

# **Relatório de Actividades**

**José Manuel da Cunha Oliveira Figueira Carretas**

Triénio

Junho 2011 – Junho 2014

Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares

Instituto Superior Técnico

## **Relatório de Actividades**

- Triénio: Junho 2011 - Junho 2014

## **Enquadramento no Instituto Superior Técnico**

- José Manuel da Cunha Oliveira Figueira Carretas
- Categoria: Investigador Auxiliar (no extinto Instituto Tecnológico e Nuclear desde 26 de Junho de 2002)
- Número mecanográfico: 5369
- Pertencente ao recentemente criado Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares e proveniente da extinta Unidade de Ciências Químicas e Radiofarmacêuticas.
- Membro do actual grupo de Química dos Elementos *f*, anteriormente designado como grupo de Química Inorgânica e Organometálica.
- Trabalha na área da síntese, caracterização e reactividade de organocompostos de lantanídeos e actínídeos e em espectrometria de massa por trapa de iões quadrupolar e ionização por electronebulização (ESI/QITMS).



(José Manuel Carretas)

Sacavém, 23 de Maio de 2014

## 1 Principais Actividades Científicas

### 1.1 Síntese, caracterização e reactividade de complexos de elementos f suportados por ligandos doadores multidentados (O, N)

Nas ciências nucleares existe um interesse renovado na química de coordenação de lantanídeos (Ln) e actinídeos (An), em particular relacionado com a questão das separações lantanídeo/actinídeo no âmbito de ciclos avançados do combustível nuclear. Têm sido estudados ligandos muito variados, alguns dos quais têm mostrado propriedades promissoras para as separações Ln/An, e estes são na sua grande maioria baseados em doadores “soft”, de azoto ou enxofre, que mostram selectividade para Am(III) e Cm(III) relativamente a iões Ln(III) com raios iónicos semelhantes.

Durante este triénio foram completados os estudos respeitantes à química de elementos f com ligandos doadores multidentados (oxigénio, azoto) no âmbito do projecto PTDC/QUI/66187/2006. Este trabalho foi realizado em colaboração com o grupo da Prof<sup>a</sup> Ana M. Martins do Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico, nomeadamente no que diz respeito a estudos comparativos com elementos de transição d. Assim, foi concluído o estudo sistemático envolvendo o ligando bis(amina-fenolato),  $[\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}\{\text{CH}_2-(2\text{-O-3,5-But}_2\text{-C}_6\text{H}_2)_2\}] = (\text{}^{\text{tBu}}_2\text{O}_2\text{NN}')$ , e diversos catiões metálicos com diferentes raios iónicos. O estudo envolvendo titânio e ítrio já tinha sido anteriormente publicado, enquanto o estudo referente ao samário foi finalizado durante este triénio. O crescente interesse em complexos de lantanídeos e dos grupos 3 e 4 do tipo bis(amina-fenolato) está ainda associado à sua capacidade em catalisar reacções de polimerização de 1-hexeno, 4-metilpenteno, vinilciclohexano, L-lacteto,  $\epsilon$ -caprolactona, etc.

Assim, foram preparados e caracterizados estruturalmente complexos de samário suportados pelo referido ligando bis(amina-fenolato). O complexo  $[\text{Sm}(\text{}^{\text{tBu}}_2\text{O}_2\text{NN}')_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (1) foi obtido a partir da reacção de  $\text{SmCl}_3$  com  $\text{K}_2(\text{}^{\text{tBu}}_2\text{O}_2\text{NN}')$  em THF, DME ou piridina. A reacção de 1 com  $\text{LiNEt}_2$  deu origem após redistribuição de ligandos a um complexo bimetálico de Sm e Li,  $[\text{Sm}(\text{}^{\text{tBu}}_2\text{O}_2\text{NN}')_2\text{Li}]$ , em vez do esperado derivado dietilamido. Por sua vez, a reacção de  $\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3$  com  $\text{H}_2\text{}^{\text{tBu}}_2\text{O}_2\text{NN}'$  conduziu ao complexo protonado  $[\text{Sm}(\text{}^{\text{tBu}}_2\text{O}_2\text{NN}')(\text{}^{\text{tBu}}_2\text{O}_2\text{N}(\text{H})\text{N}')]_2$ , o qual também evidencia a existência da razão 2ligando:1Sm.

No entanto, a reacção de 1 com  $\text{Li}[2\text{-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)C}_6\text{H}_4]$  prosseguiu através de uma reacção de metátese para originar  $[\text{Sm}(\text{}^{\text{tBu}}\text{O}_2\text{NN}')(\text{k}^2\text{-}\{2\text{-(CH}_2\text{NMe}_2\text{)C}_6\text{H}_4\})]$ .

Para além do estudo envolvendo o ligando bis(amina-fenolato), foi também concluído o estudo das reacções de elementos f, nomeadamente tório e urânio, com ligandos do tipo pirazolilalcano. Estes ligandos são os análogos neutros de ligandos aniónicos do tipo trispirazolilborato (Tp), os quais têm sido usados com grande sucesso no nosso grupo na síntese de complexos de elementos f. Os ligandos utilizados foram o tris(3,5-dimetilpirazolil)metano (Tpm\*),  $\text{HC}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_3$ , e o bis(3,5-dimetilpirazolil)etano (Bpm\*),  $\text{H}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2$ .

As reacções em THF de  $\text{UI}_3(\text{THF})_4$ ,  $\text{UCl}_4$  e  $\text{ThCl}_4$  com o ligando neutro Tpm\* conduziram respectivamente à síntese dos complexos  $\text{UI}_3\text{Tpm}^*(\text{THF})$ ,  $\text{UCl}_4\text{Tpm}^*$  e  $\text{ThCl}_4\text{Tpm}^*$ . Os complexos de urânio foram sintetizados em dois estados de oxidação (III e IV) enquanto o complexo de tório é tetravalente. Os espectros de RMN destes complexos revelaram estruturas simétricas com grupos pirazolilo equivalentes e estes resultados foram corroborados pelos estudos de difracção de raios-X. Em todos os complexos os centros metálicos são heptacoordenados com uma geometria octaédrica distorcida de face coroada. As geometrias de coordenação são próximas da simetria  $C_{3v}$ . Foram estudadas também as reacções destes complexos com reagentes do tipo  $\text{AgBPh}_4$ .

Por sua vez, o estudo envolvendo as reacções em diferentes estequiometrias e em vários solventes de  $\text{UI}_3(\text{THF})_4$ ,  $\text{UCl}_4$  e  $\text{ThCl}_4$  com o ligando Bpm\* não conduziu a complexos do tipo bis(pirazolil)metano. No entanto, a reacção em THF entre  $\text{UCl}_4$  e Bpm\* deu origem ao complexo  $[\text{H}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)]_2[\text{UCl}_6]$ , cuja estrutura cristalina foi aceite para publicação.

Ligandos do tipo 1,4,7-Triazaciclononano (TACN) também têm sido usados com sucesso em reacções com diversos metais, tendo-se obtido quer derivados neutros quer aniónicos do TACN. Este macrociclo pode ser derivatizado nos seus átomos de azoto com o objectivo de explorar outras potencialidades, nomeadamente a funcionalidade arilóxido. Anteriormente apenas eram conhecidos alguns complexos monoaniónicos do tipo TACN com a função arilóxido, mas nenhum envolvendo metais de terras raras. Contudo, a utilização do ligando  ${}^i\text{Pr}_2\text{-TACN-CH}_2\text{C}_6\text{H}_2{}^t\text{Bu}_2\text{OH}$  permitiu a síntese dos complexos  $[{}^i\text{Pr}_2\text{-TACN-CH}_2\text{C}_6\text{H}_2{}^t\text{Bu}_2\text{O}]\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Y, Sm}$ ) após reacção em DME com os cloretos adequados. A determinação das estruturas de difracção de raios-X permitiu concluir que estes são isomorfos e que cada centro metálico está hexacoordenado pelo oxigénio do arilóxido, por 3 átomos de azoto do ligando TACN e por 2

átomos de cloro. A reacção de metátese dos referidos complexos com  $\text{LiCH}_2\text{PhNMe}_2$  deu origem aos correspondentes derivados alquilo. Este trabalho foi também aceite para publicação.

A síntese de todos os complexos referidos foi efectuada usando técnicas de manuseamento para compostos sensíveis à humidade e oxigénio (nomeadamente caixas de luvas de atmosfera inerte e técnicas de Schlenck). Os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de infravermelhos, ressonância magnética nuclear, espectrometria de massa e análise de difracção de raios-X.

Foi também fornecida colaboração na caracterização de complexos de tório e urânio com ligandos bis(amina-fenolato) sintetizados pela Doutora Leonor Maria, também pertencente ao grupo de Química dos Elementos *f*. Foram estudadas as reacções dos halogenetos de tório e urânio,  $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{UCl}_4$  e  $\text{UI}_3(\text{THF})_4$ , com o ligando dianiónico, doador de oxigénio e potencialmente tetradentado,  $\text{salan}^t\text{-Bu}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Bu}^t_2\text{OCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_2\text{Bu}^t_2\text{O})^{2-}$ . A caracterização dos complexos foi completada por espectrometria de massa de trapa de iões quadrupolar e ionização por electronebulização (ESI-QITMS) em modo de iões positivos e negativos. Os resultados corroboraram a informação obtida por outras técnicas nomeadamente RMN e difracção de raios-X.

## **1.2 Estudos por espectrometria de massa de trapa de iões quadrupolar e ionização por electronebulização**

Desde há alguns anos que o nosso grupo tem estado envolvido no estudo da química em fase gasosa dos elementos *f*, incluindo de alguns dos actínídeos mais radioactivos. Na fase gasosa, as propriedades físicas e químicas de espécies elementares de lantanídeos e actínídeos podem ser estudadas mais facilmente dada a ausência de perturbações externas como redes ou solventes, em contraste com estudos em fase condensada. O trabalho experimental tem sido baseado na utilização de técnicas avançadas de espectrometria de massa, designadamente ressonância ciclométrica de iões com transformada de Fourier (FTICR) e de trapa de iões quadrupolar e ionização por electronebulização. Os estudos têm sido focados na procura de novas espécies e reacções envolvendo lantanídeos e actínídeos, na obtenção de dados termoquímicos de fase gasosa relevantes e no exame da periodicidade ao longo das séries dos lantanídeos e dos actínídeos. Apesar da espectrometria de massa de FTICR ter provado ser uma ferramenta

adequada para a realização destes estudos, a espectrometria de massa de ESI-QIT possui outras capacidades experimentais permitindo gerar espécies em solução e assim, fazer a ligação entre estudos em solução e em fase gasosa.

Assim, foi desenvolvido e publicado recentemente um método para avaliar na fase gasosa as densidades de carga relativa de cátions metálicos em clusters bimetálicos, com base em experiências de dissociação induzida por colisões (CID). Estudos de ESI-QIT/MS, em modo de íons negativos e em etanol, de soluções de nitratos de metais alcalinos divalentes ( $M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ), nitratos de lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm, Lu}$ ) e nitratos de urânio deram origem a espécies do tipo  $[\text{M}_n(\text{NO}_3)_{2n+1}]^-$ ,  $[\text{Ln}_n(\text{NO}_3)_{3n+1}]^-$  e  $[(\text{UO}_2)_n(\text{NO}_3)_{2n+1}]^-$ , em que  $n = 1, 2, \dots$ . Com soluções de 2 metais em quantidades equimolares foi observada a formação das espécies mistas  $[\text{MM}'(\text{NO}_3)_5]^-$ ,  $[\text{MLn}(\text{NO}_3)_6]^-$ ,  $[\text{M}(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_5]^-$  e  $[\text{Ln}(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_6]^-$ . Clusters análogos foram também obtidos quando foram usadas soluções de cloretos.

Experiências de CID de espécies com a mesma carga formal, como  $[\text{MM}'(\text{NO}_3)_5]^-$ , mostraram uma preferencial formação de  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2]^-$  no caso dos cátions metálicos com a maior densidade de carga. Por sua vez, a CID de  $[\text{MLn}(\text{NO}_3)_6]^-$  revelou apenas a formação de  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4]^-$ , considerando a maior carga formal de  $\text{Ln}^{3+}$  em comparação com  $\text{M}^{2+}$ . Esta consistente discriminação possibilita avaliar a carga efectiva do urânio no urânio. Deste modo, a CID de  $[\text{M}(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_5]^-$  originou exclusivamente  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ , indicando que na fase gasosa  $\text{UO}_2^{2+}$  exibe semelhanças com os íons de  $\text{Ln}^{3+}$ . Por fim, a dissociação de  $[\text{Ln}(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_6]^-$ , com  $\text{Ln} = \text{La, Ce}$ , resultou na formação preferencial de  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  em comparação com  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4]^-$ , enquanto com os restantes lantanídeos a distribuição entre  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4]^-$  e  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  é semelhante. Cálculos teóricos energéticos indicaram que a dissociação ocorre segundo um processo de energia mínima e validaram as observações feitas por CID.

Experiências de CID foram também realizadas em clusters de cloretos do tipo  $[\text{MLnCl}_6]^-$ ,  $[\text{LnLn}'\text{Cl}_7]^-$ ,  $[\text{M}(\text{UO}_2)\text{Cl}_5]^-$  e  $[\text{Ln}(\text{UO}_2)\text{Cl}_6]^-$ . Os resultados mostraram que a predominância de  $\text{LuCl}_4^-$  em relação a  $\text{LaLuCl}_7^-$  é substancialmente maior que a observada anteriormente de  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_4^-$  em relação a  $\text{LaLu}(\text{NO}_3)_7^-$ , revelando uma grande influência da natureza do anião. Outra diferença significativa dos clusters com nitratos consiste na grande predominância de  $\text{LnCl}_4^-$  em relação a todos os clusters do tipo  $\text{Ln}(\text{UO}_2)\text{Cl}_6^-$ . Estes resultados sugerem que o ligando cloreto em comparação com o nitrato, tem potencial para estabelecer ligações covalentes, ligando-se mais fortemente a íons de lantanídeos do que ao urânio. Os resultados de CID para os

cloretos estão de acordo com os cálculos teóricos energéticos dos fragmentos e reforçam a conclusão avançada anteriormente com os nitratos: na fase gasosa a densidade de carga efectiva do urânio no uranilo é maior que a dos metais alcalinos e comparável com os lantanídeos trivalentes; isto está de acordo com resultados conhecidos anteriormente para o uranilo, em que foi obtida uma carga efectiva de +3,2.

No âmbito do projecto ACSEPT N° 211267 foram efectuados estudos por espectrometria de massa da coordenação de lantanídeos e actinídeos por ligandos doadores de azoto e oxigénio com interesse em separações Ln/An na área do tratamento de resíduos radioactivos. Pretendeu-se numa primeira fase averiguar a existência de semelhanças/diferenças tanto na fase gasosa como em solução que conduzissem a indicações de quais os factores determinantes na selectividade de alguns ligandos em relação à separação Ln(III)/An(III). As experiências com amerício foram efectuadas no CEA- Marcoule em França, em colaboração com a Doutora Laurence Berthon.

As experiências envolveram estudos de complexação/associação na fase gasosa de iões do tipo  $\text{MX}_2^+$  (X = cloreto, nitrato; M = Ln, An) com ligandos modelo (L = piridina, piridazina, imidazolo, pirazolo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, bipyridina, fenantrolina, piridilpirazolo). Experiências competitivas de CID realizadas em iões  $[\text{MX}_2(\text{L1})(\text{L2})]^+$  revelaram que as afinidades relativas dos ligandos na fase gasosa estão relacionadas com as suas basicidades na fase gasosa, com excepção da piridazina para a qual parece prevalecer um modo de coordenação  $\eta^2$ , conduzindo a uma ligação mais forte. A comparação das intensidades relativas dos iões  $[\text{MX}_2(\text{L1})_2]^+$  e  $[\text{MX}_2(\text{L2})_2]^+$  nos espectros de massa indicaram que as diferentes afinidades relativas de L podem resultar de uma combinação entre as propriedades em solução e na fase gasosa dos ligandos L. As intensidades relativas de  $[\text{LnX}_2\text{L}_n]^+$  e  $[\text{AnX}_2\text{L}_n]^+$  nos espectros de massa apontam para uma maior afinidade de L para os iões An.

Ainda no âmbito do referido projecto ACSEPT foi estudada em solução por ESI-QITMS a coordenação de um novo ligando (sintetizado no nosso grupo), tetradentado, L = bis([3-(2-piridil)pirazolil]metano (bppm) para iões Ln(III) (Ln = La, Ce, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm, Lu) e Am(III). Experiências com soluções em etanol dos nitratos metálicos e do ligando em diferentes estequiometrias M:L mostraram que a formação de adutos  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{L}]^+$  é preferencial, apesar de espécies do tipo  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]^+$  também poderem ser observadas. Experiências de CID de ambas as espécies indicaram que o segundo ligando não está coordenado de um modo tetradentado, dado que  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]^+$  originou  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2\text{L}]^+$ , enquanto que para  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{L}]^+$  observou-se a

fragmentação do nitrato  $[\text{MO}(\text{NO}_3)\text{L}]^+$  para  $\text{M} = \text{Ce}, \text{Am}$  e de  $[\text{M}(\text{OH})(\text{NO}_3)\text{L}]^+$  para os restantes lantanídeos. No caso do amerício a fragmentação de  $[\text{M}(\text{NO}_3)_2\text{L}]^+$  também originou  $[\text{MO}_2\text{L}]^+$  devido à disponibilidade de outros estados de oxidação. O ligando mostrou uma interessante e clara preferência em relação a  $\text{Am}(\text{III})$  quando foi utilizada uma mistura equimolar de  $\text{Am}(\text{NO}_3)_2\text{Eu}(\text{NO}_3)_2$ .

Foram também efectuados estudos de estabilidade dos estados de oxidação III/IV de lantanídeos e actinídeos na fase gasosa. ESI-QITMS de soluções de nitratos de lantanídeos e actinídeos conduziram em modo de iões negativos a espécies do tipo  $[\text{M}(\text{NO}_3)]^-$ . Experiências de CID de  $[\text{M}(\text{NO}_3)_4]^-$ , em que  $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ln}$  originaram  $[\text{M}(\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$  para  $\text{M} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$  (isto é os lantanídeos com o estado de oxidação IV mais acessível), enquanto a espécie  $[\text{M}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3]^-$  dominou para os restantes metais. O pequeno escândio originou ambos os fragmentos iónicos. No caso de plutónio, amerício e cúrio, todos com o estado de oxidação IV acessível, só foram observados iões do tipo  $[\text{M}(\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$ . As reacções em fase gasosa com a água residual presente na trapa de iões foram também examinadas por forma a esclarecer o diferente comportamento dos iões de elementos f, através da formação de  $[\text{M}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3]^-$  por hidrólise de  $[\text{M}(\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$ . Estudos teóricos das estruturas e cálculos teóricos energéticos de espécies seleccionadas concordaram com as observações experimentais.

Foram também estudadas as reacções de adição de oxigénio a complexos de uranilo(V) em fase gasosa por ESI-QITMS. As reacções de iões mononegativos do tipo  $[\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2\text{X}_2]^-$  ( $\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{HCOO}, \text{CH}_3\text{COO}, \text{CF}_3\text{COO}, \text{CH}_3\text{COS}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{NCS}, \text{N}_3$ ) com a água residual presente na trapa de iões originou espécies do tipo  $[\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{O}_2)\text{X}_2]^-$ . A adição de oxigénio resultou na formação de complexos do tipo superoxo que formalmente correspondem à oxidação de  $\text{U}(\text{V})$  a  $\text{U}(\text{VI})$ . As velocidades de reacção medidas para os iões  $[\text{UO}_2\text{X}_2]^-$  foram diversas, variando entre a mais rápida  $[\text{UO}_2(\text{OH})_2]^-$  ( $16,3 \text{ s}^{-1}$ ) até à mais lenta  $[\text{UO}_2\text{I}_2]^-$  ( $0,15 \text{ s}^{-1}$ ). As velocidades de reacção mais elevadas dos iões  $[\text{UO}_2\text{X}_2]^-$  contendo ligandos poliatómicos podem ser devidas ao maior número de graus de liberdade disponíveis para dissipar a energia do complexo inicial contendo  $\text{O}_2^-$ , em contraste com halogenetos monoatómicos. Estudos de DFT (Density Functional Theory) das estruturas e cálculos energéticos de espécies seleccionadas permitiram elucidar as observações experimentais.

### 1.3 Outros estudos

As aplicações de alcóxidos e arilóxidos de lantanídeos são diversas variando desde a catálise até à síntese de materiais óxidos de elevada pureza. No nosso grupo a síntese de alcóxidos e arilóxidos foi anteriormente estudada usando métodos de síntese não convencionais, como por exemplo por MVS (metal vapour synthesis) ou com base em reacções em amoníaco líquido. Contudo, a estrutura química destes compostos é dominada pela formação de espécies poliméricas e em alguns casos uma completa caracterização nunca foi conseguida, dada a ausência de cristais que possibilitassem estudos de difracção de raios-X. Além disso, os nossos interesses residem também na conversão directa de dióxido de carbono em produtos mais valiosos, nomeadamente através da sua utilização como agente de funcionalização para a síntese de dimetilcarbonato, com base na carboxilação oxidativa do metanol.

Neste trabalho foram sintetizados alcóxidos de európio,  $\text{Eu}(\text{OR})_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ), e foram efectuados estudos de EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) de modo a elucidar a estrutura destes compostos. Pela primeira vez foram ainda determinadas as entalpias de formação de alcóxidos de lantanídeos divalentes usando a calorimetria de solução-reacção. Os valores obtidos foram  $\Delta_f H^0[\text{Eu}(\text{OCH}_3)_2, \text{cr}] = -850.5 \pm 5.0 \text{ kJ/mol}$  e  $\Delta_f H^0[\text{Eu}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, \text{cr}] = -902.5 \pm 5.5 \text{ kJ/mol}$ . Uma vez que estes compostos têm grande utilização como catalisadores ou precursores catalíticos, foi estudado o primeiro passo de reacção com  $\text{CO}_2$ , o qual permitiu ter uma ideia do tipo de ligações envolvidas nestes compostos. De facto, a inserção de  $\text{CO}_2$  na ligação európio-oxigénio com a consequente formação de carboxilatos metálicos é presumivelmente em ambos os casos bidentada.

## 2 Participação em Projectos de Investigação e Desenvolvimento

- Membro da equipa do projecto PTDC/QUI/66187/2006, com o título “Complexos Paramagnéticos e Catiónicos de Titânio e Urânio Suportados por Ligandos Bis(fenóxido)diamina: Síntese e Reactividade. Aplicações na formação de Ligações C-C por Reacções de Transferência Electrónica”. Investigador responsável: Ana M. Martins. Projecto aprovado para o período 2008-2011.

- Membro da equipa do projecto “ACSEPT – Actinide reCycling by SEparation and Transmutation” (FP7/EURATOM-Fission-Collaborative Project N° 211267), com o título “Estudos por Espectrometria de Massa da Coordenação de Lantanídeos e Actinídeos por Ligandos Doadores de Azoto e Oxigénio com Interesse em Separações Lantanídeo/Actinídeo na Área de Tratamento de Resíduos Radioactivos”. Investigador responsável: Isabel Paiva. Projecto aprovado para o período 2008-2012.
- Investigador responsável pela candidatura do projecto PTDC/QEQ-QFI/1697/2012, com o título “A Covalência na Química dos Elementos f Vista da Fase Gasosa”, o qual não foi recomendado para financiamento.

### 3 Trabalhos Publicados

#### 3.1 Publicações

- “Uranium(III, IV) and Thorium(IV) Pyrazolylmethane Complexes: Syntheses and Structures”, José M. Carretas, Jinlan Cui, Isabel C. Santos, Adelaide Cruz, Leonor Maria, Joaquim Marçalo, *Inorganica Chimica Acta*, **2012**, 385, 53-57.
- “Diamine Bis(phenolate) as Supporting Ligands in Organoactinide(IV) Chemistry. Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity of Stable Dialkyl Derivatives”. Elsa Mora, Leonor Maria, Biplab Biswas, Clément Camp, Isabel C. Santos, Jacques Pécaut, Adelaide Cruz, José M. Carretas, Joaquim Marçalo, Marinella Mazzanti, *Organometallics*, **2013**, 32, 1409-1422.
- “Diamine Bis(phenolate) Samarium Complexes: Synthesis and Structures”. José M. Carretas, Sónia Barroso, Jinlan Cui, Adelaide Cruz, Isabel C. Santos, Ana M. Martins, *Inorganica Chimica Acta*, **2013**, 407, 175-180.
- "Dissociation of Gas-Phase Bimetallic Clusters as a Probe of Charge Densities: The Effective Charge of Uranyl". Ana F. Lucena, José M. Carretas, Joaquim Marçalo, Maria C. Michelini, Philip X. Rutkowski, John K. Gibson, *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118, 2159-2166.
- "Enthalpies of Formation of Europium Alkoxides: What Lessons Can Be Drawn From Them". Joaquim B. Branco, José M. Carretas, Matthias Epple, Adelaide Cruz, António Pires de Matos, João P. Leal, *Journal of Chemical Thermodynamics*, **2014**, 75, 20-24.

- "Crystal Structure of Bis[1-{(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl}-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-2-ium]hexachloridouranate(IV)-H<sub>2</sub>C(3,5-Me<sub>2</sub>pz)(3,5-Me<sub>2</sub>pzH)]<sub>2</sub>[UCl<sub>6</sub>]" . José M. Carretas, Jinlan Cui, Adelaide Cruz, Isabel C. Santos, Joaquim Marçalo, *Journal of Structural Chemistry*, accepted for publication.
- "Yttrium and Samarium Complexes with a Linked 1,4,7-Triazacyclononane-Aryloxide Ancillary Ligand". Jinlan Cui, Isabel C. Santos, José M. Carretas, *Journal of Structural Chemistry*, accepted for publication.

### 3.2 Comunicações

- "Uranium(III, IV) and Thorium(IV) Tris(Pyrazolyl)methane Complexes", José M. Carretas, Jinlan Cui, Isabel C. Santos, Adelaide Cruz, Leonor Maria e Joaquim Marçalo, XXII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, Braga (2011).
- "New Diamine Bis-Phenolate Thorium(IV) and Uranium(IV) Complexes", Elsa Mora, Leonor Maria, Isabel C. Santos, José M. Carretas, Joaquim Marçalo, Biplab Biswas, Jacques Pécaut e Marinella Mazzanti, XXII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, Braga (2011).
- "Coordination Study of a New Tetradentate N-Donor Ligand by Lanthanide(III) and Americium(III) Ions", Bernardo Monteiro, Célia Lourenço, José M. Carretas, Joaquim Marçalo, N. Zorz e Laurence Berthon, XXII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, Braga (2011).
- "Questioning the Effective Charge of Uranyl, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, by ESI/QITMS", Ana F. Lucena, José M. Carretas, Joaquim Marçalo, Philip X. Rutkowski, John K. Gibson, XXII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, Braga (2011).
- "Mass Spectrometry of Rare Earths-From Compound Characterization to Fundamental Gas-Phase Properties". Joaquim Marçalo, Ana F. Lucena, Célia Lourenço, Bernardo Monteiro, Leonor Maria, José M. Carretas, Philip X. Rutkowski, John K. Gibson, XXIV Terrae Rarae 2011, Karlsruhe, Germany (2011).
- "Synthetic Actinide Chemistry in the Gas Phase", John K. Gibson, Daniel Rios, Philip X. Rutkowski, Joaquim Marçalo, Ana F. Lucena, Célia Lourenço, Maria C. Michelini, Materials Research Society Spring Meeting and Exhibit, San Francisco, California, USA (2012).

- "Diamine Bis-phenolates as Supporting Ligands in Organoactinide(IV) Chemistry". Leonor Maria, Elsa Mora, Biplab Biswas, Isabel C. Santos, Jacques Pécaut, Adelaide Cruz, José M. Carretas, Joaquim Marçalo, Marinella Mazzanti, 1st Meeting of the European f-Element Network (EUFEN-1), Tarragona, Spain (2012).
- "III/IV Oxidation State Stabilities of Lanthanides and Actinides in the Gas Phase". Ana F. Lucena, Célia Lourenço, José M. Carretas, Philip X. Rutkwoski, Maria C. Michelini, Nicole Zorz, Laurence Berthon, John K. Gibson, Joaquim Marçalo, 1st Meeting of the European f-Element Network (EUFEN-1), Tarragona, Spain (2012).
- "Gas-phase Studies of the Relative Affinities of N- and O-Donor Bases Toward Ln(III) and An(III) Ions". Célia Lourenço, Ana F. Lucena, José M. Carretas, Bernardo Monteiro, Isabel Paiva, Joaquim Marçalo, Nicole Zorz, Laurence Brethon, Atalante Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles, Montpellier, France (2012).
- "Oxygen Addition Reactions of Uranyl(V) Complexes in the Gas Phase". Ana F. Lucena, José M. Carretas, Yu Gong, Maria C. Michelini, John K. Gibson, Joaquim Marçalo, 2nd Meeting of the European f-Element Network (EUFEN-2), Dublin, Ireland (2013).
- "The Effective Charge Density of Uranyl,  $UO_2^{2+}$ , in the Gas Phase - Experimental and Computational Studies". Ana F. Lucena, José M. Carretas, Maria C. Michelini, Philip X. Rutkowski, John K. Gibson, Joaquim Marçalo, 10ª Conferência Química Inorgânica da SPQ, Lisbon, Portugal (2014).
- "Probing the Effective Charge Density of Uranyl,  $UO_2^{2+}$ , in the Gas Phase". Ana F. Lucena, José M. Carretas, Maria C. Michelini, Philip X. Rutkowski, John K. Gibson, Joaquim Marçalo, 3rd Meeting of the European f-Element Network (EUFEN-3), Nuremberg, Germany (2014).

#### **4 Actividades de Orientação**

- Co-responsável pelos estudos efectuados por ESI-QIT/MS realizados pela bolsreira da FCT Ana Filipa Folgado de Lucena no âmbito do seu trabalho de Doutoramento, o qual é supervisionado pelo Doutor Joaquim Marçalo.