próxima banda de maior energia é a banda de condução, que é sob muitas circunstâncias, não ocupadas por elétrons. O material conduzirá bem a medida que ocorrer a passagem de elétrons da banda de valência à banda de condução. Na Figura 1.4 encontram-se as estruturas de disposição das bandas de valência e bandas de condução para as três classes de materiais classificados de acordo com as propriedades elétricas. Desta forma é possível perceber a diferença básica entre materiais condutores, semicondutores e isolantes. Para os materiais condutores, a distância entre banda de valência e banda de condução é inexistente. Neste caso, a passagem de elétrons de uma banda para outra é facilitada. Mas, tanto para os materiais semicondutores quanto para os isolantes, existe uma lacuna entre as bandas, que dificulta a passagem de elétrons entre elas. A diferença primordial entre um material semicondutor e um material isolante está relacionada com o tamanho desta lacuna, sendo que, para os isolantes, esta é maior que para os semicondutores.

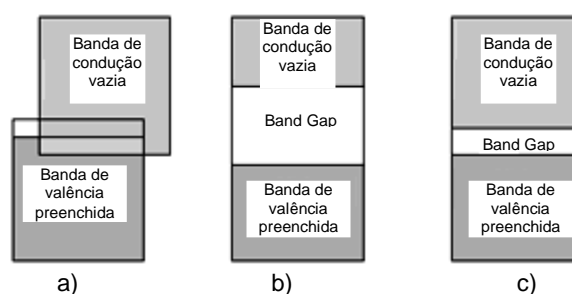


Figura 1.4– Estruturas das bandas eletrônicas para: a) metais, b) isolantes e c) semicondutores.
Fonte: Callister, 2007.

Para o elétron passar da banda de valência à banda de condução em materiais isolantes e semicondutores ele precisa receber uma energia igual ou superior à energia de “band gap”. Callister define que os materiais que possuem energias de “band gap” inferiores a 2,0 eV são classificados como semicondutores e os que possuem energia maior que este valor são isolantes. Contudo, em diversas fontes literárias encontram-se materiais com energia de “band gap” superior a este valor (por exemplo ZnS 3,8 eV) que são classificados como semicondutores (ZHANG, 2005; LIU, 2006).

Os materiais semicondutores são formados por ligações covalentes fracas entre seus elementos constituintes. Os dois semicondutores elementares são o Silício (Si) e o Germânio (Ge), com valores de “band gap” de 1,1 e 0,7 eV, respectivamente. Outro subgrupo mais conhecido é formado por elementos da família IIIA e IIB com elementos das famílias VA e VIA, sendo os sulfetos e selenetos metálicos os mais comuns.

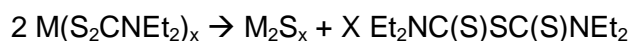
Os materiais semicondutores obtidos neste trabalho são sulfetos de bismuto, estanho, gálio, índio e zinco. Estes sulfetos, de forma geral, apresentam aplicações em dispositivos termoelétricos, fotovoltaicos em células solares, diodos fotoemissores e amplificadores óticos para trabalhos em telecomunicações (BANISHOEIB, 2008; SHEN, 2006; CHEN, 2005; CAIZHANG, 2005). O GaS apresenta, além destas propriedades, uma grande utilização como protetor superficial do GaAs, que é também um excelente semicondutor (YÜZER, 2000; TAKEBE, 1999).

A busca de novas rotas para materiais semicondutores têm atraído considerável atenção devido à grande revolução dos dispositivos eletrônicos (FU, 2007; LIU, 2006). Destaca-se também a evolução de materiais nanodimensionais (com pelo menos uma de suas dimensões menores que 100 nm) como forma de aprimorar suas propriedades. Materiais nanométricos e nanocristalinos, que possuem, pelo menos, uma de suas dimensões nanométricas, apresentam grandes alterações em suas propriedades químicas e físicas que tem atraído grande atenção ultimamente devido às suas inúmeras aplicações. Os semicondutores nanodimensionais apresentam um aumento no “band gap” em relação ao material “bulk” (material original, com dimensões maiores) que é resultado do confinamento quântico que influencia diretamente as estruturas eletrônicas por ter sua função de onda eletrônica na dimensão de partícula, devido ao seu tamanho ser muito próximo ao de uma partícula. Outro fator considerável é o aumento da área superficial, que melhora muito as propriedades catalíticas de um material (LIMA, 2008; FAN, 2007; LIU, 2006).

Neste contexto, o desenvolvimento de novas rotas para obtenção de materiais semicondutores e, em geral, nanocristalinos são de muita importância. São várias as rotas para obtenção dos sulfetos microcristalinos, nanoparticulados e filmes finos. Algumas destas podem ocorrer por decomposição térmica dos precursores sob refluxo de solvente orgânico

apropriado, no estado sólido, ou por MOCVD e CVD, por decomposição solvotérmica sob alta pressão, interfase de água e tolueno e decomposição térmica – pirólise (GOUDARZI, 2008; ATES, 2007).

A decomposição térmica em forno tubular foi a metodologia escolhida para decompor os precursores metalorgânicos sintetizados. Uma proposta para a reação sob o sistema de pirólise foi desenvolvida por OLIVEIRA (1999):



1.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATES, A. et al. Annealing and light effect on optical and electrical properties of ZnS thin films grown with the SILAR method. **Materials Science in Semiconductor Processing**. V. 10, n. 6, p. 281–286, 2007.

BANISHOEIB, F. et al. Synthesis of poly (2,5-Thienylene Vinylene) and its derivatives: Low “band gap” materials for photovoltaics. **Thin Solid Films**. V. 516, n. 12, p. 3978–3988, 2008.

BAUER, G.; NIKOLOV, G. S.; TRENDAFILOVA, N. Molecular structure and vibrational spectra of bis-N,N-diethyldithiocarbamate compounds with closed-shell metal ions. **Journal of Molecular Structure**. V. 415, n. 1-2, p. 123-134, Aug. 1997.

BURGUERA, M.; BURGUERA, J. L. On-line electrothermal atomic absorption spectrometry configurations: recent developments and trends. **Spectrochimica Acta Part B**. V. 62, n. 9, p. 884–896, Sept. 2007.

CALLISTER, W. D. Materials science and engineering: An introduction. 7^a ed. p. cm. United States of America, 2007

CAIZHANG, Y. et al. Shape-controlled synthesis of PbS microcrystallites by mild solvothermal decomposition of a single-source molecular precursor. **Journal of Crystal Growth**. V. 277, n. 1/4, p. 518–523, Apr. 2005.

CHANG, Q.; WANG, G. Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals. **Chemical Engineering Science**. V. 62, n. 17, p. 4636 – 4643, Sept. 2007.

CHAUHAN, H. P. S.; SHAIK, N. M. Synthetic, spectral, thermal and antimicrobial studies on some mixed 1,3-dithia-2-stannacyclopentane derivatives with dialkyldithiocarbamates. **Journal of Inorganic Biochemistry**. V. 99, n. 2, p. 538–545, 2005.

CHEN, X. et al. Single-source approach to the synthesis of In₂S₃ and In₂O₃ crystallites and their optical properties. **Chemical Physics Letters**. V. 407, n. 4/6, p. 482–486, May 2005.

COSTA, G. A. A. et al. Thermal decomposition of sulfur-containing organotin molecular precursors to produce phase-pure SnS. **Physical Chemistry Chemical Physics**. V. 2, n. 24, p. 5708 – 5711, Nov. 2000.

CRUZ, M. et al. XRD, XPS and ^{119}Sn NMR studies of tin sulfites obtained by using chemical vapor transport methods. **Journal of Solid State Chemistry**. V. 175, n. 2, p. 359–365, June 2003.

DEROUET, D.; TRAN, Q. N.; THUC, H. H. Synthesis of N,N-diethyldithiocarbamate functionalized 1,4-polyisoprene, from natural rubber and synthetic 1,4-polyisoprene. **European Polymer Journal**. V. 43, n. 5, p. 1806–1824, May 2007.

FAN, D. et al. Review - Using coordination chemistry to develop new routes to semiconductor and other materials. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 251, n. 13/14, p. 1878–1888, July 2007.

FERNANDÉZ, E.; J. LAGUNA, A.; OLMOS, M. E. Perfluoroarylgold complexes. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 252, n. 15/17, p. 1630–1667, Aug. 2008.

FU, F. Effective removal of coordinated copper from wastewater using a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant. **Chemosphere**. V. 69, n. 11, p. 1783 –1789, 2007.

GARJE, S. S.; JAIN, V. K. Chemistry of arsenic, antimony and bismuth compounds derived from xanthate, dithiocarbamate and phosphorus based ligands. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 236, n. 11, p. 35 – 56, Jan. 2003.

GONZÁLEZ, M. J. G. et al. Determination of gallium by adsorptive stripping voltammetry. **Talanta**. V. 62, n. 3, p. 457– 462, Feb. 2004.

GOUDARZI, A. et al. Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells. **Thin Solid Films**. V. 516, n. 15, p. 4953 – 4957, 2008.

JANIK, F. J.; WELL, R. L. An Alternative Synthesis of Cyclotrigallazane, $[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$, a Precursor to Nanocrystalline, Phase-Inhomogeneous Gallium Nitride, GaN. **Inorganic Chemistry**. V. 36, n. 18, p. 4135-4137, 1997.

KIM, D. H. et al. GaN epitaxial layers grown by the solution-cast seed layer HVPE technique: Effect of reactor heating method on structural and optical quality. **Materials Letters**. V. 62, p. 1859–1862, 2008.

KIM, S. K. Preparation of CuGaS₂ thin films by two-stage MOCVD method. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. V. 92, p. 1311– 1314, 2008.

LEMOS, V. A. et al. Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration — A review. **Spectrochimica Acta Part B**. V. 62, n.1, p. 4–12, 2007.

LI, HONGYU. Cytotoxicity, qualitative structure–activity relationship (QSAR), and anti-tumor activity of bismuth dithiocarbamate complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**. V. 101, n. 5, p. 809–816, 2007.

LIMA, G. M. Fundamentals in Tin Chemistry. In: Alwyn G. Davies. Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers and Applications. 1stEd. A John Wiley and Sons, Ltd, Publication, 2008. Capítulo 2, p. 283.

LIU, Wei. Low temperature synthesis of hexagonal phase ZnS nanocrystals by thermolysis of an air-stable single-source molecular precursor in air. **Materials Letters**. V. 60, n. 4, p. 551–554, Feb. 2006.

MCMURRAN, J. et al. H₂GaN₃ and Derivatives: a facile method to gallium nitride. **Inorganic Chemistry**, [S.I.], v. 37, n. 26, p. 6638-6644, Dec. 1998a.

MCMURRAN, J. et al. Formation of a Tetrameric, Cyclooctane-like, Azidochlorogallane, [HCIGaN₃]₄, and Related Azidogallanes. Exothermic Single-Source Precursors to GaN Nanostructures. **Journal of the American Chemical Society**, [S.I.], v. 120, n. 21, p. 5233-5237, May 1998b.

MENEZES, D. C. **Síntese e caracterização de complexos ditiocarbamatos de Sn(IV), In(III), Ga(III) e metais de transição: Decomposição térmica e perfil farmacológico *in vitro***. 2008. 145 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MÍIENA, L. A.; HOFFMAN, D. M. Amine adducts of *tert*-butylthiolate gallium hydrides – synthetic and X-ray crystallographic studies. **Polyhedron**. V. 20, n. 18, p. 2425–2430, Aug. 2001.

O'BRIEN, P., LAZELL, M. R. Deposition of Thin Films of Gallium Sulfide from a Novel Single-Source Precursor, $\text{Ga}(\text{S}_2\text{CNMeHex})_3$, by Low-Pressure Metal-Organic Chemical Vapor Deposition. **Chemistry of Materials**. V. 11, n. 12, p. 3430-3432, Oct. 1999

OLIVEIRA, M. M. et al. N,N-Dialkyldithiocarbamate chelates of indium(III): alternative synthetic routes and thermodynamics characterization. **Thermochimica Acta**. V. 328, n. 1/2, p. 223–230, 1999.

PEREIRA, A. G. et al. Pyrolysis of organotin compounds: A preparative method for nanometric tin dioxide powders. **Physical Chemistry Chemical Physics**. V. 4, n. 18, p. 4528 – 4532, Aug. 2002.

PEREIRA, A.G. et al. ^{119}Sn Mössbauer spectroscopic study of nanometric tin dioxide powders prepared by pyrolysis of organotin oxides. **Solid State Communications**. V. 127, n. 3, p. 223 – 227, April 2003a.

PEREIRA, A. G. et al. The influence of the R group in thermal stability of $\text{Sn}_4\text{R}_4\text{O}_6$ (R = methyl, n-butyl or phenyl). **Materials Research Bulletin**. V. 38, n. 14, p. 1805 – 1817, Sept. 2003b.

PIECH, R.; KUBIAK, W. W. Determination of arsenic trace with DDTc-Na by cathodic stripping voltammetry in presence of copper ions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. V. 599, n. 1, p. 59–64, 2007.

PORTO, A. O. et al. Organotin sulfides as precursors for nanometric $\gamma\text{-Sn}_2\text{S}_3$ powders: a study by ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy and X-Ray powder diffraction. **Applied Organometallic Chemistry**. V. 18, p. 39 – 42, 2004.

POWER, M. B. et al. Topological Reorganization of Gallium-Sulfido Clusters **Organometallics**. V. 11, n. 8, p. 2783-2790, March 1992.

SHEN, X. P. et al. Synthesis and characterization of Bi_2S_3 faceted nanotube bundles. **Solid State Communications**. V. 140, n. 3/4, p. 116–119, Aug. 2006.

SHEPHERD, R. E. Chromatographic and related electrophoretic methods in the separation of transition metal complexes or their ligands. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 247, n. 1, p. 147–184, Dec. 2003.

TAKEBE, H. et al. Thermal properties of Ga₂S₃-based glass and their consideration during fiber drawing. **Journal of Non-Crystalline Solids**. V. 258, n. 1, p. 293 – 243, Nov. 1999.

YÜZER, H. et al. Analysis of sulfide layer on gallium arsenide using X-ray photoelectron spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**. V. 55, n.7, p. 991 – 996, 2000.

ZHANG, C.Y. et al. Phase-controlled synthesis of ZnS nanocrystallites by mild solvothermal decomposition of an air-stable single-source molecular precursor. **Journal of Crystal Growth**. V. 284, n. 3/4, p. 554–560, Nov. 2005.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 *Materiais e técnicas*

Reagentes e solventes

Os reagentes utilizados na síntese do sal N,N-dietilditiocarbamato de sódio foram dietilamina [(C₂H₅)₂NH], dissulfeto de carbono (CS₂) e hidróxido de sódio (NaOH). Para as sínteses dos complexos metálicos foram empregados nitrato de bismuto pentaidratado [Bi(NO₃)₃·5H₂O], cloreto de trifenilestanho [SnPh₃Cl], nitrado de gálio [Ga(NO₃)₃], acetato de índio [In(CH₃COO)₃] e acetato de zinco diidratado [Zn(CH₃COO)₂·2H₂O]. Todos estes reagentes e solventes utilizados nas sínteses e nos testes de solubilidade são PA e de marcas Quimex, Synth, Vetec, Aldric, Strem chemicals, Merck, Fluka e CIL.

Gases e vidrarias

Os experimentos de pirólise e os tratamentos térmicos foram realizados sob atmosfera inerte de nitrogênio e argônio, respectivamente, da companhia White Martins S/A. Todas as sínteses foram realizadas em condições brandas de temperatura e, portanto, foram empregadas vidrarias comuns como balões, béqueres, funis simples e erlenmeyers.

Pontos de fusão

As faixas de fusão dos compostos sintetizados foram medidas em um equipamento de marca Mettler FP90, com célula de aquecimento FP82HT e microscópio Olympus, modelo CH-2, com controlador digital de temperatura, pertencente ao Laboratório de Química de Coordenação e Organometálica do Estanho, no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG.

Ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H e de ¹³C foram obtidos em um equipamento da marca Bruker Advance modelo DPX 200, com tratamento de dados através da transformada de Fourier. O clorofórmio deuterado (CDCl₃) foi utilizado como solvente para a obtenção dos espectros e TMS, como padrão interno. O equipamento pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectrofotômetro utilizado foi do tipo Perkin-Elmer modelo 283. As medidas obtidas na região de comprimento de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ foram realizadas utilizando

pastilhas de KBr, e as medidas obtidas na região de 700 a 100 cm^{-1} empregou-se polietileno na preparação das pastilhas. O equipamento pertence ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Análise térmica

As medidas foram realizadas no analisador TA INSTRUMENTS SDT 2960 TG/DTA simultâneo, com aquecimento entre temperatura ambiente (25 °C) e 900 °C, com razão de aquecimento de 5 °C/min e sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 50 mL/min. A quantidade de amostra analisada foi cerca de 5 mg, utilizando cadinho de alumina. Este equipamento pertence ao Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Pirólises e tratamento térmico

As pirólises dos precursores organometálicos e o tratamento térmico dos compostos obtidos foram realizados em forno tubular da marca Lindberg/Blue M, com tubo de quartzo, sob fluxo constante de 100 mL/min de gás nitrogênio e argônio, respectivamente, a temperaturas variadas com razão de aquecimento de 10 °C/min, no Laboratório de Filmes Finos e Materiais Policristalinos do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Espectroscopia de Mössbauer de ^{119}Sn

Os espectros Mössbauer foram obtidos a 77 K, no modo de transmissão em um sistema convencional, com matriz radioativa de CaSnO_3 mantida a temperatura ambiente. As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento em Tecnologia Nuclear – CDTN – em Minas Gerais, pelo Dr. José Domingos Ardisson.

Difração de raios-X

Os difratogramas dos produtos obtidos através das pirólises foram realizados em um aparelho de marca Rigaku Geigerflex com filtro de níquel, monocromador de grafite e radiação $K\alpha$ do cobalto ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$), pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG. Alguns materiais apresentaram-se muito amorfos necessitando de tratamento térmico para melhorar a cristalinidade. Após os tratamentos térmicos, obtiveram-se os difratogramas em um difratômetro de raios-X Rigaku, modelo D\MAX ÚLTIMA automático, com fonte de radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Este equipamento pertence ao Centro de Desenvolvimento em Tecnologia Nuclear – CDTN. Todas as medidas foram realizadas com o parâmetro 2θ entre 4 a 80°, a 4°/minuto.

Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (XPS)

Os espectros XPS foram obtidos em um equipamento do tipo VG-Escalab 220-IXL com anodo duplo (Mg e Al). A pressão base de trabalho foi $2,0 \times 10^{-10}$ mbar. As medidas foram tomadas com o anodo operando a 14 kV e 10 mA de emissão, o que resulta em uma potência com ordem de grandeza de 140 W. O analisador de elétrons operou no modo de energia de passagem constante, sendo que, para os espectros "survey", a energia de passagem foi de 50 eV (0 – 1100 eV de Energia de ligação) que origina uma resolução de cerca de 2 eV, e, para os demais espectros, a energia de passagem utilizada foi de 20 eV, resolução de cerca de 1 eV. A limpeza das superfícies das amostras foi realizada por bombardeamento com íons de argônio (sputtering). Estas análises foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, pelo professor Roberto Paniago.

2.2 Sínteses

2.2.1 Síntese do ligante N,N-dietilditiocarbamato de sódio [Na{S₂CN(C₂H₅)₂}]

Em um balão foram adicionados 6,60 g (9×10^{-2} mol) de dietilamina, (C₂H₅)₂NH, em éter dietílico, sob agitação constante e banho de gelo. Em seguida adicionaram-se 6,84 g (9×10^{-2} mol) de dissulfeto de carbono, CS₂, que originou uma suspensão branca. Após 5 min foi acrescentado hidróxido de sódio, NaOH, previamente solubilizado em uma quantidade mínima de água destilada, sob agitação por 15 min. A equação de formação do ligante está apresentada na Figura 2.1. Houve a formação de um sólido branco que foi filtrado e recristalizado em água destilada e etanol, apresentando rendimento de 90%.

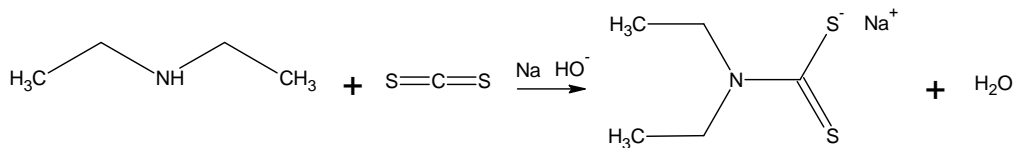


Figura 2.1 – Equação de formação do ligante N,N-dietilditiocarbamato de sódio

2.2.2 Síntese dos complexos metálicos

Todas as sínteses foram realizadas a temperatura ambiente e sob agitação constante por 1 h. Em todas, o ligante utilizado foi N,N-dietilditiocarbamato de sódio, [Na{S₂CN(C₂H₅)₂}], previamente sintetizado, na quantidade de 1,0 g ($5,85 \times 10^{-3}$ mol) em meio etanólico.

2.2.2.1 Complexo tris(N,N-dietilditiocarbamato) de bismuto (III) [Bi{S₂CN(C₂H₅)₂}]₃

Em um béquer pequeno contendo 0,95 g ($1,95 \times 10^{-3}$ mol) de nitrato de bismuto pentaidratado [Bi(NO₃)₃·5H₂O] em meio etanólico, foi adicionado lentamente 1,00 g ($5,85 \times 10^{-3}$ mol) do ligante. Não houve formação de precipitado imediatamente, mas uma solução com coloração amarela. Essa foi deixada em repouso por 7 dias e observou-se a formação de cristais. Esses foram separados por filtração, em seguida purificados.

Para a purificação fez-se teste de solubilidade destes cristais em álcool etílico, álcool metílico, acetona, clorofórmio, diclorometano, dimetilsulfóxido e hexano. Sendo que a melhor solubilidade foi obtida em diclorometano. Os cristais foram, então, solubilizados neste solvente, e o solvente foi evaporado empregando rotavapor, cerca de 8 horas. Lavou-

se o precipitado em hexano que, em seguida, foi filtrado com celite, sêco e armazenado em frasco âmbar.

2.2.2.2 Complexo N,N-dietilditiocarbamato de trifenilestanho (IV) [SnPh₃S₂CN(C₂H₅)₂]

Fez-se primeiro uma solução etanólica de cloreto de trifenilestanho [SnPh₃Cl] utilizando-se 2,25 g (2×10^{-2} mol). Em seguida, adicionou-se lentamente o ligante N,N-dietilditiocarbamato de sódio. Houve formação de um precipitado branco que foi filtrado, sêco e armazenado em frasco âmbar. O rendimento foi de 87%.

2.2.2.3 Complexo tris(N,N-dietilditiocarbamato) de gálio (III) [Ga{S₂CN(C₂H₅)₂}₃]

Pesou-se 0,49 g ($1,95 \times 10^{-3}$ mol) de nitrato de gálio [Ga(NO₃)₃], solubilizando-o em etanol. Em seguida adicionou-se o ligante, sob as condições já descritas anteriormente. Houve formação de sólido branco, que foi filtrado, sêco e armazenado em frasco âmbar. O rendimento foi de 90%.

2.2.2.4 Complexo tris(N,N-dietilditiocarbamato) de índio (III) [In{S₂CN(C₂H₅)₂}₃]

Preparou-se uma solução etanólica de acetato de índio [In(CH₃COO)₃] contendo 0,57 g ($1,95 \times 10^{-3}$ mol) do referido sal. O ligante em etanol foi então adicionado. Um sólido branco foi formado, filtrado, sêco e armazenado em frasco âmbar. Obtendo-se rendimento de 95%.

2.2.2.5 Complexo bis(N,N-dietilditiocarbamato) de zinco (II) [Zn{S₂CN(C₂H₅)₂}₂]

Uma solução de acetato de zinco di-hidratado [Zn(CH₃COO)₂.2H₂O] em etanol foi preparada utilizando 0,64 g ($2,95 \times 10^{-3}$ mol) do sal. Fez-se a adição do ligante, seguindo as condições anteriormente descritas. Houve precipitação de um sólido branco que foi filtrado, sêco e armazenado em frasco âmbar. Esta síntese apresentou rendimento de 96%.

2.3 Caracterização dos complexos metálicos

As técnicas empregadas na caracterização dos complexos metálicos foram ponto de fusão, solubilidade, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e de ^{13}C e de absorção na região do infravermelho.

2.3.1 Ponto de fusão e solubilidade

Os complexos apresentaram estreitas faixas de fusão e valores próximos aos encontrados na literatura, Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Faixa de fusão dos complexos

Complexos	Faixa de temperatura de fusão / °C	
	Determinados	Dados da literatura
$[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (1)	190,8 – 194,1	201 (LI, 2007)
$[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (2)	132,0 – 134,0	132 (MENEZES, 2008)
$[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (3)	244,1 – 245,7	245 (KIM, 2008)
$[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ (4)	256,0 – 258,0	250 (SOUZA, 2000)
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (5)	178,5 – 178,8	181 (RATHORE, 2008)

Todos os complexos são completamente insolúveis em água, metanol ou etanol. O complexo tris (N,N-dietilditiocarbamato) de índio (III), $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$, apresentou boa solubilidade em acetona e o tris (N,N-dietilditiocarbamato) de bismuto (III), $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$, foi razoavelmente solúvel. Os demais complexos apresentaram-se insolúveis neste solvente. Em tolueno somente o complexo N,N-dietilditiocarbamato de trifenilestanho (IV), $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, é solúvel. Todos os complexos são bastante solúveis em clorofórmio e diclorometano, exceto o complexo bis (N,N-dietilditiocarbamato) de zinco (II), $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$, que apresentou uma solubilidade razoável. Contudo, este se solubilizou muito bem em DMSO, ao lado de $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$, que possui uma solubilidade intermediária no solvente em questão.

Tabela 2.2 – Teste de solubilidade dos complexos

Complexo	Solubilidade
$[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$	Acetona, clorofórmio e diclorometano
$[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$	Tolueno, clorofórmio e diclorometano
$[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$	Clorofórmio e diclorometano
$[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$	Acetona, clorofórmio, diclorometano e DMSO
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	Clorofórmio (razoável), diclorometano e DMSO

2.3.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear é uma ferramenta muito útil na caracterização de compostos orgânicos e metalorgânicos. Dados da literatura revelam que complexos metálicos formados pelo ligante N,N-dietilditiocarbamato apresentam em seus espectros de RMN de ^1H sinais na região de deslocamentos (δ) em, 3,80 ppm (quartetos) e na região de δ /ppm 1,30 (tripletos), aproximadamente, que correspondem aos átomos de hidrogênio do grupo etila (CH_2 e CH_3 , respectivamente). E o espectro de RMN de ^{13}C com sinais próximos de δ /ppm 200,0 para o carbono do grupo NCS_2 , δ /ppm 50,0 e 12,0 para os carbonos do grupo etila (CH_2 e CH_3 , respectivamente) (LI, 2007; OLIVEIRA, 1999). Os espectros obtidos para os complexos sintetizados neste trabalho apresentaram seus sinais, com valores nas regiões de deslocamentos (δ) em ppm, coerentes com os valores encontrados na literatura, e são apresentados a seguir. O solvente utilizado é clorofórmio deuterado (CDCl_3) com padrão interno TMS para calibração.

O espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$, Figura 2.2, apresenta um quarteto compreendido entre δ_{H} 3,69 e 3,72 que é atribuído aos dois átomos de hidrogênio do grupo etila (CH_2CH_3) e um triplete entre δ_{H} 1,34 e 1,37, atribuído aos outros três átomos de hidrogênios do mesmo grupo (CH_2CH_3). O sinal em 1,65 é atribuído a moléculas de água presentes no clorofórmio. O espectro de RMN de ^{13}C deste complexo, Figura 2.3, apresenta sinais em δ /ppm 12,3, 48,7 e 198,5, atribuídos aos carbonos CH_3 , CH_2 e $\text{C}(\text{NCS}_2)$, respectivamente.

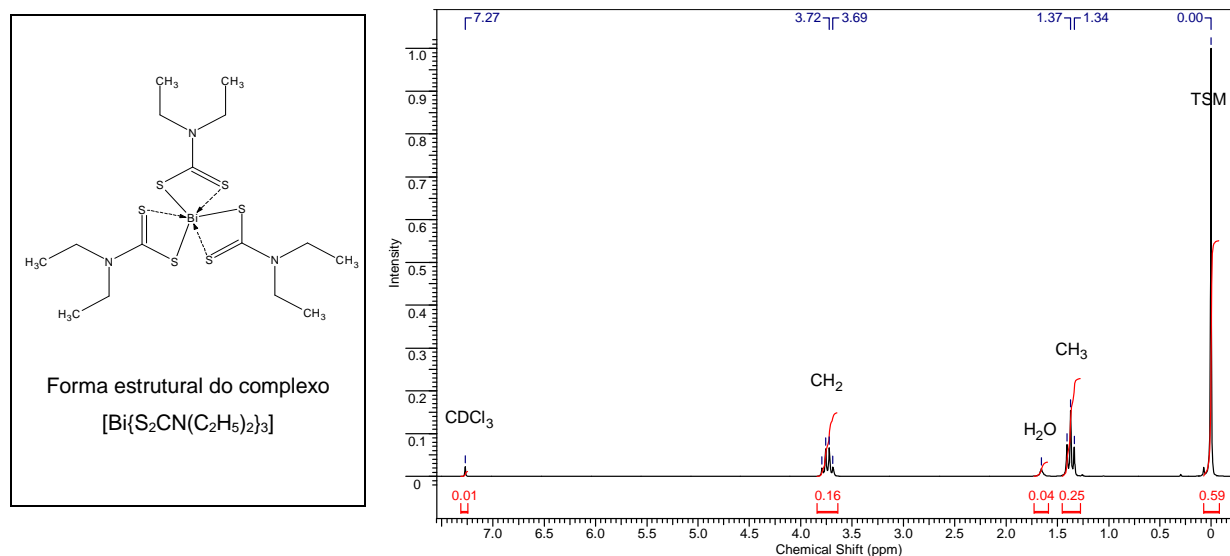


Figura 2.2 – Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.

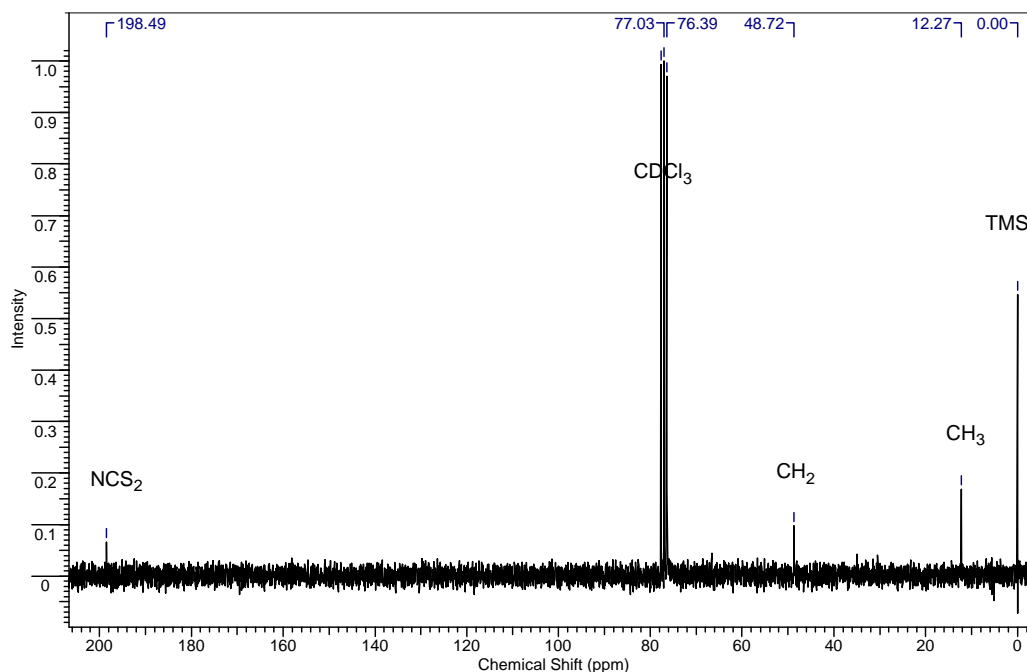


Figura 2.3 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.

O complexo N,N-dietilditiocarbamato de trifenilestanho (IV) apresentou em seu espectro de RMN de ^1H , Figura 2.4, dois quartetos entre δ/ppm 7,37 a 7,77 correspondentes aos átomos de hidrogênio dos grupos fenilas, um quarteto entre δ/ppm 3,82 a 3,85 e um tripleto entre δ/ppm 1,26 a 1,29 que correspondem aos átomos de hidrogênio dos CH_2 e CH_3 pertencentes aos grupos etilas, respectivamente. O sinal que aparece na região δ/ppm de 1,37 é atribuído a traços de água presentes no clorofórmio. O espectro de RMN ^{13}C , Figura 2.5, apresenta sinais em δ/ppm 128,4; 136,7 e 142,7 que correspondem aos carbonos dos grupos fenilas, os sinais em δ/ppm 195,1; 50,5 e 12,1 correspondem aos carbonos C (do grupo NCS_2), CH_2 e CH_3 (dos grupos etilas), respectivamente.

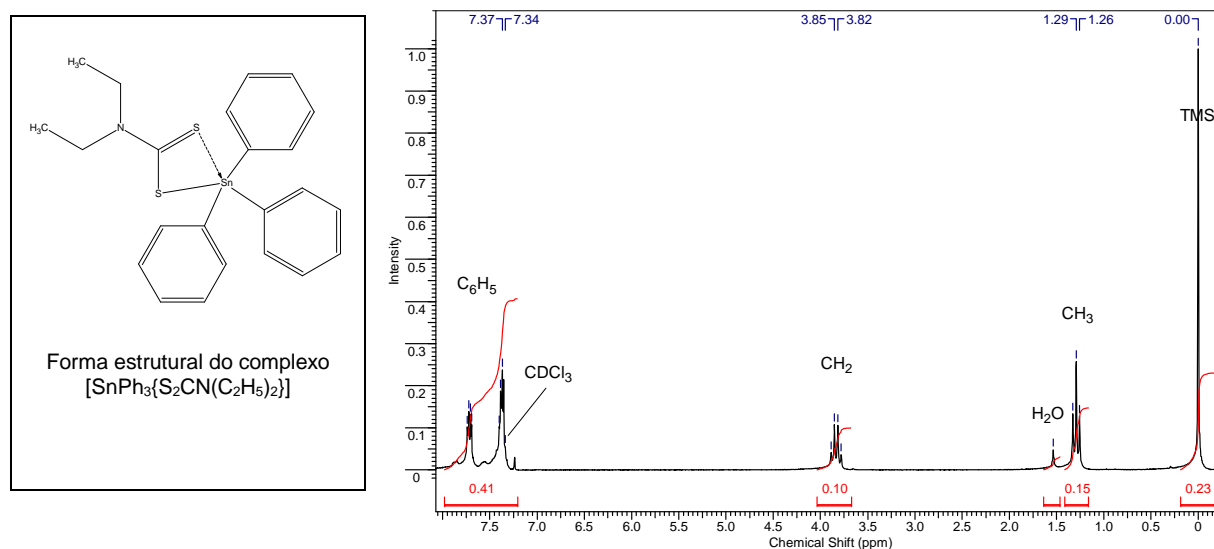


Figura 2.4 – Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$.

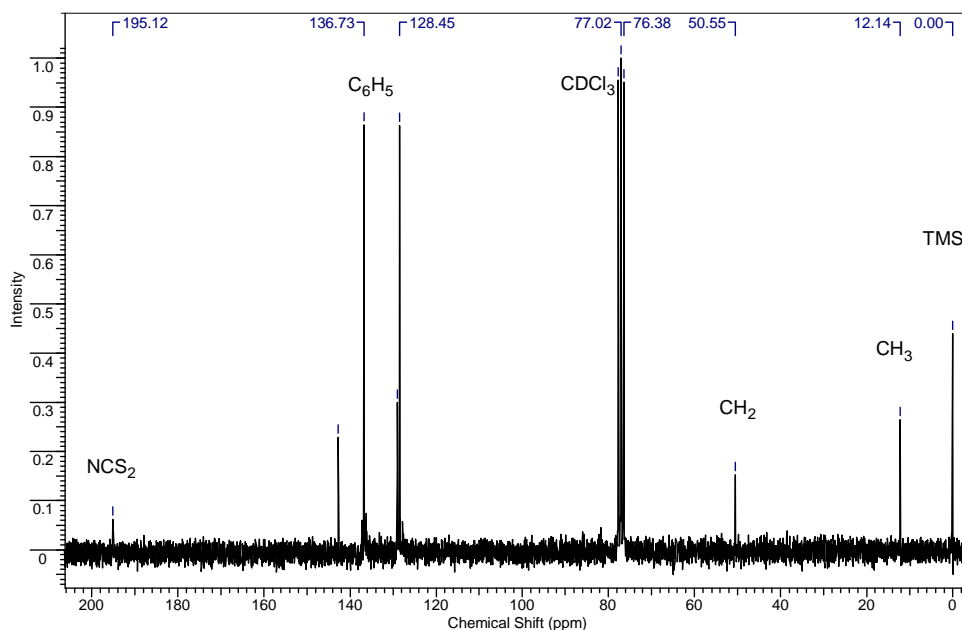


Figura 2.5 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$.

O espectro de RMN de ^1H para o composto $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$, Figura 2.6, apresenta um quarteto compreendido entre δ/ppm 3,73 a 3,77 que é atribuído aos átomos de hidrogênio do CH_2 do grupo etila e um tripleto entre δ/ppm 1,27 a 1,30, atribuído aos átomos de hidrogênio do CH_3 desse mesmo grupo. O sinal que aparece na região de δ/ppm de 1,75 é atribuído a água presente no clorofórmio. O espectro de RMN ^{13}C , Figura 2.7, apresenta sinais em δ/ppm 201,2; 49,5 e 12,1 correspondentes aos átomos de carbono C (do grupo NCS_2), CH_2 e CH_3 (dos grupos etilas), respectivamente.

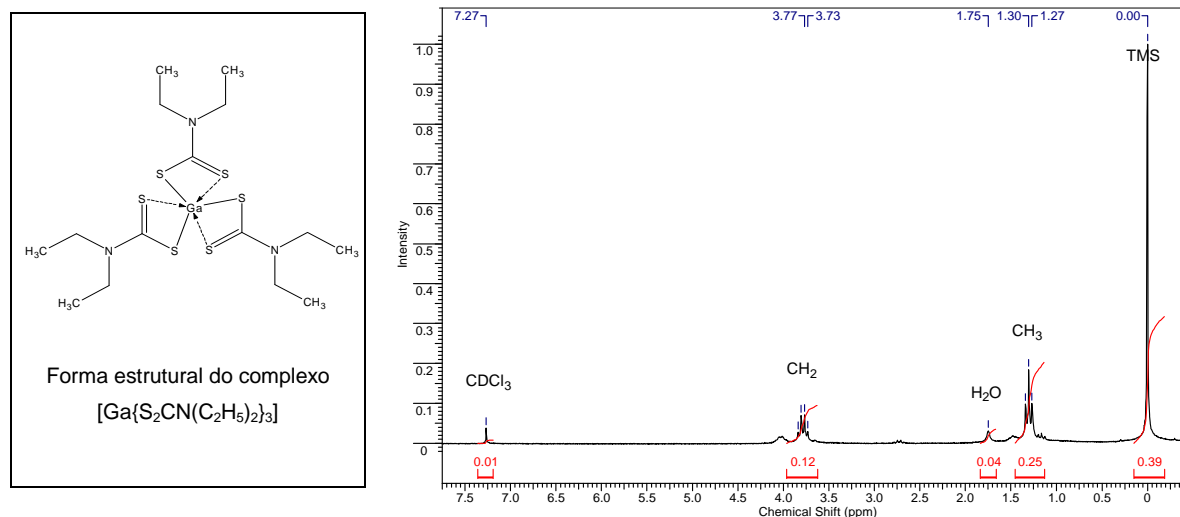


Figura 2.6 – Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$

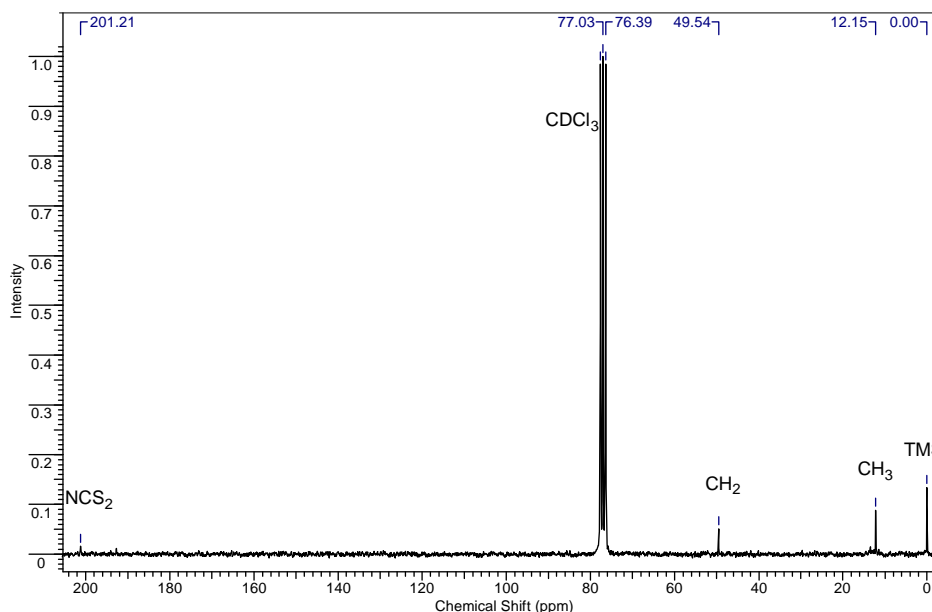


Figura 2.7 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$

O composto $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ apresenta em seu espectro de RMN de ^1H , Figura 2.8, um quarteto compreendido entre δ/ppm 3,78 a 3,82 atribuído aos átomos de hidrogênio do CH_2 e um triplete entre δ/ppm 1,29 a 1,33 que é atribuído aos átomos de hidrogênio do CH_3 , ambos do grupo etila. O sinal observado na região de δ/ppm de 1,59 é atribuído a traços de água presentes no clorofórmio. O espectro de RMN ^{13}C , Figura 2.9, apresenta sinais na região de δ/ppm de 201,2; 50,6 e 12,1 que correspondem aos carbonos C (dos grupos NCS_2), CH_2 e CH_3 (dos grupos etilas), respectivamente.

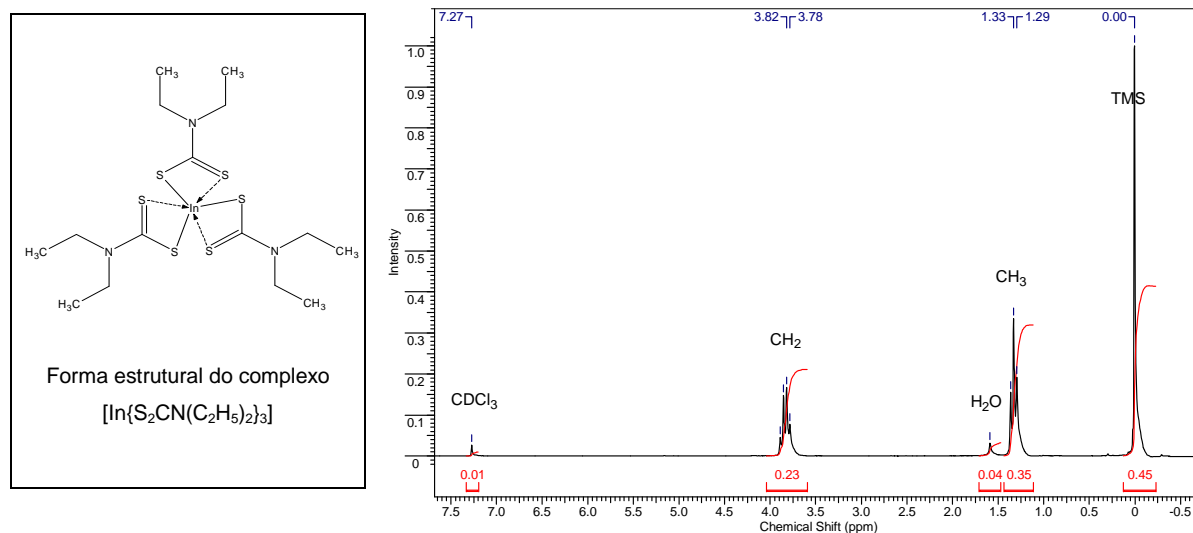


Figura 2.8 - Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.

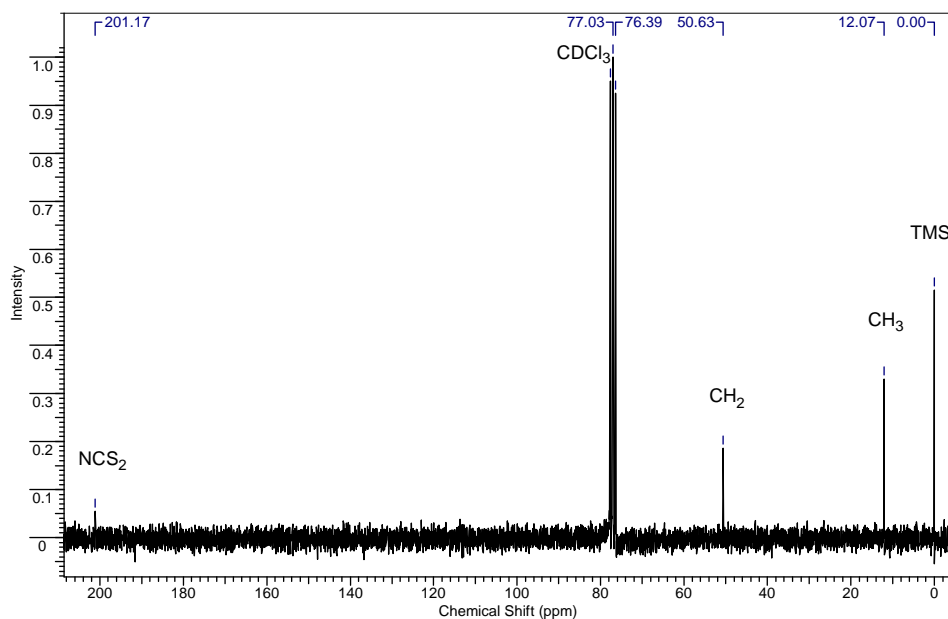


Figura 2.9 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$

O espectro de RMN de ^1H obtido para o complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$, Figura 2.10, possui um quarteto compreendido entre δ/ppm 3,82 a 3,85 atribuído aos átomos de hidrogênio do CH_2 e um tripleto entre δ/ppm 1,30 a 1,33, atribuído aos hidrogênios do CH_3 , ambos do grupo etila. O sinal que aparece na região de δ/ppm de 1,58 corresponde água presente no clorofórmio. No espectro de RMN ^{13}C deste complexo, Figura 2.11, observam-se sinais simples na região de δ/ppm de 202,2, 49,3 e 12,1 correspondentes aos carbonos CH_2 , CH_3 e $\text{C}(\text{S}_2\text{CN})$, respectivamente.

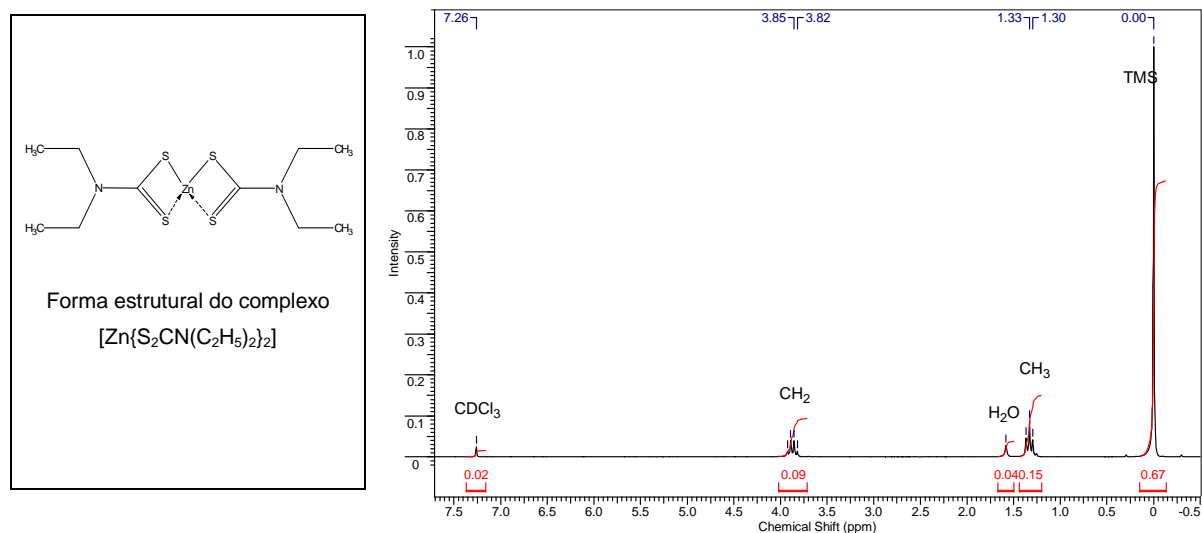


Figura 2.10 – Espectro de RMN de ^1H para o complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$.

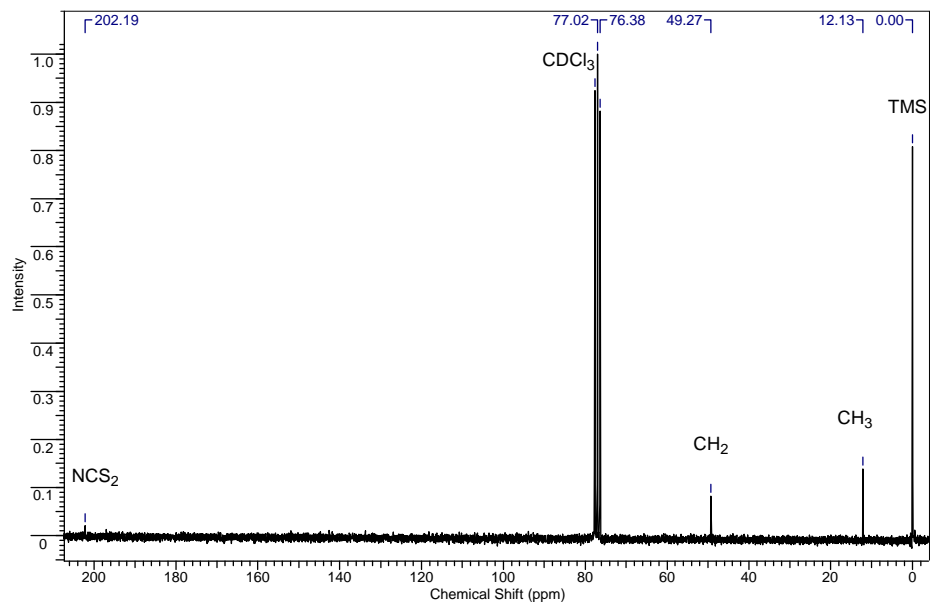


Figura 2.11 – Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$

2.3.3 Espectros de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma excelente ferramenta para a identificação de grupos funcionais. No caso do grupo dos ditiocarbamatos, alguns estudiosos já conseguiram estimar o tipo de ligação que existe entre os principais elementos deste grupo (C e S; C e N), que é muito útil na identificação de suas formas de coordenação aos centros metálicos (MENEZES, 2008), auxiliando a identificação da estrutura química do complexo. Desta forma, as bandas de intensidade média ou forte que aparecem na região de 900 a 1000 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos de ligações simples entre carbono e enxofre (C–S) e duas bandas na região de $1000 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$ sugerem a presença de ligações duplas entre estes dois elementos (C=S), que são típicas em estruturas em que o ligante coordena ao centro metálico de forma monodentada (BONATI, 1969). As bandas correspondentes aos estiramentos carbono-nitrogênio podem aparecer em duas regiões distintas, sendo que, bandas largas de média ou baixa intensidade em 1252 a 1356 cm^{-1} são atribuídas às ligações simples entre estes elementos (C–N), já as bandas fortes que aparecem na região de vibração próximas a 1500 cm^{-1} correspondem a um caráter misto de ligações duplas e simples (C=N) (MENEZES, 2008) advindas de ressonâncias que se estabelecem entre N-CS₂, comuns em complexos onde estes ligantes se coordenam de forma bidentada ao centro metálico (BAUER, 1997).

Os estiramentos correspondentes às ligações envolvendo metal e enxofre aparecem em bandas de intensidade média na região do espectro vibracional de 500 a 300 cm^{-1} (SKOOG, 1992). Para melhor visualizá-los, foram obtidos neste trabalho um segundo espectro de absorção na região de 700 a 200 cm^{-1} para cada um dos complexos estudados.

O espectro obtido para o complexo tris (N,N-dietilditiocarbamato) de bismuto (III), Figura 2.12, possui uma banda de intensidade média em 984 cm^{-1} que corresponde ao estiramento de ligação simples carbono e enxofre (C–S) e não se observam bandas duplas próximas a esta região, indicando que não existem ligações duplas entre estes elementos. Uma banda estreita e forte a 1500 cm^{-1} aparece para este complexo, e corresponde ao estiramento de ligações de caráter misto (simples e dupla) entre carbono e nitrogênio (C=N). Mediante a estas observações é possível concluir que o complexo apresenta seus ligantes coordenados ao centro metálico de forma bidentada. Na região de 3436 cm^{-1} se observa uma banda larga com média intensidade atribuída a traços de água no complexo. Também são identificados os grupos etilas que aparecem nas bandas de intensidade forte em 1074 a 1140 e 1354 a 1422 cm^{-1} , de intensidade média em 776 cm^{-1} e de fraca intensidade em 2868 a 2974 cm^{-1} . Os estiramentos da ligação bismuto-enxofre (Bi–S) aparecem em 350 cm^{-1} .

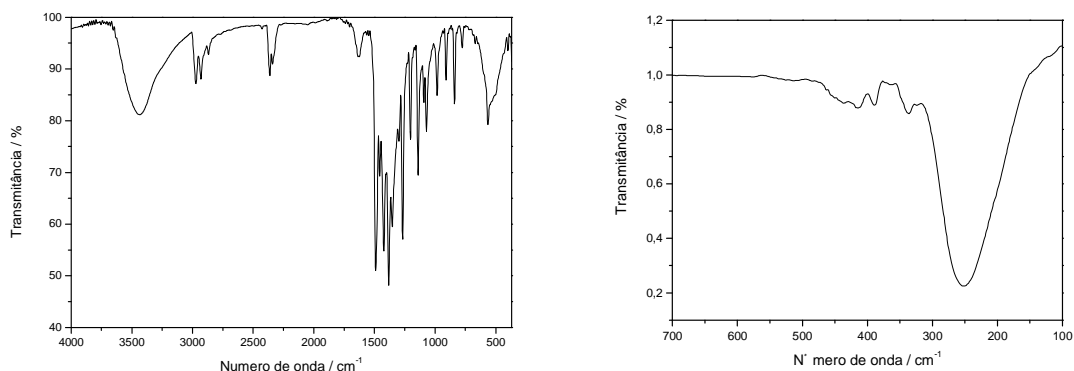


Figura 2.12 – Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$

O complexo N,N-dietilditiocarbamato de trifenilestanho apresentou em seu espectro, Figura 2.13, uma banda intensa, característica do estiramento de ligações simples carbono e enxofre (C–S) em 998 cm^{-1} . Este espectro é também desprovido de dupletos próximos a 1000 cm^{-1} que são atribuídos às duplas ligações entre carbono e enxofre. Observa-se uma banda intensa a 1500 cm^{-1} que indica a existência de ressonância envolvendo a ligação nitrogênio e carbono, que aqui aparecem como ligação de caráter misto (simples e dupla) destes elementos ($\text{C}\cdots\text{N}$), podendo-se estimar a coordenação bidentada de seu ligante. Os grupos alquil também são identificados e através de bandas intensas e em grande número na região de vibração entre 700 a 1422 cm^{-1} , características dos anéis aromáticos, sendo que a banda que aparece a 834 cm^{-1} corresponde à deformação angular fora do plano de C–C–H aromático. A banda em 998 cm^{-1} é característica dos grupos etilas. Considera-se a sobreposição de bandas correspondentes aos estiramentos C–S e os grupos alquil, em 998 cm^{-1} . Uma banda larga com baixa intensidade em 3448 cm^{-1} corresponde a possíveis moléculas de água presentes no complexo. Ainda no espectro obtido na região de 4000 a 400 cm^{-1} é possível observar o estiramento da ligação estanho e enxofre (Sn–S) que aparece em 376 cm^{-1} e é confirmada no espectro de 700 a 200 cm^{-1} .

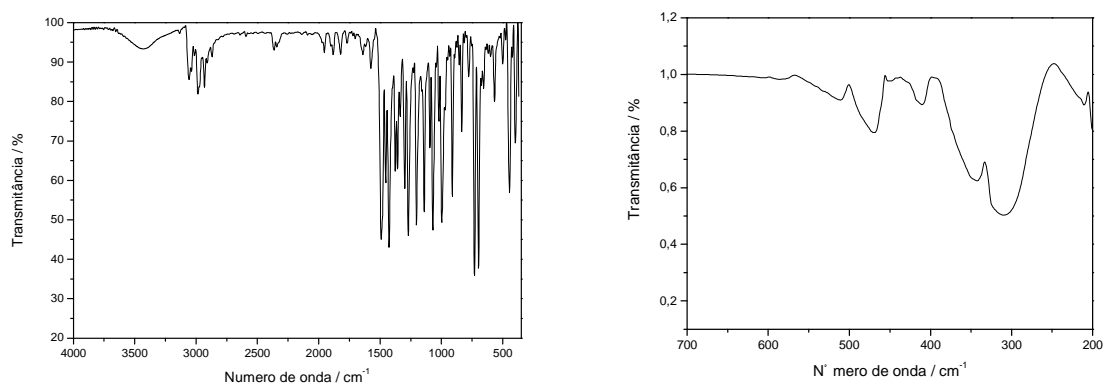


Figura 2.13 – Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o complexo $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$

O complexo de tris (N,N-dietilditiocarbamato) de gálio (III), Figura 2.14, revela em seu espectro que a ligação existente entre carbono e enxofre é simples devido a banda de intensidade média que aparece em 994 cm^{-1} e a inexistência de duas bandas na região próxima a 1000 cm^{-1} . O tipo de ligação entre carbono e nitrogênio é de caráter misto (simples e dupla) devido a uma banda estreita e intensa em 1500 cm^{-1} . Os grupos etilas são identificados pelas bandas de intensidade média que aparecem em 2868 a 2972, 1074 a 1150 e 786 cm^{-1} . A banda larga com intensidade baixa que aparece em 3448 cm^{-1} corresponde a traços de água presente no composto. A ligação entre gálio e enxofre (Ga-S) é identificada por uma banda que aparece a 250 cm^{-1} .

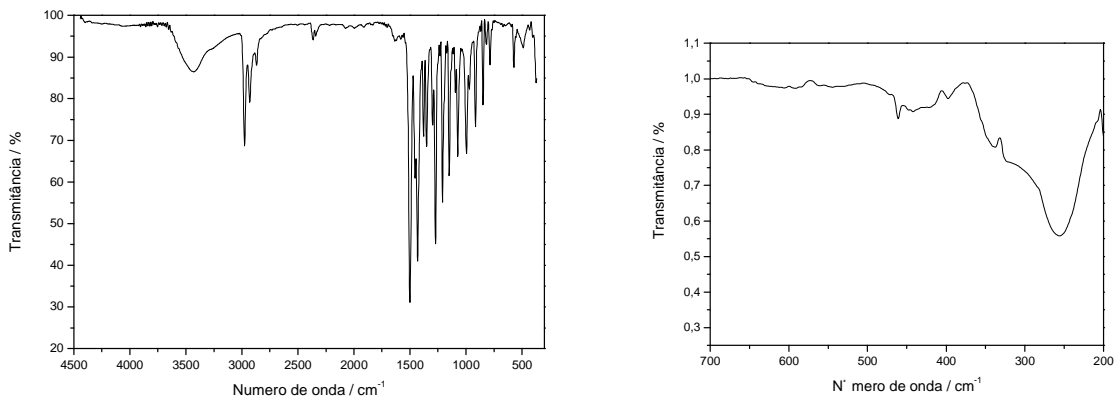


Figura 2.14 – Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o complexo $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3]$

O espectro do complexo tris (N,N-dietilditiocarbamato) de índio (III), Figura 2.15, revela bandas características de estiramentos entre ligações simples de carbono e enxofre, que aparecem de forma estreita com intensidade média a 994 cm^{-1} , e é confirmada pela ausência de duas bandas na região de vibração em 1000 cm^{-1} . A ligação carbono e nitrogênio é de caráter misto (simples e dupla) e apresenta em uma banda muito intensa e estreita em 1500 cm^{-1} . As bandas características dos grupos etilas aparecem com média intensidade em 2868 a 2976, 1352, 784 cm^{-1} e com intensidades fortes a 1378 e 1430 cm^{-1} . A banda que aparece em 3440 cm^{-1} de forma larga e com média intensidade é atribuída a moléculas de água no complexo. A ligação índio e enxofre (In-S) é observada no espectro obtido na região de 700 a 200 cm^{-1} e aparece como uma banda larga entre 200 e 370 cm^{-1} .

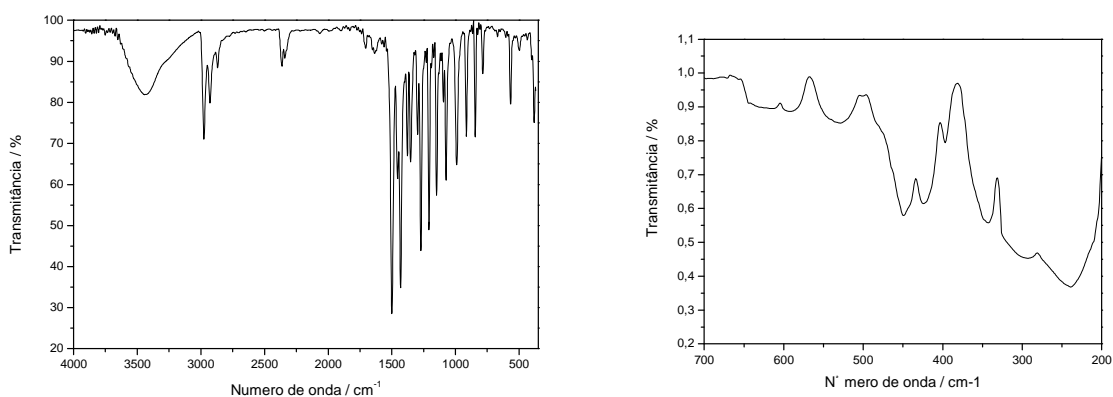


Figura 2.15 – Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$

O espectro obtido para o complexo bis (N,N-dietilditiocarbamato) de zinco (II), Figura 2.16, apresenta uma banda estreita e intensa em 1500 cm^{-1} que corresponde aos estiramentos vibracionais da ligação mista entre carbono e nitrogênio ($\text{C}\cdots\text{N}$). Em 1000 cm^{-1} observa-se uma banda estreita e intensa que é atribuída à ligação simples entre carbono e enxofre. Este composto é também desprovido de bandas duplas nesta região, o que caracteriza a inexistência de dupla ligação entre esses elementos. Os grupos etilas são identificados nas bandas de intensidade forte que aparecem nas regiões de vibração em 760 a 1146 cm^{-1} , de intensidade fraca a 2344 e 2362 cm^{-1} e de intensidade média em 2870 a 2980 cm^{-1} . Na região de 3422 cm^{-1} aparece uma banda larga característica de moléculas de água. O estiramento da ligação zinco e enxofre ($\text{Zn}\text{--}\text{S}$) aparece em 320 cm^{-1} .

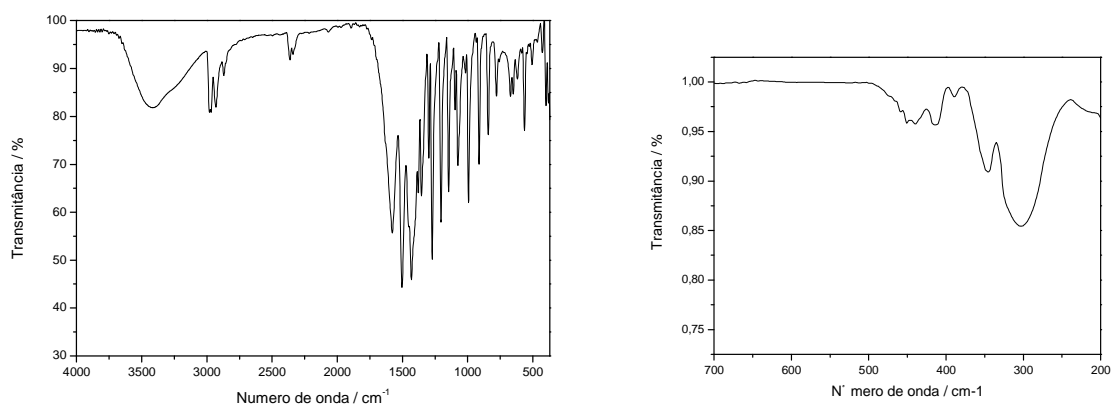


Figura 2.16 – Espectro de absorção na região do infravermelho obtido para o complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$

As principais freqüências de estiramentos na região do infravermelho dos complexos analisados estão apresentadas na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Principais freqüências de estiramento na região do IV e suas atribuições

Complexos	Principais freqüências / cm^{-1} – Atribuição			
	$\nu_s(\text{C}\cdots\text{N})$ (C-N + (C=N))	$\nu_s(\text{N-CS}_2)$	$\nu_s(\text{C-S})$	$\nu_s(\text{M-S})$
$[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$	1490 F	1424	986m	350f
$[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	1492 F	1426	998m	376f
$[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$	1502 F	1434	996m	494f
$[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$	1500 F	1430	990m	384f
$[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$	1508 F	1428	994m	400f

Obs: ν_s – modo vibracional de estiramento simétrico.

f, m e F – bandas de intensidade fraca, média e forte, respectivamente.

M - metal

Propostas das estruturas químicas dos complexos sintetizados

De acordo com os resultados obtidos pela determinação das temperaturas de fusão e pelas técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear e de absorção na região do infravermelho são propostas as estruturas para os complexos sintetizados, nas quais os ligantes estão coordenando ao centro metálico de forma bidentada, Figuras 2.17 a 2.21.

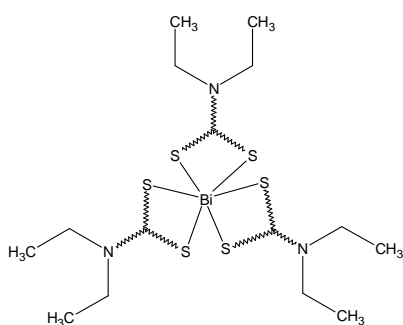


Figura 2.17 – [Bi{S₂CN(C₂H₅)₂}]₃

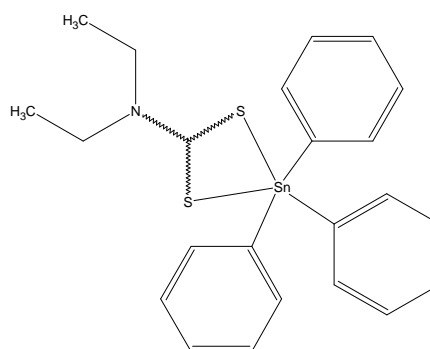


Figura 2.18 – [SnPh₃{S₂CN(C₂H₅)₂}]₃

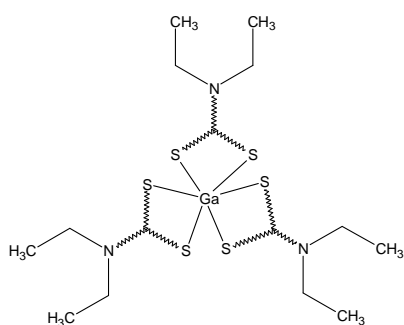


Figura 2.19 – [Ga{S₂CN(C₂H₅)₂}]₃

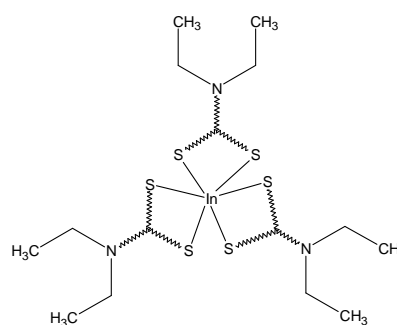


Figura 2.20 – [In{S₂CN(C₂H₅)₂}]₃

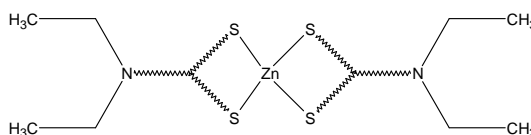


Figura 2.21 – [Zn{S₂CN(C₂H₅)₂}]₂

2.4 Decomposição térmica dos precursores dietilditiocarbamatos

A primeira etapa para a realização da decomposição térmica de um composto consiste no estudo de seu comportamento quando submetido ao aquecimento e, para tanto, foi utilizada a técnica de análise termogravimétrica a fim de se estabelecer uma melhor temperatura de trabalho, que é definida na região onde se observa uma relativa estabilidade, em massa, do produto após as perdas de massa mais acentuadas.

Os produtos obtidos a partir da decomposição térmica dos precursores em forno tubular foram caracterizados por difração de raios-X de pó, espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (XPS) e espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta e Visível.

A identificação de fases cristalinas foi realizada por comparação do difratograma de raios-X da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD – International Center for Diffraction Data / JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

A espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (XPS) foi empregada como ferramenta muito útil na identificação dos elementos presentes nos produtos de decomposição térmica a fim de confirmar os dados obtidos pela difração de raios-X.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis foram obtidos com o emprego do sulfato de bário como padrão interno, e a partir destes espectros foram calculados os valores de “band-gaps” dos materiais estudados, realizando a transformação das coordenadas de absorção e comprimento de onda para energia. Para isto foram utilizadas as relações:

$$(Ah\nu)^2 \propto h\nu$$

onde A = absorvância, h = constante de Planck (6.626×10^{-34} Js) e ν = frequência

O produto de decomposição do N,N'-dietilditiocarbamato de trifenilestanho (IV), bem como seu precursor, foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer. Para a análise dos resultados obtidos utilizou-se como referência Greenwood NN, Mössbauer spectroscopy, London, 1971.

Todas as análises foram realizadas com amostras no estado sólido e na forma de pó.

2.4.1 Análise térmica e pirólise do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$

Nas curvas TG/DTG do complexo tris (N,N'-dietilditocarbamato) de bismuto (III), Figura 2.22, observa-se perda de massa total de 59%, ocorrendo em duas etapas, sendo que a primeira ocorreu a uma temperatura de 249 °C, corresponde a 53%, e a segunda a temperatura de 645 °C com aproximadamente 6%. Estes valores estão coerentes com o valor estimado pelos cálculos estequiométricos de perda de massa deste complexo para formação do sulfeto de bismuto (Bi_2S_3), que corresponde a 60% de perda de massa.

De 550 a 900 °C, contudo, observa-se mais uma perda de aproximadamente 18% em massa. Entretanto, a temperatura de decomposição térmica em forno tubular para este composto foi estimada a 350 °C, que corresponde a uma faixa de estabilidade após a perda de massa mais significativa.

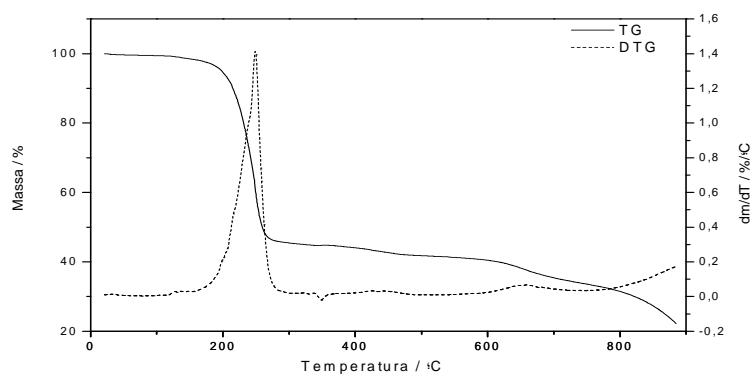


Figura 2.22 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$

A decomposição térmica em forno tubular do complexo tris (N,N'-dietilditocarbamato) de bismuto (III) foi realizada a 350 °C, sob atmosfera de nitrogênio por 1 (uma) hora, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

2.4.2 Caracterização dos produtos de pirólise obtidos

2.4.2.1 Difração de raios-X

No difratograma do produto obtido, Figura 2.23, foram identificadas duas fases: a fase principal correspondente ao sulfeto de bismuto, Bi_2S_3 (PDF2 6-333), de sistema ortorrômbico e grupo espacial Pbnm, com as linhas principais, 2Θ / graus: 15,50; 17,50; 22,50; 23,80; 25,00; 27,40; 28,40; 31,80; 33,00; 34,00; 35,50; 36,50; 39,00; 40,00; 42,50; 43,00; 43,50; 45,50; 46,50; 47,00; 47,50; 48,30; 49,10; 49,70; 51,40; 51,70; 52,80; 53,80; 54,50; 57,50; 59,10; 59,50; 60,30 e 62,30. A segunda fase não foi bem definida devido a

sobreposição de linhas dos espectros do bismuto metálico e do óxido de bismuto, Bi_2O_3 , que aparecem em 22,50; 23,80; 27,40; 59,50 e 62,30, 2Θ / graus, que estão sobrepostas com as linhas do difratograma do sulfeto, e também as linhas, 2Θ / graus, 38,00; 39,60 e 64,50. O bismuto metálico correspondente (PDF2 44-1246) apresenta sistema romboédrico (trigonal) e grupo espacial R-3m; já o óxido de bismuto, Bi_2O_3 , (PDF2 14-699) apresenta geometria monoclínica e grupo espacial P21/c.

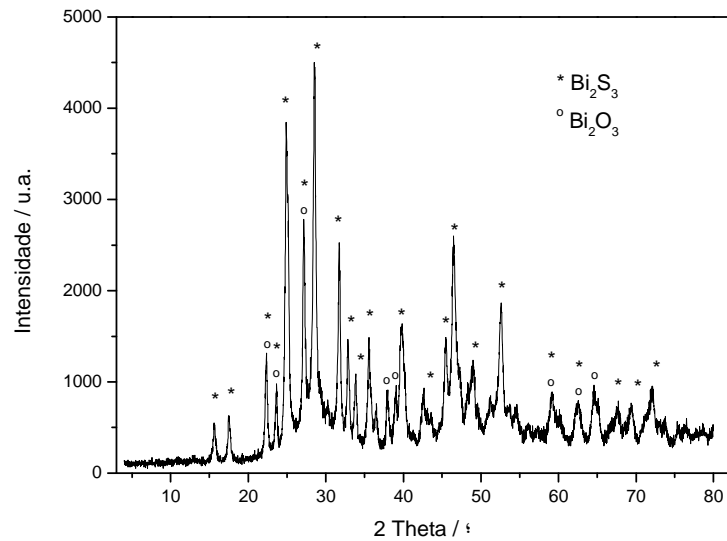


Figura 2.23 – Difratograma do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$

2.4.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X

A análise de XPS para o produto de decomposição térmica do composto tris (N,N-dietilditiocarbamato) de bismuto (III) foi realizada com irradiação K_α do anodo de alumínio, que possui energia do fóton de 1486,6 eV. Primeiramente fez-se uma varredura com o analisador de elétrons operando no modo de energia de passagem constante de 50 eV (0 – 1100 eV de Energia de ligação) que origina uma resolução de 2 eV, a fim de identificar todos os elementos presentes na amostra, Figura 2.24. O carbono 1s foi empregado como padrão interno dos valores de energia de ligação para os demais elementos analisados. Esta calibração é realizada descontando-se a energia de efeito de carga dos valores de energia de ligação determinadas no espectro. Entende-se por efeito de carga um valor de energia, geralmente pequeno, originado por um excesso de cargas positivas que são formadas na superfície do sistema oriundas do processo de perdas de elétrons durante a análise (efeito típico para materiais semicondutores).

Para tanto, determinou-se a energia de ligação do C-1s (285,2 eV) e subtraiu-o do valor tabelado (284,8 eV), o resultado encontrado, 0,4 eV, corresponde ao efeito de carga.

Dentre os elementos presentes no produto de decomposição está o bismuto que apresenta os sinais de maior intensidade em 158,7 eV e 164,4 eV, correspondente à energia de ligação dos subníveis $4f_{7/2}$ e $4f_{5/2}$ deste metal, respectivamente. Os sinais pertencentes a este mesmo elemento aparecem em 690,2 eV ($4p_{1/2}$), 679,2 eV ($4p_{3/2}$), 466,6 eV ($4d_{3/2}$), 442,5 eV ($4d_{5/2}$) e 25,6 eV (5d). A presença de enxofre é confirmada pela presença de um pico em 226,0 eV que corresponde a energia de ligação 2s deste elemento. A energia de ligação S-2p aparece na mesma região dos picos 4f do bismuto, sendo então, sobrepostos por estes. O produto possui também oxigênio em sua superfície, que aparece em 531,0 eV (O-1s) e em intensidade relativamente maior que o enxofre, o que ocorre devido o fator de sensibilidade do oxigênio (2,09) ser mais que o dobro que o fator de sensibilidade do enxofre (1,4). Outra possível causa está relacionada à presença de moléculas de gás oxigênio do ar atmosférico possivelmente adsorvidas na superfície da amostra, a fim de minimizar tais interferências fez-se uma limpeza da superfície (sputtering) com íons argônio e obteve-se um novo espectro, Figura 2.25, onde observa-se uma considerável diminuição na intensidade de oxigênio e também de enxofre.

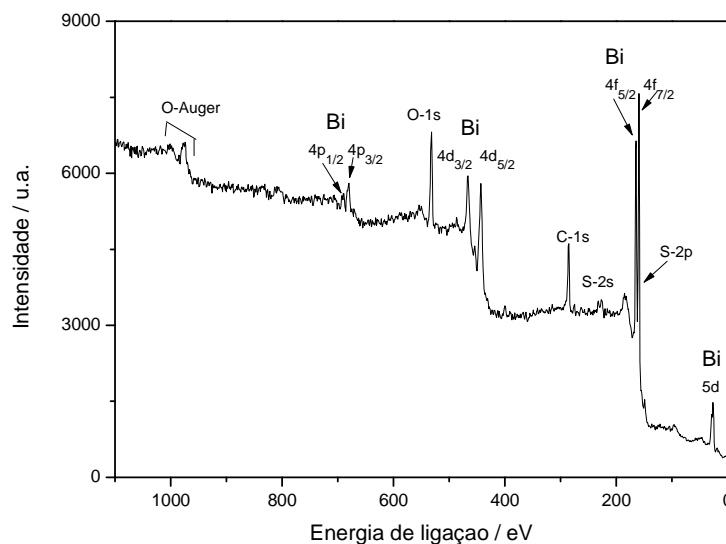


Figura 2.24 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$, antes do “sputtering”.

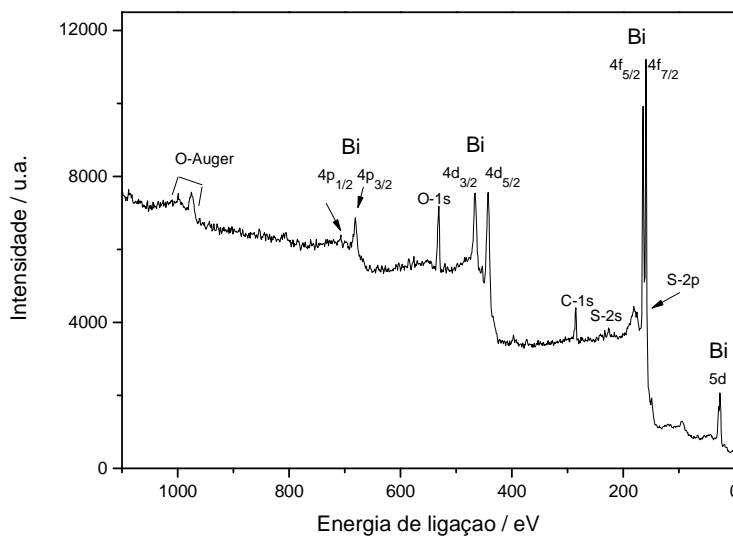


Figura 2.25 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3]$, após o “sputtering”.

Uma nova varredura foi realizada com o analisador de elétrons operando no modo de energia de passagem constante com energia de 20 eV, que originou uma resolução de cerca de 1 eV (152 a 171 eV), correspondente a energia de ligação de Bi-4f, Figura 2.26.

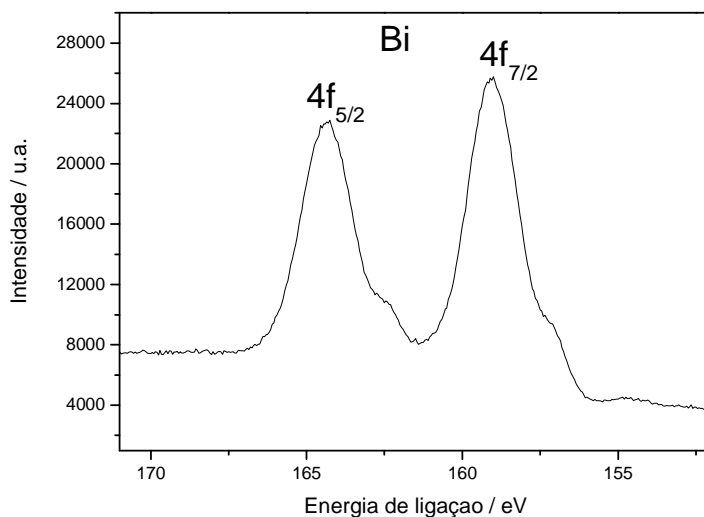


Figura 2.26 – Espectro XPS para Bi-4f com resolução de 1 eV.

O espectro revela que a energia de ligação do $4f_{7/2}$ do bismuto apresenta seu máximo em 158,7 eV que é o valor da energia de ligação deste metal em seu óxido, Bi_2O_3 , encontrado na literatura (DEBIES, 1977) Contudo, são encontrados na literatura diferentes valores para esta mesma ligação: 158,6 eV (SCHYHL, 1983), 158,8 eV (NEFEDOV, 1975), 159,3 eV (MORGAN, 1973) e 159,8 eV (DHARMADHIKARI, 1982).

Debies (DEBIES, 1977) determinou também o valor da energia de ligação do Bi-4f_{7/2} em seu sulfeto, Bi₂S₃, como sendo de 158,2 eV e Morgan (MORGAN, 1973) encontrou o valor de 158,9 eV. Pode-se afirmar que ambos compostos, o Bi₂O₃ e o Bi₂S₃, foram obtidos na decomposição térmica do complexo [Bi{S₂CN(C₂H₅)₂}₃].

Contudo, a hipótese da presença de bismuto metálico neste sistema é excluída devido ao seu valor de energia de ligação (Bi-4f_{7/2}) ser menor que 157 eV: 156,9 eV (SHALVOY, 1977), 156,6 eV (MCGILP, 1977) e 156,9 eV (MORGAN, 1973); o que não corresponde ao valor aqui encontrado.

2.4.2.3 Espectroscopia de absorção na região de UV-Vis

O espectro de absorção da região do ultravioleta e visível, UV-Vis, Figura 2.27, revela duas bandas de absorção intensas, uma na região entre 250 e 350 nm e outra na região entre 400 e 800 nm. A primeira absorção é atribuída às transições eletrônicas do material, já a segunda atribui-se ao fato do material por ser muito escuro, ter a capacidade de absorção intensa na região do visível.

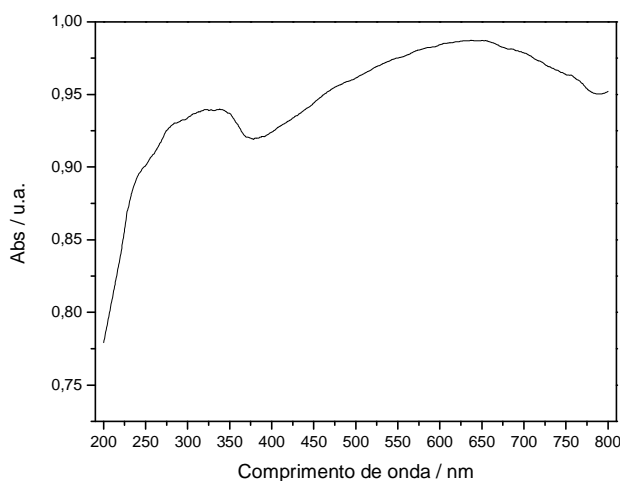


Figura 2.27 – Espectro UV-Vis do produto obtido decomposição térmica do complexo [Bi{S₂CN(C₂H₅)₂}₃]

O “band gap” do material obtido pela decomposição térmica foi determinado pela transformação das coordenadas da curva do espectro de UV-Vis pelas energias correspondentes, utilizando a relação $(h \nu A)^2 \propto h \nu$, que gera uma curva, onde o máximo de sua inclinação corresponde a energia absorvida na transição eletrônica do composto em questão. Para tanto, foram traçadas retas tangentes à curva próximas a esse máximo de absorção, com funções expressas por $y = 0,66163x - 1,2417$ e $y = 0,3844x - 0,38126$, cujo

ponto de intercessão no eixo x foi determinado e atribuído ao valor de “band gap”, que corresponde a 3,11 eV. Este valor dista muito do valor encontrado na literatura para o sulfeto de bismuto, que apresenta um “band gap” variando de 1,3 a 1,7 eV (GARJE, 2003), estando mais próximo ao valor encontrado na literatura para o α - Bi_2O_3 que é 2,85 eV (LEONITE, 2002). Esta discrepância do valor obtido com relação ao dado da literatura deve-se ao fato de ter sido formado uma mistura de Bi_2S_3 e Bi_2O_3 .

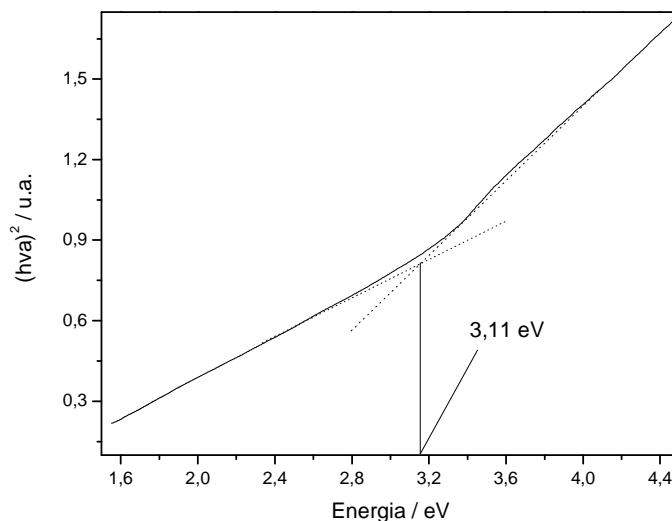


Figura 2.28 – Determinação do “band gap” para o produto da decomposição térmica do complexo $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$

2.4.3 Análise térmica e pirólise do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$

Para o complexo N,N-dietilditiocarbamato de trifenilestanho (IV), as curvas TG/DTG, Figura 2.29, mostram uma perda de massa total de 93% ocorridas em três etapas distintas: a primeira a 293 °C, com 75% de perda, a segunda em 310 °C e aproximadamente 13% e a última a 750 °C com um pouco mais de 5%. Os cálculos estequiométricos apresentam uma estimativa de 81% de perda para formação de sulfeto de estanho (II) e 79% para obtenção de sulfeto de estanho com número de oxidação misto (II e IV). A temperatura de trabalho estabelecida para a decomposição térmica em forno tubular deste complexo foi de 475 °C.

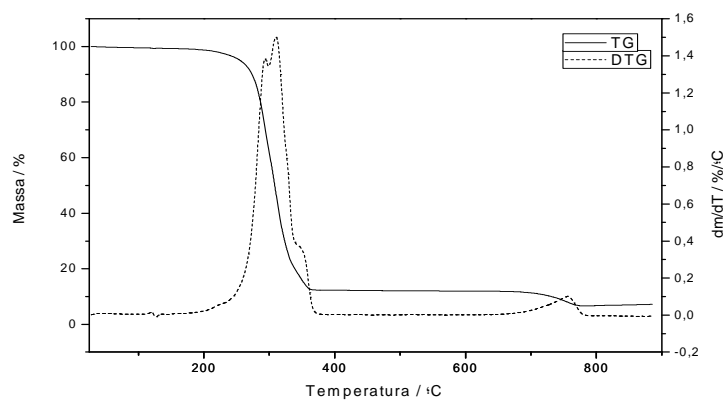


Figura 2.29 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$.

A decomposição térmica em forno tubular do complexo N,N-dietilditiocarbamato de trifenilestanho (IV) foi realizada a 475 °C, sob atmosfera de nitrogênio por 1 (uma) hora e taxa de aquecimento de 5 °C/min.

2.4.4 Caracterização do produto de pirólise obtido

2.4.4.1 Difração de raios-X

O difratograma do produto obtido na decomposição térmica deste complexo, Figura 2.30, apresenta suas linhas principais, 2θ / graus, 25,50; 30,30; 31,80; 35,40; 36,80; 37,20; 45,60; 52,40; 53,40; 57,00; 62,50; 63,00; 66,00; 76,00 e 79,00 que correspondem às linhas do Sn_2S_3 (PDF2 30-1379) de sistema ortorrômbico e grupo espacial Pmnb. As linhas do SnS (PDF2 39-354) que apresenta também sistema ortorrômbico e grupo espacial Pbnm, (correspondente à Herzenbergita) coincidem também com as linhas citadas acima e apresentam linhas a mais em 60,25; 62,00; 63,90; 67,00 e 70,20, 2θ / graus, que não aparecem neste primeiro padrão (PDF2 30-1379), mas que estão presentes no difratograma do material em questão.

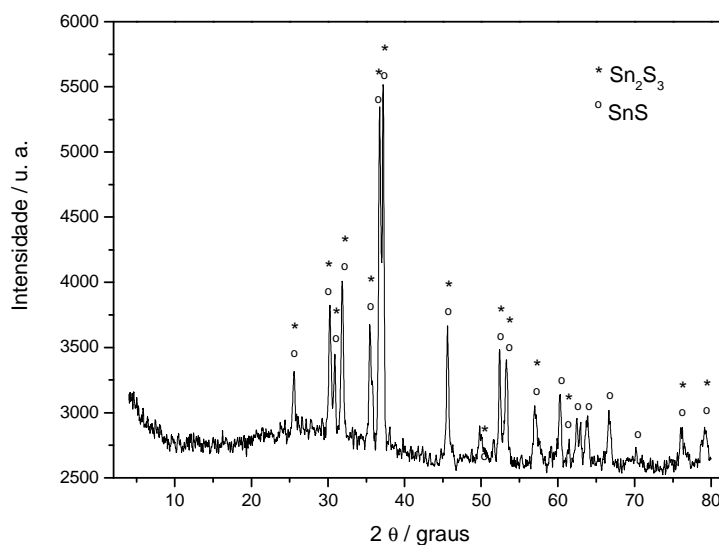


Figura 2.30 - Difratoograma do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$.

2.4.4.2 Espectroscopia de Mössbauer de ^{119}Sn

O espectro de Mössbauer do precursor, Figura 2.31, foi ajustado a um duplete, com desvio isomérico (δ) de 1,36 (0,05) mm/s e desdobramento quadrupolar (Δ) de 1,78 (0,05) mm/s, correspondente a um composto com estado de oxidação IV. Por outro lado, o espectro do produto, Figura 2.32, foi ajustado a dois dubletos, com $\delta = 0,23$ (0,05) mm/s, $\Delta = 0,59$ (0,05) mm/s e área = 60 (1)% e $\delta = 3,38$ (0,05) mm/s, $\Delta = 0,98$ (0,05) mm/s e área (1) = 40 (1)%, associados ao estanho com estado de oxidação IV e II, respectivamente. Os resultados obtidos indicam que o produto obtido é formado por estanho com dois estados de oxidação, II e IV.

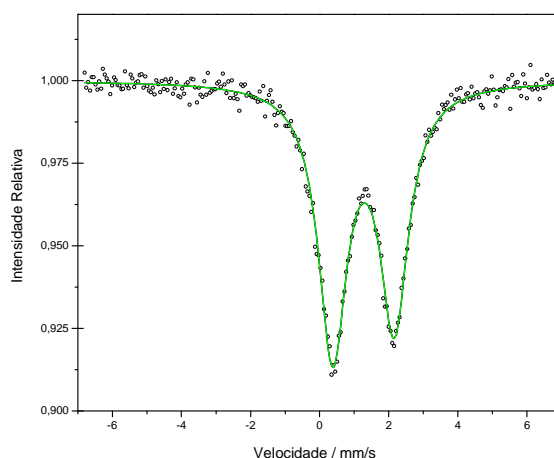


Figura 2.31 – Espectro Mössbauer para o precursor $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$.

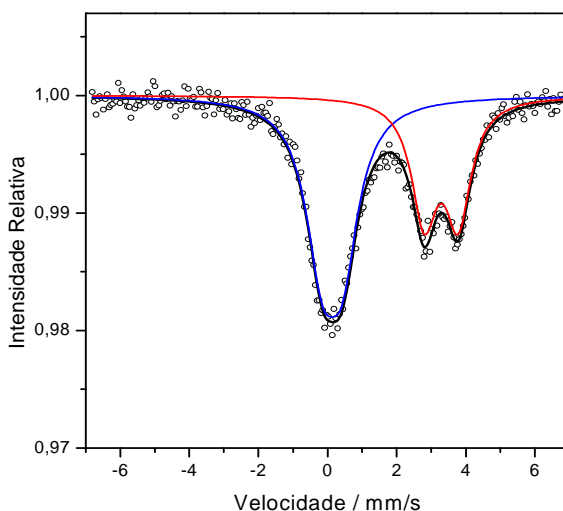


Figura 2.32 – Espectro Mössbauer para o produto da decomposição térmica do complexo $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$.

A Tabela 2.4 mostra os parâmetros Mössbauer obtidos para o precursor e para o produto obtido na decomposição térmica.

Tabela 2.4 - Parâmetros Mössbauer para o $[\text{SnPh}_3\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ e seu produto de pirólise

Amostra	Dubleto	δ / mm/s ($\pm 0,05$)	Δ / mm/s ($\pm 0,05$)	Γ / mm/s ($\pm 0,04$)	Area / % (± 1)	Estado de oxidação
Precursor	(1)	1,36	1,78	0,98	100	Sn (IV)
Produto	(1)	0,23	0,59	0,98	60	Sn (IV)
	(2)	3,38	0,98	0,98	40	Sn (II)

Os valores de desvio isomérico e desdobramento quadrupolar do produto obtido na decomposição térmica estão de acordo com os valores apresentados pelo padrão sulfeto de estanho com número de oxidação misto, Sn_2S_3 , onde $\delta = 3,35$ para o Sn(II) e $0,46$ mm/s para o Sn(IV), $\Delta = 0,97$ e $0,88$ mm/s para o Sn (II) e (IV), respectivamente, e área = 41% Sn(II) e 59% Sn(IV) (PORTO, 2004).

Mediante as análises de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer pode-se concluir que o material formado pela decomposição térmica do N,N'-dietilditiocarbato de trifenilestanho é uma mistura de sulfeto de estanho (II), SnS, e sulfeto de estanho de número de oxidação misto, Sn_2S_3 .

2.4.4.3 Espectroscopia de absorção na região UV-Vis

O espectro de UV-Vis do produto de decomposição térmica do $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$, Figura 2.33, apresenta uma banda de absorção máxima entre 250 e 350 nm, seguida por uma pequena queda até 800 nm. Neste espectro, a primeira absorção é atribuída à transferência eletrônica do produto e a segunda, que ocorre na região que pertence ao espectro do visível, a uma absorção ocorrida devido a sua cor muito escura.

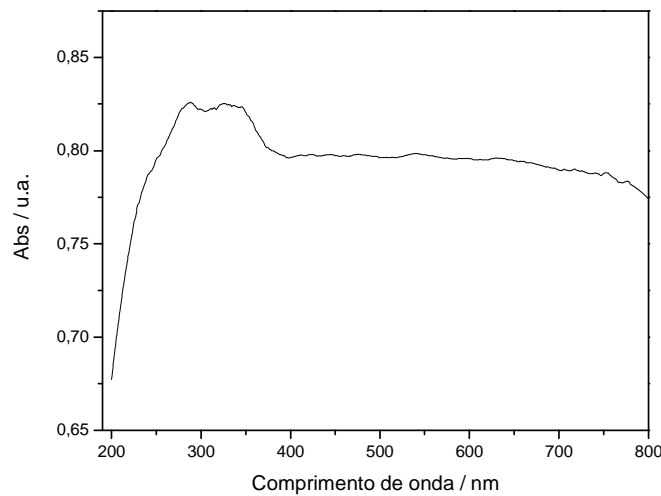


Figura 2.33 – Espectro UV-Vis obtido para o produto da decomposição térmica do complexo $[\text{SnPh}_3\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$.

Neste espectro fizeram-se transformações de ambas as coordenadas de absorção e comprimento de onda para coordenadas energia, $(h\nu)^2 \times h\nu$, gerando uma curva com um máximo de inclinação em 2,95 eV, Figura 2.34. Este valor corresponde ao ponto de intercessão no eixo x das retas tangentes à curva, que apresentam funções expressas por $y = 0,27756x - 0,29571$ e $y = 0,54268x - 1,07892$, e foi atribuído ao “band gap” do material em questão.

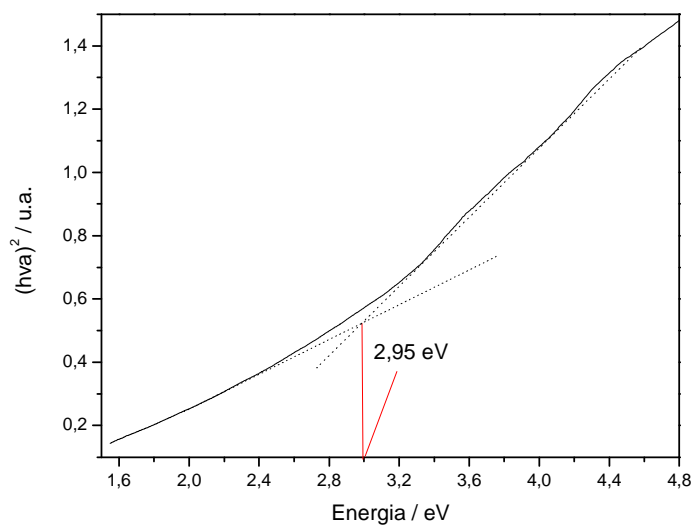


Figura 2.34 – Determinação do “band gap” para o produto da decomposição térmica do complexo [SnPh₃{S₂N(C₂H₅)₂}].

O valor de “band gap” encontrado para o produto da decomposição de [SnPh₃{S₂N(C₂H₅)₂}] está muito distante dos valores encontrados na literatura para os possíveis sulfetos formados: SnS 1,3 eV e Sn₂S₃ 0,95 eV (LIMA, 2008). Esta discrepância deve-se ao fato do produto obtido ser formado por uma mistura de SnS e Sn₂S₃.

2.4.5 Análise térmica e pirólise do complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$

O complexo tris (N,N-dietilditiocarbamato) de gálio (III) sofreu uma perda de massa total de 75% distribuídas em três etapas distintas, sendo que a primeira ocorreu a 211 °C, correspondente a uma perda de 28%, a segunda a 240 °C com apenas 3% e a última, mais significativa, perda que ocorreu a 297 °C e representa 44%, Figura 2.35. A estimativa de perda em massa para este composto, segundo cálculos estequiométricos, corresponde a 77% para a formação de sulfeto de gálio. A temperatura de 450 °C foi escolhida para a realização da decomposição térmica em forno tubular.

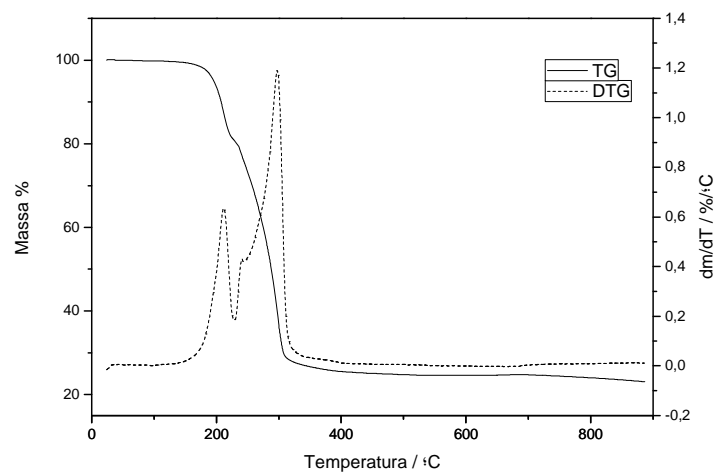


Figura 2.35 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$

O complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ foi decomposto em forno tubular de quartzo, sob atmosfera de nitrogênio a 450 °C, por uma hora, com razão de aquecimento de 5 °C/min.

2.4.6 Caracterização do produto de pirólise obtido

2.4.6.1 Difração de raios-X

O produto obtido pela decomposição apresentou-se muito amorfo, com um difratograma com linhas não definidas, Figura 2.36. A fim de melhorar sua cristalinidade, este produto foi submetido a um tratamento térmico a 600 °C, sob atmosfera de argônio por 2 horas, em forno tubular. O difratograma do produto obtido após o tratamento térmico é apresentado na Figura 2.37.

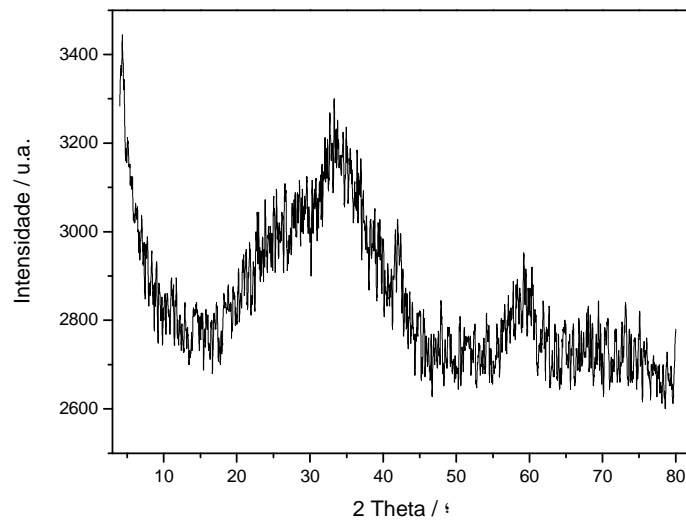


Figura 2.36 – Difração do produto de decomposição térmica do complexo $[Ga\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_3]$ antes do tratamento térmico.

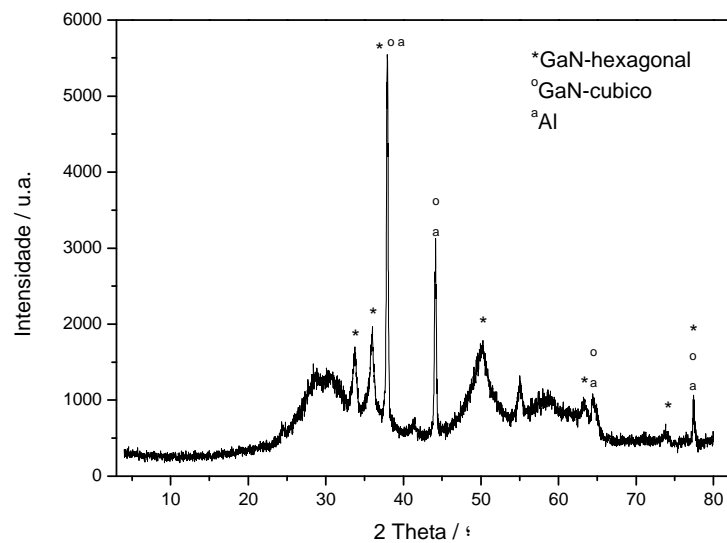


Figura 2.37 – Difração do produto de decomposição térmica do complexo $[Ga\{S_2CN(C_2H_5)_2\}_3]$ após o tratamento térmico a 600 °C.

O difratograma do produto obtido após o tratamento térmico revela a presença de uma fase cristalina e outra fase amorfa neste material. A parte cristalina é composta por duas fases, sendo que uma delas corresponde ao nitreto de gálio, GaN (PDF2 79-2499), sistema cristalino hexagonal e grupo espacial P63mc, com as linhas principais, 2θ / graus: 33,50; 36,00; 38,00; 50,00; 59,70; 65,10; 73,00 e 76,10 graus. A outra fase refere-se aos picos que aparecem em 44,50 e 78,20, 2θ / graus, que não são encontrados no difratograma do GaN de sistema hexagonal, mas que aparecem no conjunto do sistema cristalino de dois materiais distintos, o GaN (PDF2 88-2212), sistema cristalino cúbico e

grupo espacial Fm-3m, com as linhas, 2θ / graus, 38,00 e 65,10, e o alumínio metálico, Al (PDF2 85-1327), de sistema cúbico e grupo espacial Fm-3m, que possui as mesmas linhas do GaN hexagonal. Estas linhas referentes ao alumínio são atribuídas ao material que constitui o porta amostras para as análise de DRX, que aparecem devido à quantidade de amostra não ter suficiente para cobri-lo completamente.

2.4.6.2 Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X

O espectro XPS de varredura completa do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$, após o “sputtering”, Figura 2.38, foi obtido com o analisador de elétrons operando no modo de energia de passagem constante 50 eV (0 – 1100 eV de Energia de ligação) e resolução de 2 eV, apresentou o pico referência do carbono, C-1s, em 286,9 eV e o efeito de carga para este composto corresponde a 2,1 eV.

Os picos que aparecem em 20,7 eV e 106,3 eV são referentes às energias de ligação do gálio Ga-3d e Ga-3p_{3/2}, respectivamente, sendo este último de maior intensidade. O enxofre é identificado pelos picos que aparecem em 161,5 eV, S-2p, e em 200,3 eV, S-2s. Observa-se também a presença de oxigênio em 532,0 eV, que devido ao seu fator de sensibilidade ser um pouco mais que o dobro do valor do fator de sensibilidade do enxofre, aparece com relativa intensidade.

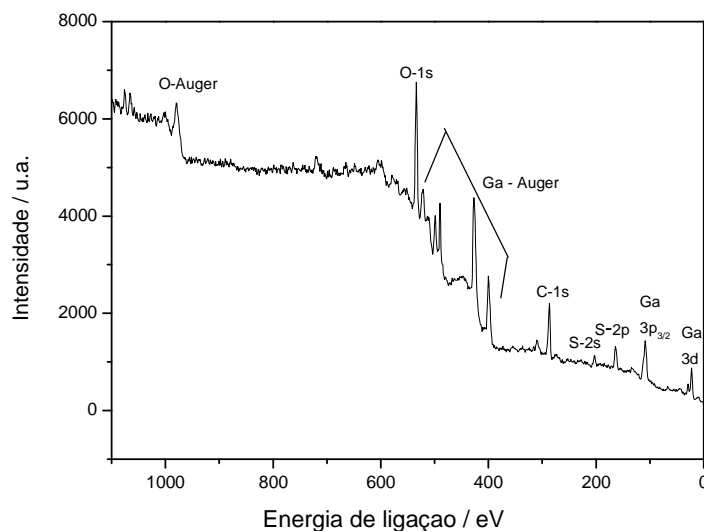


Figura 2.38 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$, com fonte de irradiação Al-K α .

Neste espectro a identificação do nitrogênio ficou comprometida devido à sobreposição do pico deste elemento com o pico Auger do Ga em 424,9 eV. Para tanto, fez-se uma nova medida trocando a fonte de irradiação de Al-K α para Mg-K α (energia do fóton de 1253.6 eV), mantendo as demais condições de análise. O novo espectro, Figura 2.39, apresenta um pico na região de energia de ligação esperada, 424,9 eV, correspondente ao N-1s, cuja baixa intensidade está relacionada ao fato deste elemento possuir fator de sensibilidade de 1,77. Observa-se um deslocamento dos picos Auger do Ga que sobrepõem aos picos do enxofre e carbono, anteriormente identificados.

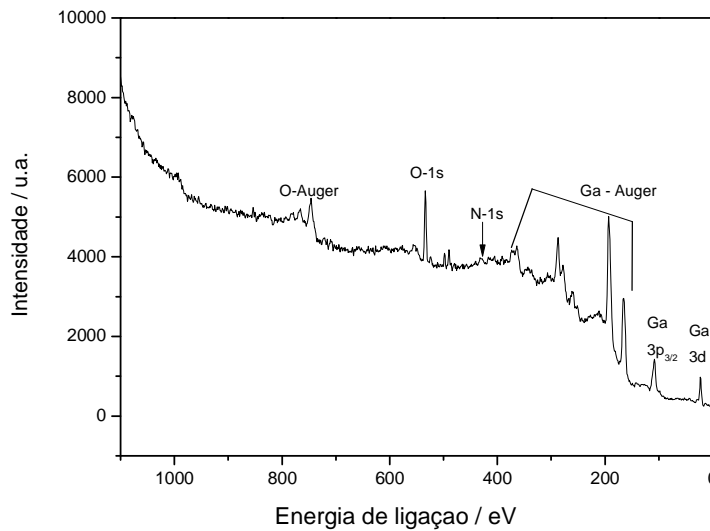


Figura 2.39 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{Ga}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3]$, com fonte de irradiação Mg-K α .

A amostra foi submetida a uma nova varredura com o analisador de elétrons operando no modo de energia de passagem constante com energia de 20 eV, originando uma resolução de aproximadamente 1 eV (99 a 121 eV), mantendo a fonte de irradiação Al-K α , para facilitar a comparação dos dados com os da literatura. Neste espectro, Figura 2.40, observa-se um pico bastante alargado, cujo valor máximo de energia de ligação é 106,3 eV. Este pico foi deconvoluído e três valores de energia de ligação para o Ga-3p $_{3/2}$ foram obtidos. O primeiro, de energia de ligação de Ga-3p $_{3/2}$ (106,3 eV), corresponde ao sulfeto de gálio, Ga $_2$ S $_3$, que, de acordo com a literatura (MCGUIRE, 1973) é de 106,6 eV. O segundo valor de energia de ligação Ga-3p $_{3/2}$ (105,0 eV) corresponde ao nitrato de gálio, GaN, 105 eV (HEDMAN, 1980) ou 105,1 eV (CARIN, 1990). O terceiro valor de energia de ligação Ga-3p $_{3/2}$ (105,5 eV) corresponde ao óxido de gálio, Ga $_2$ O $_3$, que, segundo a literatura é 105,5 eV (SCHOEN, 1973; MCGUIRE, 1973) ou 105,7 eV (BERTRAND, 1981). Portanto, o produto de

decomposição do composto tris (N,N-dietilditiocarbamato) de gálio (III) é composto por Ga_2S_3 , GaN e Ga_2O_3 .

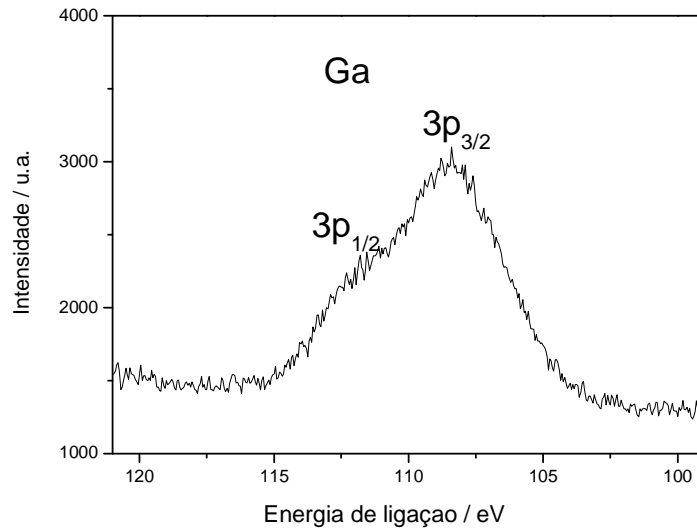


Figura 2.40 – Espectro XPS para Ga-3p com resolução de 1 eV com fonte de irradiação Al- K_{α} .

2.4.6.3 Espectroscopia de absorção na região de UV-Vis

O espectro de absorção na região do UV-Vis do produto, Figura 2.41, apresenta uma banda de absorção intensa entre 225 e 350 nm, que é atribuída às transições eletrônicas que ocorrem nesta região que corresponde ao comprimento de onda da radiação ultravioleta. Uma segunda banda de absorção é observada entre 600 e 700 nm, região do espectro do visível que é atribuída ao fato do material ter coloração escura.

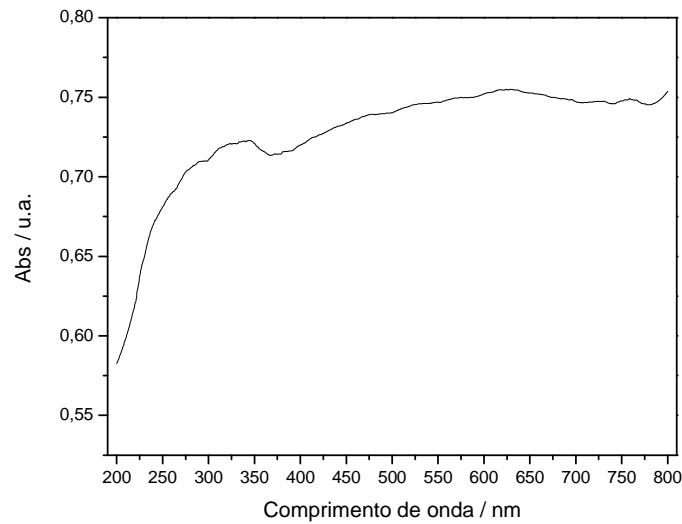


Figura 2.41 – Espectro de absorção do UV-Vis para o produto da decomposição térmica do complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.

Devido a estas bandas quase contínuas, o cálculo para determinação do valor de “band gap” ficou prejudicado. Contudo, foram ajustadas duas retas, com funções expressas por $y = 0,23303x - 0,23643$ e $y = 0,3640x - 0,63441$, onde se calculou o ponto de intercessão no eixo x, que corresponde a 3,10 eV, ao qual atribuiu-se como correspondente valor de “band gap” do material em questão, Figura 2.42.

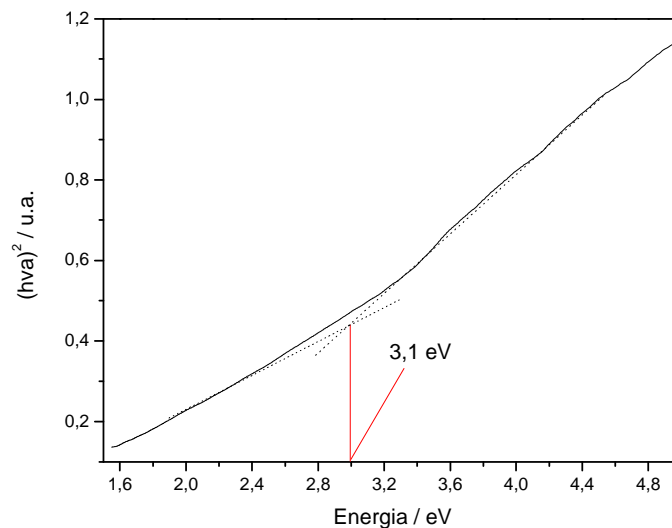


Figura 2.42 – Curva para determinação do “band gap” do produto da decomposição térmica do complexo $[\text{Ga}\{\text{S}_2\text{NEt}_2\}_3]$.

O valor de 3,1 eV obtido para o “band gap” deste produto está próximo ao valor encontrado na literatura, 3,39 eV a temperatura ambiente (DINHA, 2009). A presença de Ga_2S_3 e Ga_2O_3 foi confirmada pelo XPS. Entretanto, estas fases não foram identificados por

XRD. Como a sensibilidade do XPS é muito maior que o XRD, e o valor de “band gap” do produto é muito próximo ao encontrado na literatura para o GaN, pode-se concluir que as fases Ga_2S_3 e Ga_2O_3 (contaminantes) estão presentes em quantidades muito pequenas (<5% em massa).

2.4.7 Análise térmica e pirólise do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$

A curva TG/DTG do complexo tris (N,N-dietilditiocarbamato) de Índio (III), Figura 2.43, mostra uma perda de massa de 71% em uma única etapa, a 335 °C. Contudo, acima de 700 °C observa-se uma pequena perda de aproximadamente 8%. Os cálculos estequiométricos revelam uma perda de massa de 71% para a formação do sulfeto de índio. A temperatura de trabalho escolhida para a decomposição térmica em forno tubular foi 500 °C.

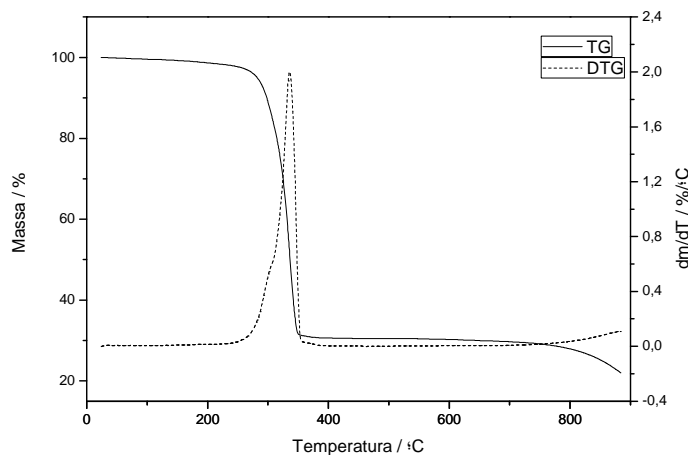


Figura 2.43 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.

A decomposição do complexo tris (N,N-dietilditiocarbamato) de índio (III) foi realizada a 500 °C, sob atmosfera de nitrogênio por 1 (uma) hora, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

2.4.7.1 Difração de raios-X

O difratograma obtido apresentou muito material amorfo, Figura 2.44, onde observam-se linhas correspondentes ao sulfeto de índio, In_2S_3 (PDF2 25-390) sistema tetragonal e grupo espacial 141/amd, onde as principais, 2θ / graus: 12,70; 13,90; 16,58; 20,19; 20,90; 25,60; 26,20; 27,15; 30,10; 30,60; 31,98; 33,40; 34,50; 37,68; 38,80; 41,00; 41,40; 42,40; 44,10; 44,50; 45,59; 47,41; 48,00; 49,80; 50,20; 51,10; 56,00; 59,00; 60,50 e 66,00.

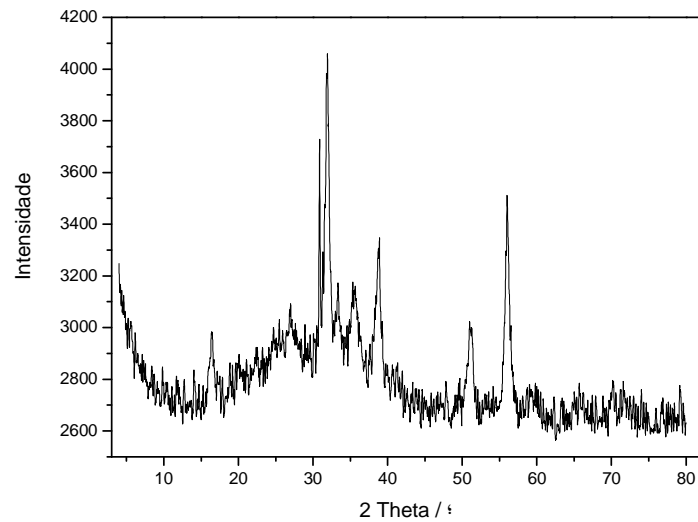


Figura 2.44 – Difratograma do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ antes do tratamento térmico.

Este material foi tratado termicamente, a fim de aumentar sua cristalinidade. O tratamento foi realizado em forno tubular sob atmosfera de argônio, a 600 °C por duas horas. Após o tratamento observaram-se algumas alterações como desaparecimento da linha de difração a 31,70, Figura 2.45. O difratograma do material tratado termicamente apresenta linhas de difração com maior definição e correspondentes à mistura composta por duas fases, sendo que sulfeto de índio, que é a fase principal, foi anteriormente caracterizado, In_2S_3 (PDF2 25-390). A fase secundária é óxido de índio, In_2O_3 (PDF2 6-416), com geometria cúbica e grupo espacial Ia-3, com as principais linhas, 2θ / graus, 21,50; 30,80; 31,60; 35,50; 41,90; 45,70; 51,10 e 65,70.

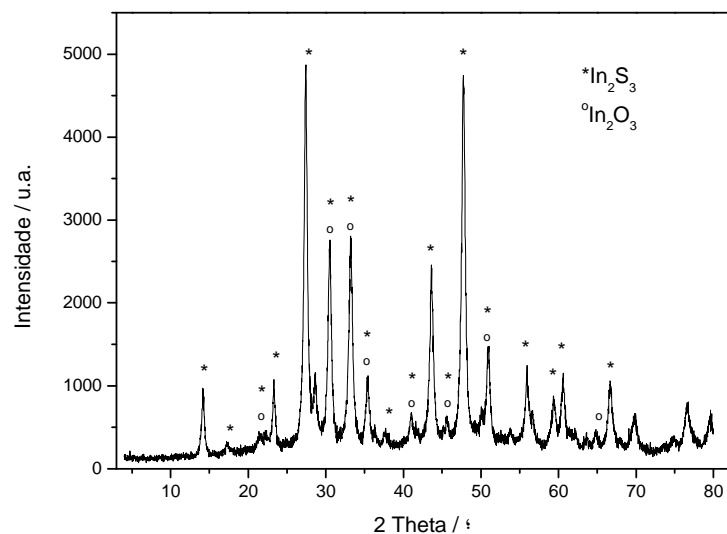


Figura 2.45 – Difratograma do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ após tratamento térmico a 600 °C.

2.4.7.2 Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X

O produto de decomposição térmica do tris (N,N-dietilditiocarbamato) de índio (III) foi analisado por XPS, com fonte Al-K α e analisador de elétrons operando no modo de energia de passagem constante 50 eV (0 – 1100 eV de Energia de ligação) com uma resolução originada de 2 eV, Figura 2.46. A energia de efeito de carga foi calculada a partir do pico carbono 1s, padrão, que apareceu em 285,9 eV, e corresponde a 1,0 eV. O índio apresenta os picos 3d $_{3/2}$ em 453,0 eV e 3d $_{5/2}$ em 445,3 eV, sendo este o de maior intensidade, e os picos In-3p $_{1/2}$ em 705,1 eV e In-3p $_{3/2}$ em 666,0 eV. O enxofre aparece com S-2s em 225,8 eV, S-2p em 161,9 e S-3s em 17,0 eV. O sinal de oxigênio 1s aparece em 532 eV.

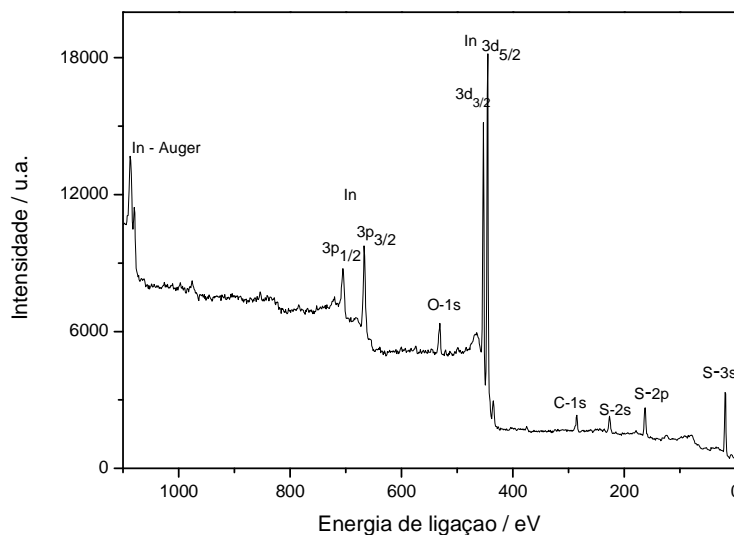


Figura 2.46 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$, antes do “sputtering”.

Uma limpeza da superfície da amostra com íons argônio, “sputtering”, foi realizada e obteve-se um novo espectro, Figura 2.47. Contudo não se observou nenhuma alteração significativa nas intensidades dos picos, nem mesmo no pico O-1s.

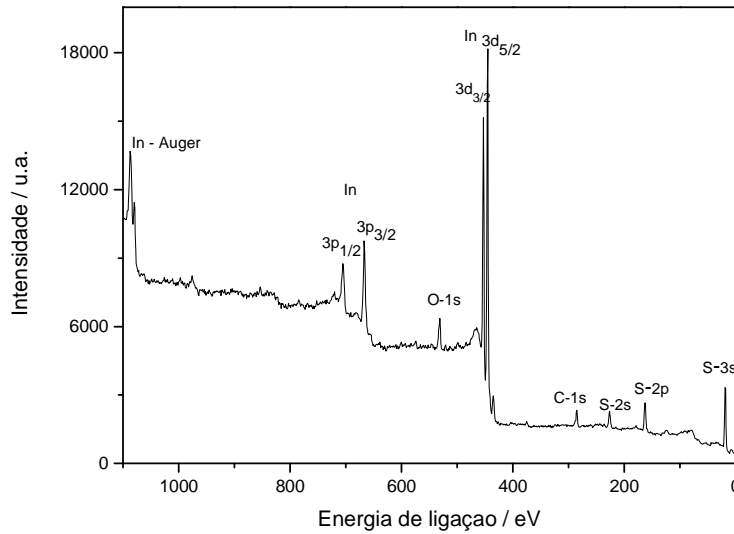


Figura 2.47 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$, após o “sputtering”.

A amostra foi submetida a uma nova varredura na região de energia de ligação entre 440 a 460 eV, com o analisador de elétrons operando no modo de energia de passagem constante com energia de 20 eV, que originou uma resolução de cerca de 1 eV, a fim de se obter uma melhor resolução dos picos do In de maior intensidade (3d), Figura 2.48. O pico In-3d_{5/2} aparece com valor de energia de ligação de 444,5 eV, correspondente às energias de ligação do In-3d_{5/2} presente no sulfeto, In₂S₃ e no óxido In₂O₃. De acordo com a literatura seu valor pode variar entre 444,9 eV (MCGUIRE, 1973) e 444,7 eV (WAGNER, 1977) no In₂S₃, e 444,4 eV (BERTRAND, 1981), 446,3 eV (CAHEN, 1985), 445,0 eV (MCGUIRE, 1973) e 444,3 eV (WAGNER, 1977) no In₂O₃. Portanto, a espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X confirma a presença de sulfeto de índio, In₂S₃, e óxido de índio, In₂O₃, no produto da decomposição térmica do precursor $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.

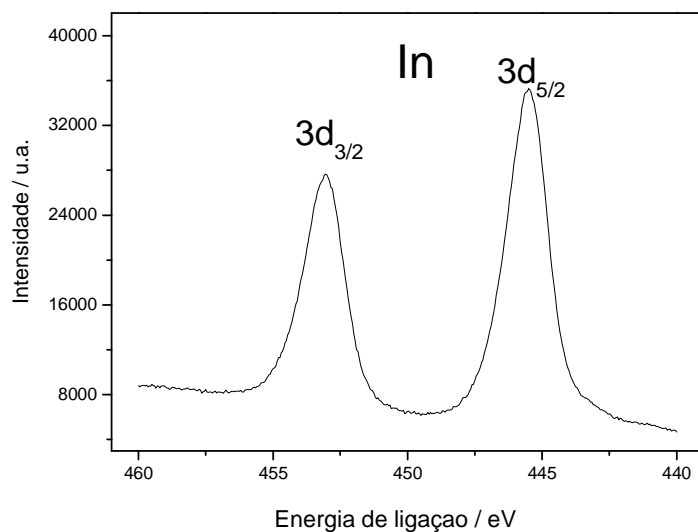


Figura 2.48 – Espectro XPS para In-3d com resolução de 1 eV.

2.4.7.3 Espectroscopia de absorção na região de UV-Vis

A análise do espectro de absorção na região do UV-Vis, Figura 2.49, mostra que este composto absorve de forma intensa na região do ultravioleta, de 225 a 500 nm, atribuída às transições eletrônicas ocorridas no composto. A absorção na região do visível ocorre de forma pouco acentuada devido sua coloração não ser muito escura.

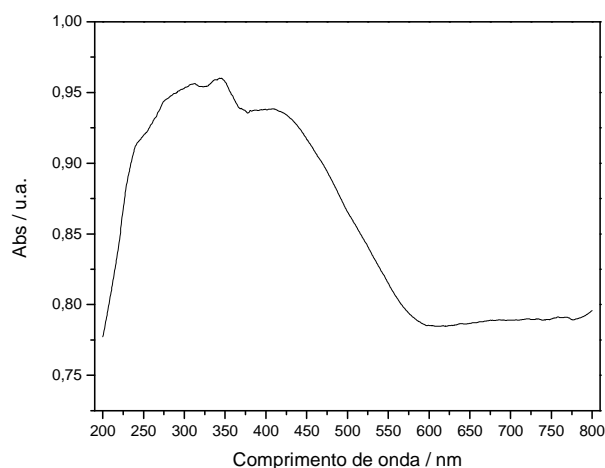


Figura 2.49 - Espectro de absorção do UV-Vis para o produto da decomposição térmica do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.

As coordenadas de absorção e comprimento de onda foram transformadas para coordenadas de energia, usando a relação $(h\nu A)^2 \times h\nu$, gerando uma curva, Figura 2.50, cuja inclinação serviu de base para determinação do “band gap”. Para tanto, traçaram-se

retas tangentes a ela, com funções expressas por $y = 0,21854x - 0,19058$ e $y = 0,61446x - 1,05853$, e calculou-se o ponto de intercessão, 2,19 eV, que é atribuído ao “band gap” do material. Este resultado é coerente com a literatura, que apresenta valores para o sulfeto de índio variando entre 2,0 a 2,2 eV (CHEN, 2005).

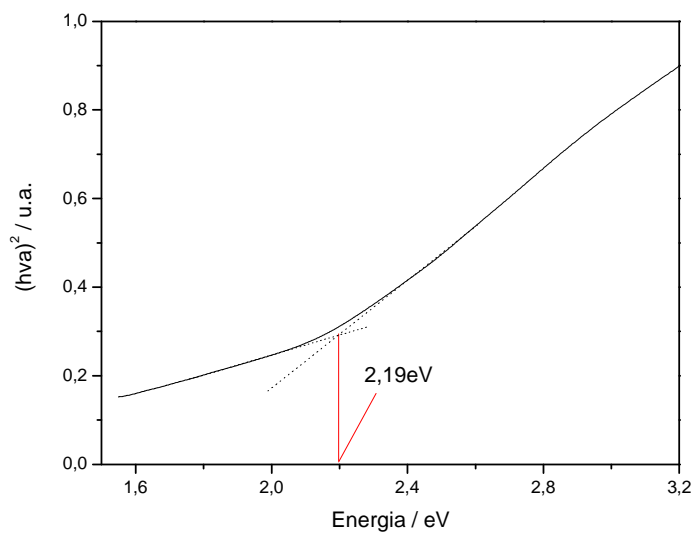


Figura 2.50 – Curva para determinação do “band gap” do produto da decomposição térmica do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$.

2.4.8 Análise térmica e pirólise do complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$

O complexo bis (N,N-dietilditiocarbamato) de zinco apresentou em sua curva TG/DTG, Figura 2.51, uma perda de 10% em massa a uma temperatura abaixo de 50 °C, que é atribuída a perda de solvente presente no composto. Uma significativa perda em massa de 65% ocorre a uma temperatura de 295 °C que somada às perdas de 1 e 5% a 400 e 675 °C, respectivamente, totalizam-se 81% de perda em massa. Estes valores estão em perfeita concordância com o valor calculado para perda de massa deste composto ao formar o sulfeto de zinco, que corresponde a 81%. A temperatura escolhida para realizar sua decomposição térmica em forno tubular foi de 400 °C.

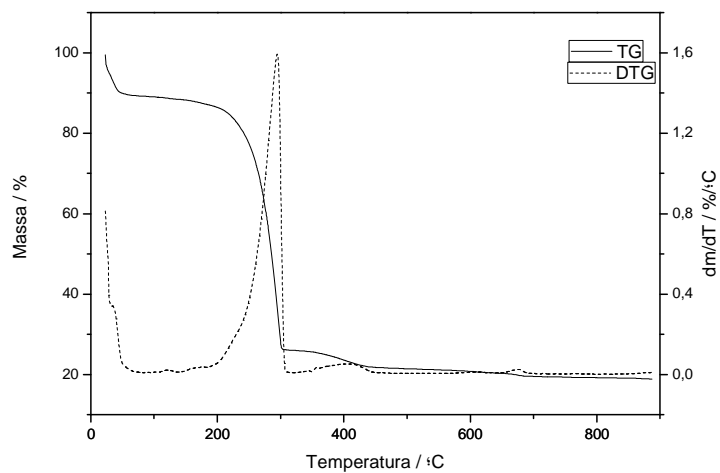


Figura 2.51 – Curvas TG e DTG obtidas para o complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$

A decomposição do complexo bis(dietilditiocarbamato) de zinco foi realizada a 400 °C, sob atmosfera de nitrogênio por 1 (uma) hora, com razão de aquecimento de 5 °C/min.

2.4.8.1 Difração de raios-X

O difratograma do material, Figura 2.52, apresenta uma fase amorfa e algumas linhas definidas associadas à outra fase altamente cristalina. Fez-se, então, um tratamento térmico em forno tubular, sob atmosfera de argônio, a 600 °C por duas horas, a fim de melhorar sua cristalinidade, que gerou um difratograma com linhas bem mais definidas, mas, ainda, com uma parte de material amorfo, Figura 2.53. As linhas correspondem ao sulfeto de zinco, ZnS, Wurtzite-2 H syn (PDF2 36-1450), com sistema cristalino hexagonal e com grupo espacial P63mc, e aparecem em, 2θ / graus: 31,40; 33,20; 35,60; 46,50; 56,00; 61,00; 65,50; 66,50; 68,00 e 75,50. Não é observada a presença de óxido de zinco.

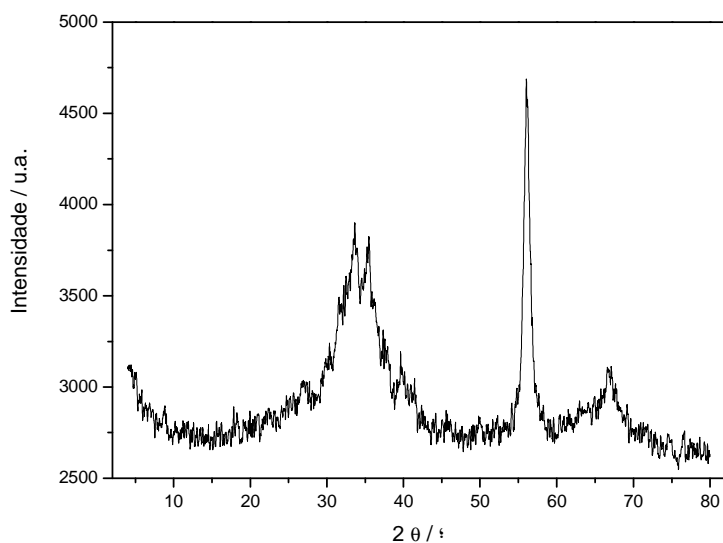


Figura 2.52 - Difratoograma do produto de decomposição térmica do complexo $[Zn(S_2N(C_2H_5)_2)_2]$ antes do tratamento térmico

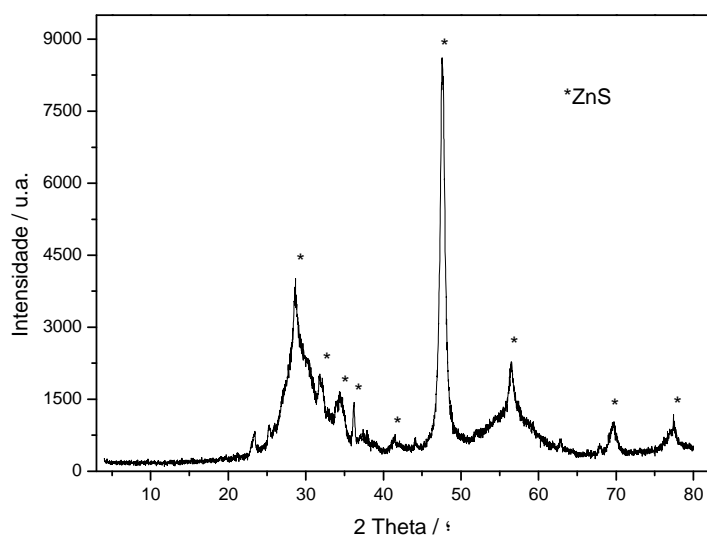


Figura 2.53 – Difratoograma do produto de decomposição térmica do complexo $[Zn(S_2N(C_2H_5)_2)_2]$ após tratamento térmico a $600^\circ C$

2.4.8.2 Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X

O produto de decomposição térmica do complexo bis (N,N-dietilditiocarbamato) de zinco foi analisado por XPS com anodo de alumínio como fonte de irradiação K_α (energia do fóton de 1486,6 eV) e o analisador de elétrons operando no modo de energia de passagem

constante de 50 eV (0 – 1100 eV de Energia de ligação), originando uma resolução de 2 eV. O efeito de carga foi calculado a partir do pico C-1s em 287,5, Figura 2.54, e com valor correspondente a 2,6 eV. Os picos Zn-2p_{1/2} e Zn-2p_{3/2} registrados em 1045,1 eV e 1222,0 eV, respectivamente, e correspondem aos de picos de maior intensidade deste elemento. Aparecem também os picos correspondentes ao Zn-3p_{1/2} em 140,3 eV, Zn-3p_{3/2} em 90,1 eV e Zn 3d em 9,8 eV. O enxofre é identificado pelos picos S-2s em 227,0 eV e S-2p em 162,0 eV, e o oxigênio com O-1s em 532,9 eV. Após a limpeza da superfície (“sputtering”), o espectro obtido, Figura 2.55, apresenta-se idêntico ao primeiro (antes da limpeza), indicando que o oxigênio provém de gases adsorvidos na câmara utilizada nas medidas XPS.

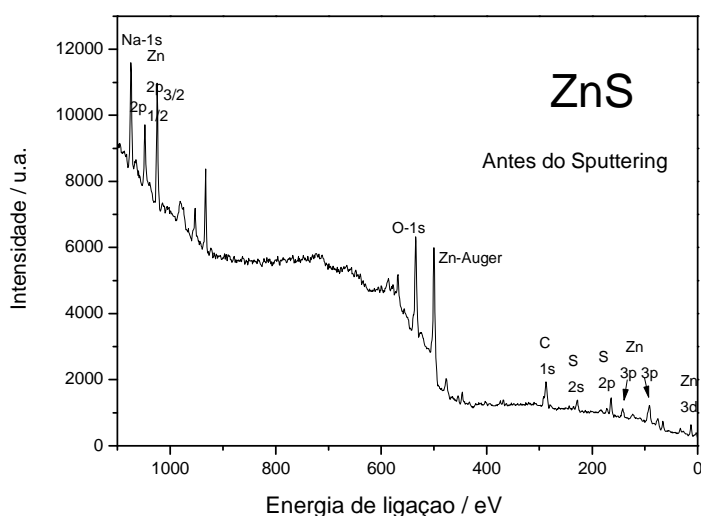


Figura 2.54 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{In}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$, antes do “sputtering”.

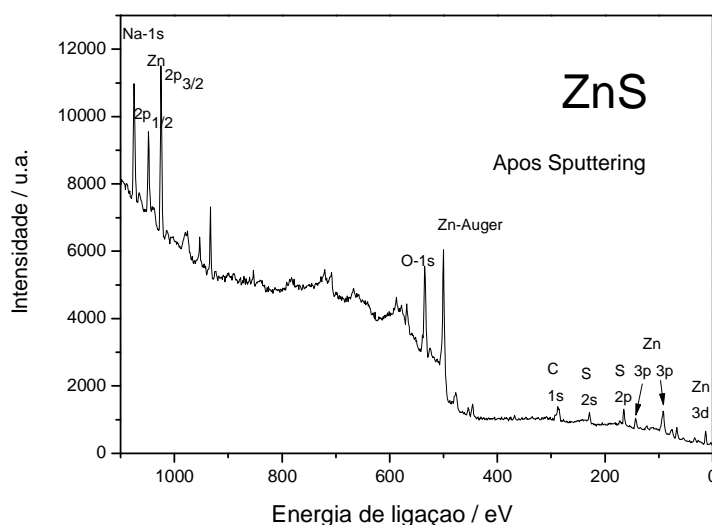


Figura 2.55 – Espectro de XPS do produto de decomposição térmica do complexo $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$, após o “sputtering”.

O espectro obtido com o analisador de elétrons operando no modo de energia de passagem constante com energia de 20 eV, originando uma resolução de 1 eV (1015 a 1055 eV), correspondente a energia de ligação de Zn-2p, Figura 2.56. A energia de ligação de 1022,2 eV correspondente ao Zn-2p_{3/2}, coincide com a energia de ligação do Zn-2p_{3/2} no sulfeto de zinco, ZnS: 1022,0 eV (GAARENSTROOM, 1977), 1021,7 eV (STROHMEIER, 1984) e 1022,0 eV (LANGER, 1970).

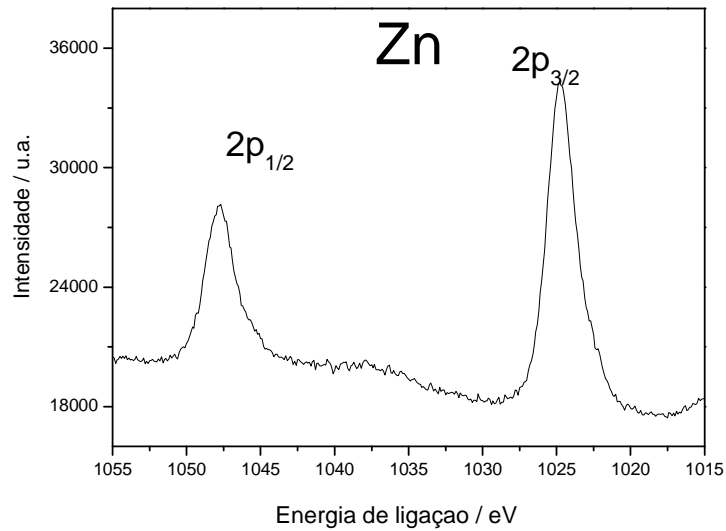


Figura 2.56 – Espectro XPS para Zn-2p com resolução de 1 eV.

2.4.8.3 Espectroscopia de absorção na região de UV-Vis

O espectro de absorção na região UV-Vis do produto da decomposição térmica do $[\text{Zn}\{\text{S}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ apresenta uma banda de absorção relativamente estreita na região do ultravioleta, 225 a 350 nm, Figura 2.57.

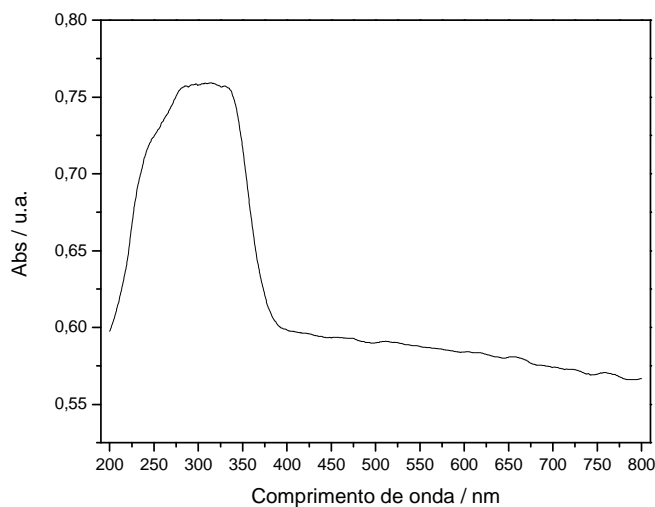


Figura 2.57 – Espectro de absorção do UV-Vis para o produto da decomposição térmica do complexo $[Zn\{S_2N(C_2H_5)_2\}_2]$.

A curva de coordenadas de energia foi obtida pela transformação das coordenadas de absorção e comprimento de onda pertencentes ao espectro de absorção do UV-Vis, através da relação $(h\nu - A)^2 \propto h\nu$, Figura 2.58. Retas tangentes à curva próximas à inclinação foram traçadas e suas funções expressas por $y = 0,16254x - 0,18476$ e $y = 1,09179x - 3,22518$, apresentando o ponto de intercessão em 3,3 eV do eixo x, ao qual atribuiu-se o valor de “band gap” para o material em questão. O valor de “band gap” calculado está muito próximo ao valor encontrado na literatura para o ZnS, que se encontra entre 3,6 e 3,8 eV (LIU, 2006), confirmando mais uma vez que o produto obtido é formado por ZnS, com elevado grau de pureza.

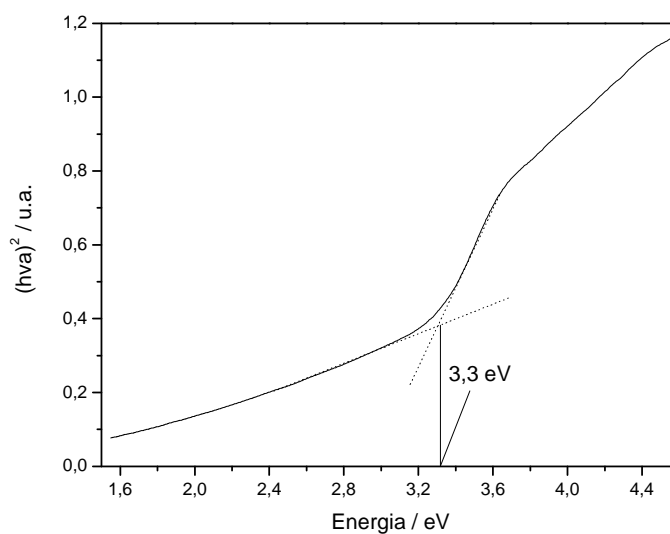


Figura 2.58- Curva para determinação do Band Gap do produto da decomposição térmica do complexo $[Zn\{S_2N(C_2H_5)_2\}_2]$.

2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAUER, G.; NIKOLOV, G. S.; TRENDAFILOVA, N. Molecular structure and vibrational spectra of bis-N,N'-diethyldithiocarbamate compounds with closed-shell metal ions. **Journal of Molecular Structure**. V. 415, n. 1-2, p. 123-134, Aug. 1997.

BERTRAND, P.A. XPS study of chemically etched GaAs and InP. **Journal of Vacuum Science and Technology**. V. 18, p. 28 – 33, Nov. 1980

BONATI, B. Complexes containing metal-tin bonds. **Journal of Organometallic Chemistry**. V. 16, n. 2, p. 332 – 334, Feb. 1969.

CAHEN D., IRELAND P.J., KAZMERSKI L.L., THIEL F.A. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic analysis of surface treatments and electrochemical decomposition of CuInSe₂ photoelectrodes. **Journal of Applied Physics**. V. 57, p. 4761 - 4771, 1985

CARIN R., DEVILLE J.P., WERCKMANN J. An XPS study of GaN thin films on GaAs. **Surface and Interface Analysis**. V. 16, p. 65 - 69, 1990.

CHEN, X. et al. Single-source approach to the synthesis of In₂S₃ and In₂O₃ crystallites and their optical properties. **Chemical Physics Letters**. V. 407, p. 482–486, 2005.

DEBIES T.P., RABALAIS J.W. X-ray photoelectron spectra and electronic structure of Bi₂X₃ (X = O, S, Se, Te). **Chemical Physics**. V. 20, p. 277 - 283, 1977.

DHARMADHIKARI V.S. et al. Characterisation of thin films of bismuth oxide by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**. V. 25, p. 181 - 189, 1982.

DINHA, D. V. et al. Synthesis and field emission properties of triangular-shaped GaN nanowires on Si (100) substrates. **Journal of Crystal Growth**. V. 311, p. 495 – 499, 2009.

GAARENSTROOM S.W., WINOGRAD N. Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides. **Journal of Chemical Physics**. V. 67, p. 3500 - 3506, 1977.

GARJE, S. S., *et al.* Chemistry of arsenic, antimony and bismuth compounds derived from xanthate, dithiocarbamate and phosphorus based ligands. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 236, n. 1-2, p. 35 – 56, 2003.

HEDMAN J., MARTENSSON N. Gallium Nitride Studied by Electron Spectroscopy. **Physica Scripta**. V. 22, p. 176 - 178, 1980.

LANGER D.W., VESELY C.J. Electronic Core Levels of Zinc Chalcogenides. **Physical Review B**. V. 2, p. 4885 - 4892, 1970

LEONITE, L. *et al.* Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films. **Surface Science**. V. 507–510, p. 480–485, June 2002.

LIMA, G. M. Fundamentals in Tin Chemistry. In: Alwyn G. Davies. Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers and Applications. 1stEd. A John Wiley and Sons, Ltd, Publication, 2008. Capítulo 2, p. 283.

LI, HONGYU. Cytotoxicity, qualitative structure–activity relationship (QSAR), and anti-tumor activity of bismuth dithiocarbamate complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**. V. 101, n. 5, p. 809–816, 2007.

LIU, W. Low temperature synthesis of hexagonal phase ZnS nanocrystals by thermolysis of an air-stable single-source molecular precursor in air. **Materials Letters**. V. 60, p. 551–554, 2006.

MCGILP J.F., WEIGHTMAN P., MCGUIRE E.J. The $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ Auger spectra of thallium, lead and bismuth. **Journal Physics C**. V. 10, p. 3445 - 3460, 1977.

MCGUIRE G.E., SCHWEITZER G.KK., CARLSON T.A. Core electron binding energies in some Group IIIA, VB, and VIB compounds. **Inorganic Chemistry**. V. 12, p. 2451 - 2453, 1973.

MENEZES, Daniele Cristiane. **Síntese e caracterização de complexos ditiocarbamatos de Sn(IV), In(III), Ga(III) e metais de transição: Decomposição térmica e perfil farmacológico *in vitro***. 2008. 145 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MORGAN W.E., STEC W.J., VAN WAZER J.R. Inner-orbital binding-energy shifts of antimony and bismuth compounds. **Inorganic Chemistry**. V. 12, p. 953 - 955, 1973.

PORTO, A. O. et al. Organotin sulfides as precursors for nanometric γ -Sn₂S₃ powders: a study by ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy and X-Ray powder diffraction. **Applied Organometallic Chemistry**. V. 18, p. 39 – 42, 2004.

RATHORE, H. S., et al. Fungicidal and bactericidal activity of metal diethyldithiocarbamate fungicides – Synthesis and characterization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V. 94, p. 75 – 81, 2008.

SCHOEN, G. Auger and direct electron spectra in X-ray photoelectron studies of zinc, zinc oxide, gallium and gallium oxide. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**. V. 2, p. 75 - 86, 1973.

SCHUHL Y. et al. Study of mixed-oxide catalysts containing bismuth, vanadium and antimony. Preparation, phase composition, spectroscopic characterization and catalytic oxydation of propene. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I**. V. 79, p. 2055 - 2070, 1983.

SHALVOY R.B., FISHER G.B., STILES P.J. Bond ionicity and structural stability of some average-valence-five materials studied by x-ray photoemission. **Physical Review B**. V. 15, p. 1680 - 1697, 1977.

SOUZA, A. G. et al. Thermochemical parameters of dialkyldithiocarbamate chelates of indium(III). **Thermochimica Acta**. V. 344, p. 29 – 35, 2000.

STROHMEIER B.R., HERCULES D.M. Surface spectroscopic characterization of the interaction between zinc ions and γ -alumina. **Journal of Catalysis**. V. 86, p. 266 - 279, 1984.

WAGNER C.D. Chapter 7. In BRIGGS, D. **Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy**. London; Philadelphia: Heyden, 1977.

KIM, D. H. et al. GaN epitaxial layers grown by the solution-cast seed layer HVPE technique: Effect of reactor heating method on structural and optical quality. **Material Letters**. V. 62, n. 12/13, 1859-1862, Apr. 2008.

3 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A técnica de síntese empregada para a complexação dos metais bismuto, estanho, gálio, índio e zinco a partir do ligante N,N-dietilditiocarbamato mostrou-se eficiente devido a formação de complexos com alto rendimento (todas as sínteses apresentaram rendimento maior que 80% em massa) e alto grau de pureza, comprovada pelas estreitas faixas de temperatura de fusão. Os complexos formados possuem elevada solubilidade frente ao diclorometano e clorofórmio, e completamente insolúveis em solventes polares como a água e o etanol, comprovando o caráter apolar destes compostos.

O ligante N,N-dietilditiocarbamato é um bom agente complexante e sua presença nos complexos é comprovada pelas técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C e absorção na região do infravermelho. Através do estudo dos resultados obtidos por estas técnicas juntamente com os dados da literatura, foram propostas as formas estruturais dos complexos sintetizados em que os centros metálicos estão coordenados de forma bidentada pelos ligantes que os compõem.

Os resultados teóricos para obtenção dos sulfetos metálicos estão coerentes com os resultados obtidos através das análises termogravimétricas, em que a maior perda em massa (> 90%) é observada para o complexo N,N-dietilditiocarbamato de trifenilestanho (IV), devido à presença dos grupos fenilas, e a menor (~ 60%) para o complexo tris (N,N-dietilditiocarbamato) de bismuto (III), devido a elevada massa atômica deste metal. Os demais complexos sofrem perdas de aproximadamente 80% do valor total em massa. As temperaturas para a realização das decomposições térmicas foram estabelecidas a partir das temperaturas em que houve relativa estabilidade em massa após a perda mais acentuada. Estas estão compreendidas entre 350 a 500°C.

As análises de difração de raios-X e espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X (XPS) confirmaram a formação dos sulfetos de bismuto, estanho, gálio, índio e zinco. Em todos metais, exceto zinco, foram identificados traços de óxidos destes metais, cuja formação é atribuída à uma possível umidade no gás nitrogênio utilizado na decomposição.

O sulfeto de bismuto formado, Bi_2S_3 , corresponde à fase sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial Pbnm e o óxido, Bi_2O_3 , apresenta sistema cristalino monoclinico e grupo espacial P21/c. O “band gap” obtido para este material, 3,1 eV, é mais próximo do valor tabelado do Bi_2O_3 (2,85 eV) indicando que a maior parte deste produto deve ser formado de óxido ao invés de sulfeto.

O complexo N,N-dietilditiocarbamato de trifenilestanho (IV) formou uma mistura de sulfetos, SnS e S_2S_3 , que foi confirmada pela espectroscopia de Mössbauer que apresentou

60% de sua área correspondente ao estanho com estado de oxidação IV, e 40% com estado de oxidação II. Ambos os sulfetos formados apresentam sistema cristalino ortorrômbico, sendo que o SnS possui grupo espacial Pbnm (correspondente à Herzenbergita) e o Sn_2S_3 , grupo espacial Pmnb.

O complexo tris (N,N-dietilditiocarbamato) de gálio (III) formou uma mistura de nitreto de gálio com traços de sulfeto de gálio e óxido de gálio. O nitreto de gálio, GaN, apresenta sistema cristalino hexagonal e grupo espacial P63mc.

A decomposição térmica do complexo tris (N,N-dietilditiocarbamato) de índio (III) formou sulfeto de índio, In_2S_3 de sistema cristalino tetragonal e grupo espacial 141/amd, e óxido de índio, In_2O_3 de sistema cristalino cúbica e grupo espacial Ia-3.

O complexo bis (N,N-dietilditiocarbamato) de zinco gerou sulfeto de zinco, ZnS com sistema cristalino hexagonal e com grupo espacial P63mc. A presença de oxigênio só foi identificada pelo XPS devido à adsorção de gás oxigênio na superfície da amostra.

A técnica de absorção na região do UV-Vis para sólidos é relativamente nova e foi utilizada para a determinação do valor de “band gap” para os produtos de pirólise obtidos, apresentando excelentes resultados para os produtos de decomposição térmica dos complexos que envolviam os metais gálio, índio e zinco, com valores próximos aos da literatura (3,1, 2,2 e 3,3 eV, respectivamente). Entretanto, os resultados encontrados para os produtos envolvendo os metais bismuto e estanho, estiveram um pouco fora dos valores esperados devido à formação de misturas em que seus componentes apresentaram-se em elevadas proporções.

O estudo da obtenção de sulfetos metálicos realizado contribuiu de forma significativa para um dos ramos da ‘Ciência de Materiais’, que consiste na busca do desenvolvimento de novas rotas de produção de materiais de interesse tecnológico, os semicondutores. Parte deste sucesso é atribuída aos precursores que apresentam, dentro de suas várias características, uma fácil manipulação e grande estabilidade química. A estratégia de decomposição térmica também é de fundamental importância devido às condições de trabalho serem amenas, com temperaturas relativamente baixas e curto tempo no processo.

A formação de óxidos metálicos neste processo ocorreu, possivelmente, devido à presença de traços de água no gás nitrogênio que foi utilizado para a realização da decomposição térmica dos complexos além da oxidação dos produtos pelo ar atmosférico. Estes óxidos são tidos como impurezas e um problema a ser resolvido. Para tanto, sugere-se a utilização do gás nitrogênio ultra puro. Outra tentativa para minimizar a formação destes óxidos consiste em realizar uma purga do sistema tubular de forno usado, já com a amostra dentro, com o gás de decomposição antes de inicializar o aquecimento, a fim de eliminar traços de oxigênio remanescentes.

4 ANEXO

Artigo submetido:

Preparation of phase-pure SnS particles employing dithiocarbamate organotin(IV) complexes as single source precursors in thermal decomposition experiments

D. C. Menezes¹, G. M. de Lima¹, F. A. Carvalho¹, M. G. Coelho¹, A. O. Porto¹, R. Augusti¹, and J. D. Ardisson²

1 Laboratório de Química de Coordenação e Organometálica do Estanho, Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte-MG 31270-901, Brazil,

2 Centro de Desenvolvimento em Tecnologia Nuclear, CDTN, Belo Horizonte-MG 31270-901, Brazil

¹ Corresponding author: gmlima@ufmg.br (Geraldo M. de Lima)

Tel.: +55 31 3499 5744; fax: +55 31 3499 5720.