

# EXPERIMENTOS TDPAC CON FLUORURO DE HAFNIO EN COMPUESTOS ORGÁNICOS

## TDPAC EXPERIMENTS WITH HAFNIUM FLUORIDE IN ORGANIC COMPOUNDS

**C.Y. Chain<sup>1</sup> y A.F. Pasquevich<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Física, IFLP, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentina

<sup>2</sup>Comisión de Investigaciones Científicas- Provincia de Buenos Aires (CICPBA), Argentina

*e-mail: yamil@fisica.unlp.edu.ar*

Recibido 10/12/2011; aprobado 20/05/2012

Agentes quelantes poliaminocarboxilados, como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), forman complejos estables con muchos cationes de metales pesados y son de amplio uso en el campo industrial y biomédico. En este trabajo la espectroscopía TDPAC ha sido utilizada para investigar la formación de compuestos de hafnio a partir de  $^{181}\text{Hf-HfF}_4$  y ácidos poliaminocarboxílicos. En todos los casos la mezcla de los reactivos conduce a la precipitación de sólidos que fueron medidos húmedos a temperatura ambiente. Se observaron distintos comportamientos dependiendo del cociente átomos de fluor/átomos de sodio presente en la muestra. Se verificó la aparición de  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$  para cocientes F/Na de aproximadamente 1,5 y de  $\text{Na}_5\text{Hf}_2\text{F}_{13}$  para cocientes entre 3 y 4. No se observó evidencia de la complejación de hafnio por los ácidos poliaminocarboxílicos.

Palabras Claves: reacciones químicas, complejos de hafnio, tridecafluorodihafnato de sodio, heptafluorohafnato de sodio

Polyamino carboxylate chelating agents, like ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), form stable complexes with many heavy metals ions and are of spread use in the industrial and biomedical field. In this paper TDPAC spectroscopy has been used to investigate the formation of hafnium compounds prepared from  $^{181}\text{Hf-HfF}_4$  and polyaminocarboxylic acids. In all cases the mixing of the reagents leads to the precipitation of solids that were measured at room temperature. Different behaviors were observed depending on the ratio fluorine/sodium atoms present in the sample. The apparition of  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$  was verified when the ratio F/Na was approximately 1.5 and  $\text{Na}_5\text{Hf}_2\text{F}_{13}$  appeared when this ratio was between 3 and 4. No evidence of hafnium complexation by the polyaminocarboxylic acids was observed.

Key Words: chemical reactions, hafnium complexes, sodium tridecafluorodihafnate, sodium heptafluorohafnate

### I. INTRODUCCIÓN

Los agentes quelantes poliaminocarboxilados, como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), forman complejos estables con cationes de metales pesados sobresaliendo en los campos industrial y biomédico como agentes secuestrantes de cationes. La elucidación de la estructura y comportamiento dinámico de los sistemas metal-EDTA y metal-DTPA resulta así de gran interés.

La medida de las interacciones hiperfinas de los momentos nucleares con los campos extranucleares da información de los gradientes de campo eléctrico (EFG) en los sitios atómicos. De esta forma es posible establecer la configuración atómica alrededor de núcleos especiales (átomos sonda). Este hecho hace a las técnicas hiperfinas, en particular la espectroscopía de Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo (TDPAC), útiles para realizar investigaciones locales de los entornos atómicos de las sondas en escala nanométrica.

La posibilidad de preparar y estudiar complejos de metales con moléculas orgánicas de bajo peso molecular usando esta técnica ha atraído la atención de la

comunidad TDPAC interdisciplinaria desde hace varios años <sup>(1-5)</sup>. Sin embargo, la formación simultánea de productos inorgánicos en la muestra no ha sido tenida en cuenta, conduciendo en muchos casos a interpretaciones erróneas de los resultados obtenidos.

Se han reportado estudios TDPAC en ácidos poliaminocarboxílicos usando  $^{181}\text{Hf}(\beta^-)^{181}\text{Ta}$  como átomo sonda <sup>(2,4,5)</sup>. Sin embargo, es difícil asegurar el éxito de los procedimientos de dopaje en estos casos. La motivación del presente trabajo fue investigar dichos procedimientos para diferentes concentraciones de reactivos comparando en cada caso con los resultados de métodos equivalentes involucrando sólo iones inorgánicos (muestras control). En este trabajo se reportan resultados usando  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  (o  $\text{Na}_2\text{DTPA}$ ) y soluciones de  $^{181}\text{Hf-HfF}_4$ . Con el objetivo de establecer la naturaleza química de los productos de reacción, se realizaron estudios complementarios de difracción de rayos X.

### II. MATERIALES Y MÉTODOS

El  $^{181}\text{Hf}$  necesario para la preparación de las muestras para TDPAC se obtuvo a partir de la

activación del  $^{180}\text{Hf}$  presente en hafnio metálico natural, por captura de neutrones térmicos en el reactor RA3 de CNEA (Comisión Nacional de Energía Atómica-Argentina). Luego, el hafnio metálico radiactivo fue disuelto en soluciones de HF de diferentes concentraciones. Las muestras fueron preparadas mezclando cantidades adecuadas de 0.15 M  $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ó 0.10 M  $\text{Na}_2\text{DTPA}$ ) con  $^{181}\text{Hf}\text{-HfF}_4$  en HF 4% (bajo fluoruro) o  $^{181}\text{Hf}\text{-HfF}_4$  en HF 40% (alto fluoruro). En las muestras control las soluciones de las sales sódicas de los ácidos poliaminocarboxílicos fueron reemplazadas por NaOH 0,30 M. En la Tabla 1 se presentan, para cada muestra, los reactivos utilizados en su preparación y la relación de átomos de flúor a átomos de sodio obtenida en cada caso. Para todas las muestras el volumen final fue de 60-70  $\mu\text{l}$  y se verificó la aparición de un pequeño precipitado que contenía toda la radioactividad. Estos pellets, junto con la solución sobrenadante, fueron colocados en el espectrómetro TDPAC.

Los espectros PAC fueron tomados a temperatura ambiente usando un arreglo estándar de cuatro detectores de  $\text{BaF}_2$  dispuestos en una geometría plana de  $90^\circ\text{-}180^\circ$ , generando simultáneamente ocho espectros de coincidencia. La resolución temporal del sistema de detección fue de 700 ps.

Con el objetivo de elucidar la naturaleza química de los productos de reacción, se prepararon controles bajo y alto fluoruro no radiactivos (equivalentes a los de la Tabla 1) para realizar medidas complementarias de difracción de rayos X.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los espectros PAC y sus transformadas de Fourier para las muestras que contienen baja concentración de fluoruro. Los espectros fueron ajustados asumiendo la existencia de dos interacciones cuadrupolares principales ( $\omega_Q=73(1)$  Mrad/s,  $\eta=0.84(1)$ ) y  $\omega_Q=52(1)$  Mrad/s,  $\eta=0.95(5)$ ) con diferentes amplitudes en cada caso, y menos distribuidas en el control que en las muestras que incluían los compuestos orgánicos. Estas distribuciones podrían estar asociadas a la formación de cristales más pequeños debido a la coprecipitación de los ácidos poliaminocarboxílicos. Una tercera componente minoritaria ( $\omega_Q=86(1)$  Mrad/s,  $\eta=0.80(1)$ ) apareció en todos los espectros. El difractograma obtenido para el control bajo fluoruro (mostrado en Fig.2a) contiene principalmente los picos de difracción del  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$  y una fracción minoritaria de  $\text{Na}_2\text{HfF}_6$ .

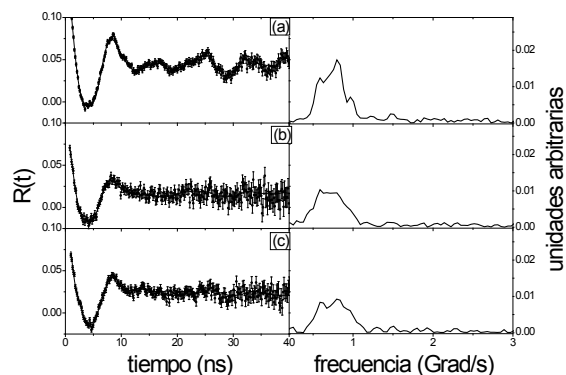


Figura 1: Espectros PAC y sus transformadas de Fourier correspondientes a las muestras conteniendo baja concentración de fluoruro (a) control, (b) HfEDTA y (c) HfDTPA

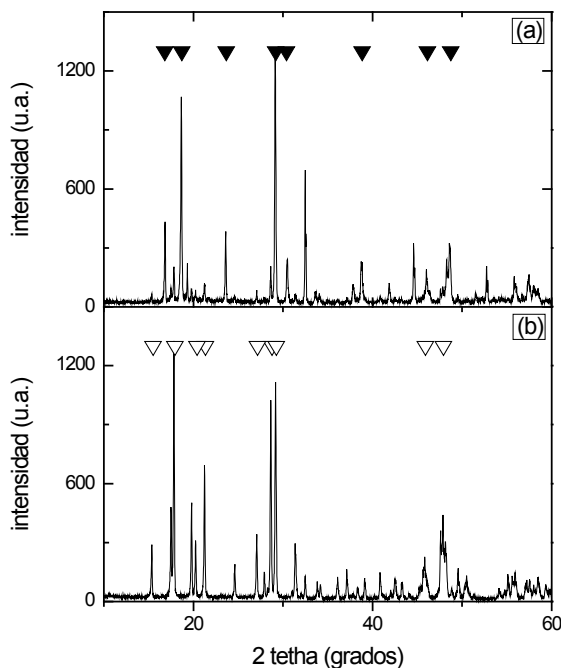


Figura 2: Difractogramas de las muestras control preparadas con baja (a) y alta concentración de fluoruro (b). Las líneas de difracción principales de  $\text{Na}_3\text{HfF}_7$  y  $\text{Na}_5\text{HfF}_{13}$  se indican con triángulos negros y blancos respectivamente

En la Fig. 3 se muestran los resultados TDPAC para las muestras conteniendo alta concentración de iones fluoruro. En todos los casos aparece una interacción bien definida ( $\omega_Q=94(0)$  Mrad/s,  $\eta=0.38(0)$ ). El procedimiento de ajuste se realizó utilizando parámetros  $\text{Sk}_n$  libres para tener en cuenta la existencia de posibles orientaciones preferenciales. El difractograma de este control corresponde esencialmente a tridecafluorodihafnato de sodio ( $\text{Na}_5\text{Hf}_2\text{F}_{13}$ ).

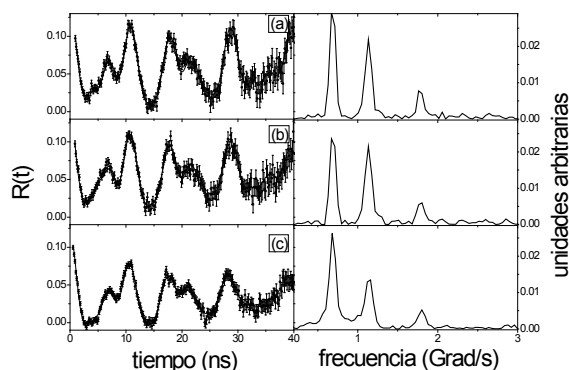


Figura 3: Espectros PAC y sus transformadas de Fourier para muestras conteniendo alta concentración de fluoruro: (a) control, (b) HfEDTA y (c) HfDTPA

Cabe destacar que los espectros resultantes son independientes del pH de las muestras ya que los parámetros hiperfinos obtenidos para muestras control preparadas a partir de NaF 0,30 M (pH final 2-3) fueron virtualmente idénticos a los de las muestras control presentadas en este trabajo (pH final 6-7). Asimismo, es remarcable que los resultados experimentales obtenidos a partir de muestras secadas al aire son casi idénticos a los obtenidos a partir de muestras conteniendo los sólidos y el sobrenadante (resultados no mostrados).

#### IV. CONCLUSIONES

Las frecuencias cuadrupolares encontradas en las muestras conteniendo los ácidos poliaminocarboxílicos son virtualmente idénticas a aquellas que caracterizan a las muestras que incluyen sólo los componentes inorgánicos. Se concluye entonces que el procedimiento realizado no conduce en ningún caso al dopaje de los compuestos orgánicos. En particular, el mezclado de las sales de sodio de los ácidos poliaminocarboxílicos y  $\text{HfF}_4$  da lugar a la formación de fluoruros de diferente estequiometría dependiendo del cociente de átomos de flúor a átomos de sodio presente en el tubo de reacción:

$\text{Na}_3\text{HfF}_7$  o  $\text{Na}_5\text{Hf}_2\text{F}_{13}$  para cocientes de alrededor de 1,5 y 3,5 respectivamente.

A pesar de que los resultados TDPAC aquí presentados muestran, indudablemente, que el procedimiento químico realizado no conduce en ningún caso a la complejación de hafnio por los ácidos poliaminocarboxílicos, se están realizando caracterizaciones adicionales por DRX de las mezclas de fluoruro de hafnio con  $\text{Na}_2\text{DTPA}/\text{Na}_2\text{EDTA}$ .

Investigaciones de procedimientos adecuados para introducir el hafnio en las moléculas de interés, utilizando otros compuestos químicos como portadores de hafnio, están en progreso. En particular, nuevos experimentos se llevarán a cabo usando cloruro de hafnio y sales orgánicas de potasio (ambos reactivos se han utilizado en la preparación exitosa de complejos de hafnio con estructura cristalina definida<sup>(4,6)</sup>).

#### Agradecimientos

Uno de nosotros, C.Y.Ch., agradece el apoyo financiero de la Universidad Nacional de La Plata.

#### Referencias

- 1- Sundberg, M.W., Meares, C.F., Goodwin, D.A. and Diamanti, C.I. *J. Med. Chem.*, **17**, 1304-1307 (1974).
- 2- Das, S.K., Tomar, B.S. and Prakash, S., *Polyhedron* **9**, 2705-2708 (1990).
- 3- Shpinkova, L.G., Kulakov, V.N., Sorokin, A.A., Rysany, G.K., Komissarova, B.A. and Nikitin, S.M., *Z. Naturforsch.* **53a**, 630-635 (1998).
- 4- Das, S.K. and Saha, S.K., *Radiochim. Acta* **91**, 769-772 (2003).
- 5- Amaral, A.A., dos S. Silva, A., Carbonari, A., Lapolli, A.L., Paper presentado en 2009 International Nuclear Atomic Conference, Rio de Janeiro, Brasil, September 27 to October 2 (2009).
- 6- Davidovich, R.L., Logvinova, V.B., Teplukhina, L.V., *Koordinatsion-naya Khimiya*, **18(6)**, 580-584 (1992).

TABLA 1: DETALLE DE LAS MUESTRAS TDPAC INDICANDO CON CRUCES LOS REACTIVOS UTILIZADOS EN SU PREPARACIÓN. EN LA ÚLTIMA COLUMNA SE MUESTRA LA RELACIÓN ENTRE LOS ÁTOMOS DE FLÚOR Y LOS ÁTOMOS DE SODIO A LA QUE SE ARRIBA EN CADA CASO.

	0.15 M $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.10 M $\text{Na}_2\text{DTPA}$	0.30 M NaOH	$^{181}\text{Hf}-\text{HfF}_4$ en HF 4%	$^{181}\text{Hf}-\text{HfF}_4$ en HF 40%	Cociente átomos de flúor/ átomos de sodio
Control bajo fluoruro			X	X		1.4
HfEDTA bajo fluoruro	X			X		1.4
HfDTPA bajo fluoruro		X		X		1.2
Control alto fluoruro			X		X	4
HfEDTA alto fluoruro	X				X	3.9
HfDTPA alto fluoruro		X			X	3