

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000100007>

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS ÓPTICOS-ELETRÔNICOS DO ÍON Nd^{3+} NOS COMPOSTOS $Nd(TMS)_3 \cdot 9H_2O$ E $Nd(TMS)_3 \cdot 5BPMU \cdot 2H_2O$ EM SOLUÇÃO

Mary Kalina Sarmento BATISTA*

Patrícia Mendonça PIMENTEL*

Francisco José Santos LIMA*

Anne Michelle Garrido PEDROSA*

Afrânio Gabriel da SILVA*

Klaus ZINNER*

RESUMO: A polarizabilidade representa a facilidade de distorção da configuração eletrônica de uma espécie, quando condicionada a interação de um campo elétrico. A diversidade de aplicações tem motivado experimentos sistemáticos para a obtenção dos valores de polarizabilidade dipolo. Neste trabalho foram avaliados os parâmetros ópticos e polarizabilidades eletrônicas dos compostos $Nd(TMS)_3 \cdot 9H_2O$ e $Nd(TMS)_3 \cdot 5BPMU \cdot 2H_2O$, onde TMS = trifluorometanossulfonato e BPMU = bis(pentametileno)uréia, na presença dos solventes acetonitrila e metanol. Foram registrados os espectros nas regiões referente as transições hipersensitivas $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$, $^2G_{9/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$. Em ambas as transições, quando o meio é acetonitrila, os compostos apresentam valores de polarizabilidades mais elevados, resultantes de uma maior interação do ambiente químico em torno do íon central, favorecido por este solvente.

PALAVRAS CHAVES: Trifluorometanossulfonatos, bis(pentametileno)uréia, força do oscilador, polarizabilidade eletrônica.

Introdução

Quando um campo elétrico é aplicado a um átomo ou uma molécula a distribuição eletrônica é modificada e a geometria molecular é distorcida. A polarizabilidade é uma propriedade que avalia a distorção da nuvem eletrônica em uma espécie quando condicionada a interação de um campo elétrico com a matéria e pode ser definida pela razão entre o momento de dipolo induzido, m , e o campo responsável pelo momento, e_{ok} , de forma que^{1, 2, 6, 11}:

$$\alpha = \frac{\mu_{ok}}{|\mathcal{E}_{ok}|}$$

Onde:

α = polarizabilidade

m_{ok} = momento total de um sistema

e_{ok} = campo elétrico aplicado

A polarizabilidade total de um sistema é dada pelo somatório das polarizabilidades:

- i) atômica (soma vetorial da contribuição dos elétrons em um átomo) ou molecular (soma vetorial da contribuição de todos os elétrons dos átomos em uma molécula);
- ii) eletrônica (distorção da nuvem ocasionada por elétrons fotoativados);
- iii) de orientação (dependência da distorção da nuvem eletrônica com a temperatura, na presença de um campo elétrico)².

É possível avaliar as polarizabilidades em termos da intensidade de absorção e da frequência da transição usando a definição da força do oscilador de uma transição dipolo elétrico, segundo as expressões:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 Me} \sum \frac{P_{ok}(v_{ok}^2 - v^2)}{(v_{ok}^2 - v^2)^2 + 4v'^2 v^2}, \text{ para o elétron oscilando em fase com radiação incidente, e,}$$

$$\alpha = \frac{2vv'}{v_{ok}^2 - v^2} \alpha', \text{ para o elétron oscilando fora de fase.}$$

Onde as quantidades Me , e são a carga e massa do elétron respectivamente, P_{ok} a força do oscilador, n_{ok} , a frequência do baricentro da transição, n , a frequência da radiação incidente e n' a frequência associada à contribuição de forças dissipativas, apresentando valores bem menores quando comparada com a frequência de transição.

A grande importância em avaliar polarizabilidades em função da força do oscilador é que se obtém informações experimentais diretas a partir das absorvâncias (ou absorvidades molares) e das energias associadas às transições eletrônicas. Em segunda análise, a expressão obtida (quântica-clássica) considera que as contribuições dissipativas, que impedem que a polarizabilidade no intervalo de ressonância assumam magnitudes impossíveis, uma vez que as transições aqui estudadas ocorrem dentro da camada de valência dos sistemas, levando a formação de novas espécies no estado ativado, por incidência da radiação⁸.

A polarizabilidade eletrônica é uma propriedade elétrica que pode ser aplicada no acompanhamento dos estudos eletrônicos dos intermediários de reação, em sínteses fotoquímicas ou fotocatalisadas de interesse a obtenção de substâncias estereoseletivas⁷. Um estudo detalhado nos mecanismos de excitação de moléculas pode ser útil no acompanhamento dos fenômenos de obtenção e controle de espécies no estado do complexo ativado, através da avaliação das deformações das nuvens eletrônicas das espécies opticamente ativas^{4-8, 13, 14}.

Polarizabilidades eletrônicas de alguns íons lantanídeos em diferentes sistemas vem sendo estudadas^{9,10}. Estes elementos apresentam algumas transições denominadas hipersensitivas que se caracterizam em complexos pelo deslocamento para regiões de menor energia e suas intensidades são aumentadas até 200 vezes relativamente ao íon aquoso, sendo sensíveis à natureza dos ligantes, à simetria em torno do íon, e a variação da concentração e temperatura^{3, 5, 12}. Neste trabalho foram avaliadas as polarizabilidades eletrônicas dos compostos $\text{Nd}(\text{TMS})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Nd}(\text{TMS})_3 \cdot 5\text{BPMU} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em diferentes sistemas, com o objetivo de tentar explicá-las através das interações intra e intermoleculares.

Parte Experimental

Os espectros eletrônicos dos compostos $\text{Nd}(\text{TMS})_3 \cdot 5\text{BPMU} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Nd}(\text{TMS})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram obtidos através do espectrofotômetro UV-Visível Hitachi U2000 usando célula de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico a temperatura de 25 °C em soluções de metanol (M) e acetonitrila (A). Foram registradas as regiões entre 560 - 610 nm e 495-540 nm correspondentes às transições hipersensitivas $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}, ^4\text{G}_{9/2}$, respectivamente.

Os parâmetros de ligação (b , $b^{1/2}$ e d) foram obtidos a partir do cálculo do baricentro da transição pelo método da integração de Simpson⁸. As polarizabilidades estáticas e dinâmicas para o elétron oscilando em fase e fora de fase, foram calculadas através do programa POLAZ-F desenvolvido para tal propósito.

Resultados e Discussão

Como foi dito, através de probabilidades de transição e de suas respectivas energias, pode-se estudar a influência da distorção da nuvem eletrônica provocada pela presença de grupos moleculares em torno de espécies opticamente ativadas e assim quantificar os mecanismos de fotoexcitação das moléculas através da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Usando propriedades físico-químicas e resultados experimentais adequados, é possível sugerir as origens, causas e obter uma explicação confiável para os fenômenos.

Comparando os espectros do complexo e sal de Nd^{3+} , [Figura 1](#), observou-se que a intensidade da banda correspondente à transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ é maior para nos espectros dos complexos que nos dos respectivos sais, sendo que este efeito é mais acentuado para o complexo em solução de acetonitrila, a qual é quantificada pela força do oscilador ([Tabela 1](#)). Na região referente a transição

${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}, {}^4G_{9/2}$ observa-se que praticamente não houve alteração nas intensidades das bandas, o que foi constatado com os valores muito próximos da força do oscilador (Tabela 2), exceto para o complexo em acetonitrila que tem um maior valor, o que sugere que a hipersensitiva ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}, {}^4G_{9/2}$ neste complexo, é pouco sensível ao ambiente químico. Quando o solvente é metanol, os valores da força do oscilador do sal e complexo são bem próximos, indicando que a substituição das moléculas de água (no caso TMS hidratado), pelas moléculas do BPMU não provoca perturbação tão considerável no ambiente químico do Nd^{3+} .

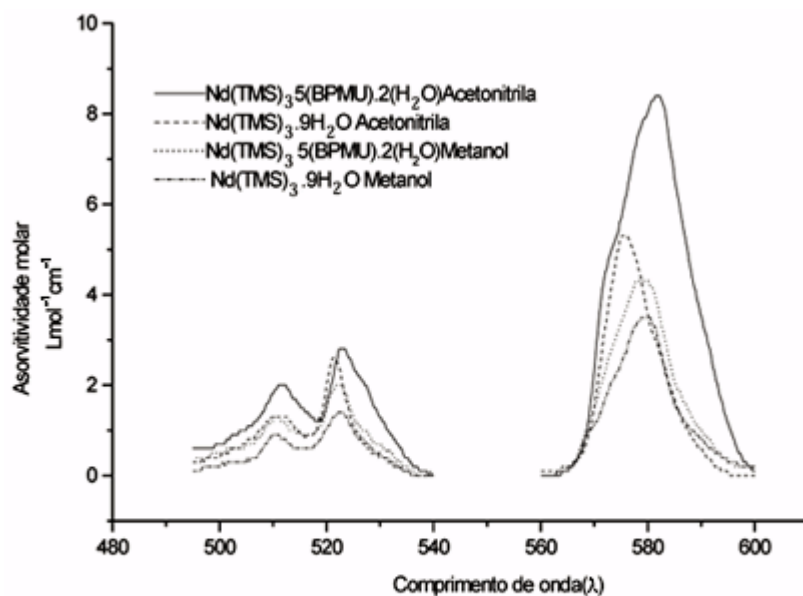
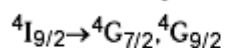


Figura 1 - Espectros eletrônicos de absorção de compostos correspondentes aos compostos $Nd(TMS)_3 \cdot 9H_2O$ e $Nd(TMS)_3 \cdot 5BPMU \cdot 2H_2O$

Tabela 1- Parâmetros ópticos e intensidade espectrais referentes as transições ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$

Compostos	S	ν (Hz $\times 10^{14}$)	β	δ (%)	$b^{1/2}$	P_{OK}
$Nd(TMS)_3 \cdot 9H_2O$	A	5,16	0,998	0,190	0,031	6,946
$Nd(TMS)_3 \cdot 9H_2O$	M	5,14	0,995	0,533	0,052	5,532
$Nd(TMS)_3 \cdot 5BPMU \cdot 2H_2O$	A	5,13	0,992	0,796	0,063	15,036
$Nd(TMS)_3 \cdot 5BPMU \cdot 2H_2O$	M	5,14	0,995	0,492	0,049	7,010

Tabela 2- Parâmetros ópticos e intensidade espectrais referentes às transições



Compostos	S	ν (Hz $\times 10^{14}$)	β	δ (%)	$b^{1/2}$	P_{ok}
Nd(TMS) ₃ .9H ₂ O	A	5,78	1,000	0,000	0,000	4,884
Nd(TMS) ₃ .9H ₂ O	M	5,76	0,997	0,341	0,041	3,228
Nd (TMS) ₃ 5BPMU.2H ₂ O	A	5,76	0,997	0,261	0,036	7,674
Nd (TMS) ₃ 5BPMU.2H ₂ O	M	5,77	0,999	0,110	0,024	4,920

Quanto aos resultados dos parâmetros ópticos, [Tabelas 1 e 2](#), percebemos que em ambas transições, em relação ao íon aquoso, as medidas nos dois solventes indicam caráter iônico acentuado. No entanto, na região entre 560 e 610 nm, de acordo com o parâmetro de covalência e de Sinha¹², o complexo em acetonitrila apresenta uma tendência mais covalente.

Analisando os gráficos das [Figuras 2 e 3](#) e as [Tabelas 3 e 4](#), observou-se que os compostos em acetonitrila apresentam valores de polarizabilidades mais elevados, resultantes de uma maior interação do ambiente químico e do íon metálico com o campo elétrico da radiação. Uma explicação para isto pode estar relacionada ao valor da constante dielétrica, a qual a acetonitrila (36,2) tem um valor maior que o metanol (20) e quanto maior a constante dielétrica, tem se verificado em outros sistemas, maior o valor da polarizabilidade, devido provavelmente à diminuição das interações coulômbicas, com conseqüente aumento no grau de liberdade eletrônico.

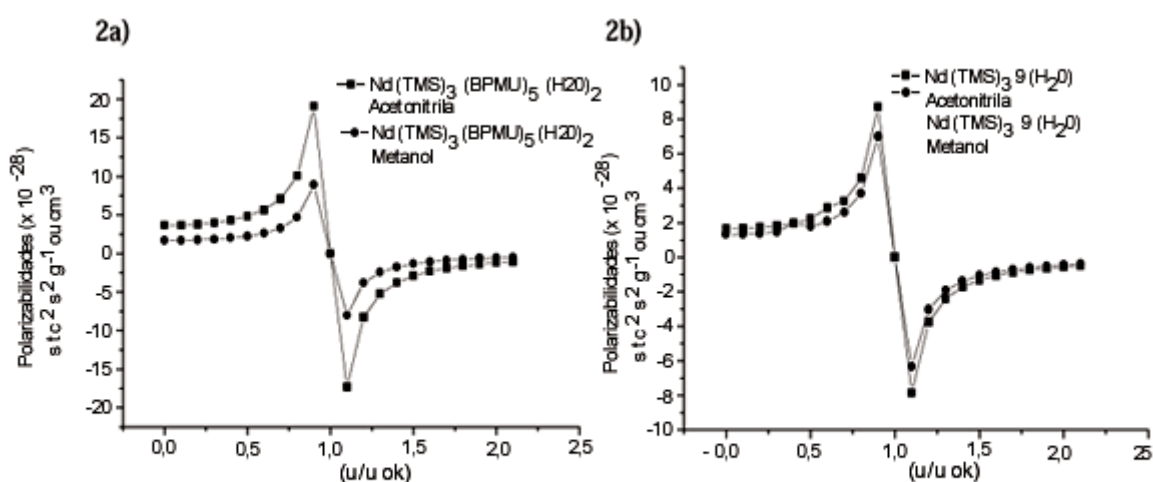


Figura 2 - Polarizabilidades eletrônicas para: a) Nd(TMS)₃ 5BPMU.2H₂O e b) Nd(TMS)₃.9H₂O na região ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$.

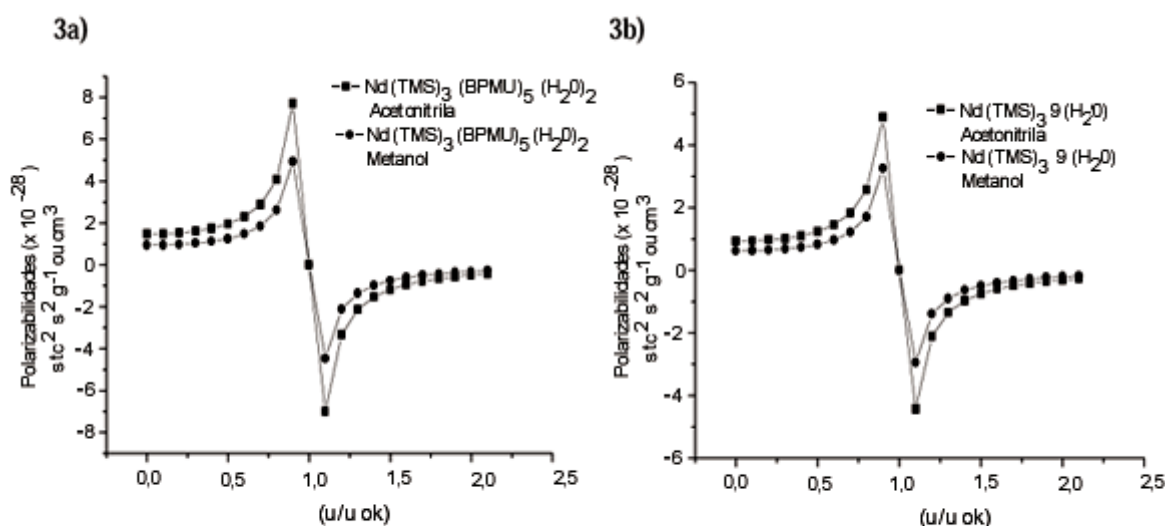


Figura 3 - Polarizabilidades eletrônicas para: a) $\text{Nd}(\text{TMS})_3.5\text{BPMU}.2\text{H}_2\text{O}$ e b) $\text{Nd}(\text{TMS})_3.9\text{H}_2\text{O}$ na região ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}, {}^4\text{G}_{9/2}$.

Tabela 3 – Polarizabilidades eletrônicas para o composto $\text{Nd}(\text{TMS})_3.9\text{H}_2\text{O}$ referentes as transições ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}, {}^2\text{G}_{7/2}$

Compostos		$S_v(\text{Hz} \times 10^{14})$	$\alpha_{\text{est}}(\times 10^{-27})$	$\alpha_{\text{max}}(\times 10^{-20})$	$\alpha_{\text{min}}(\times 10^{-20})$	$\alpha'_{\text{max}}(\times 10^{-20})$
			$\text{stc}^2\text{s}^2\text{g}^{-1}$	$\text{stc}^2\text{s}^2\text{g}^{-1}$	$\text{stc}^2\text{s}^2\text{g}^{-1}$	$\text{stc}^2\text{s}^2\text{g}^{-1}$
$\text{Nd}(\text{TMS})_3.9\text{H}_2\text{O}$	A	5,16	1,658	4,049	-8,911	8,097
$\text{Nd}(\text{TMS})_3.9\text{H}_2\text{O}$	M	5,14	1,229	3,256	-4,117	6,513
$\text{Nd}(\text{TMS})_3.5\text{BPMU}.2\text{H}_2\text{O}$	A	5,13	3,631	8,924	-3,193	17,846
$\text{Nd}(\text{TMS})_3.5\text{BPMU}.2\text{H}_2\text{O}$	M	5,14	1,683	4,122	-2,039	8,243

Tabela 4 – Polarizabilidades eletrônicas para o composto $\text{Nd}(\text{TMS})_3.5\text{BPMU}.2\text{H}_2\text{O}$ referentes as transições ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}, {}^4\text{G}_{9/2}$

Compostos		$S_v(\text{Hz} \times 10^{14})$	$\alpha_{\text{est}}(\times 10^{-27})$	$\alpha_{\text{max}}(\times 10^{-20})$	$\alpha_{\text{min}}(\times 10^{-20})$	$\alpha'_{\text{max}}(\times 10^{-20})$
			$\text{stc}^2\text{s}^2\text{g}^{-1}$	$\text{stc}^2\text{s}^2\text{g}^{-1}$	$\text{stc}^2\text{s}^2\text{g}^{-1}$	$\text{stc}^2\text{s}^2\text{g}^{-1}$
$\text{Nd}(\text{TMS})_3.9\text{H}_2\text{O}$	A	5,78	0,929	2,025	-2,017	4,052
$\text{Nd}(\text{TMS})_3.9\text{H}_2\text{O}$	M	5,76	0,618	1,352	-1,347	2,706
$\text{Nd}(\text{TMS})_3.5\text{BPMU}.2\text{H}_2\text{O}$	A	5,76	1,467	3,207	-3,193	6,416
$\text{Nd}(\text{TMS})_3.5\text{BPMU}.2\text{H}_2\text{O}$	M	5,77	0,938	2,048	-2,039	4,096

Nas [Figuras 4a](#) e [4b](#) estão exibidos os comportamentos das polarizabilidades estáticas com o parâmetro d de linha para as duas transições estudadas. Para a transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$, observamos que o aumento de covalência favorece ao aumento de polarizabilidade, sendo este ainda mais acentuado no complexo. Entendemos que ocorre uma diminuição do controle do íon Nd^{3+} pelo seu elétron $4f^3$, com o aumento da covalência, o que favorece a uma maior distorção na nuvem eletrônica. Na transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{7/2}, {}^4G_{9/2}$, observa-se um comportamento semelhante, exceto para o sal em metanol, que com o aumento da covalência, houve um decréscimo na polarizabilidade. É possível que o contra-cátion, detém, neste estado de excitação, o controle coulômbico do elétron fóton ativado.

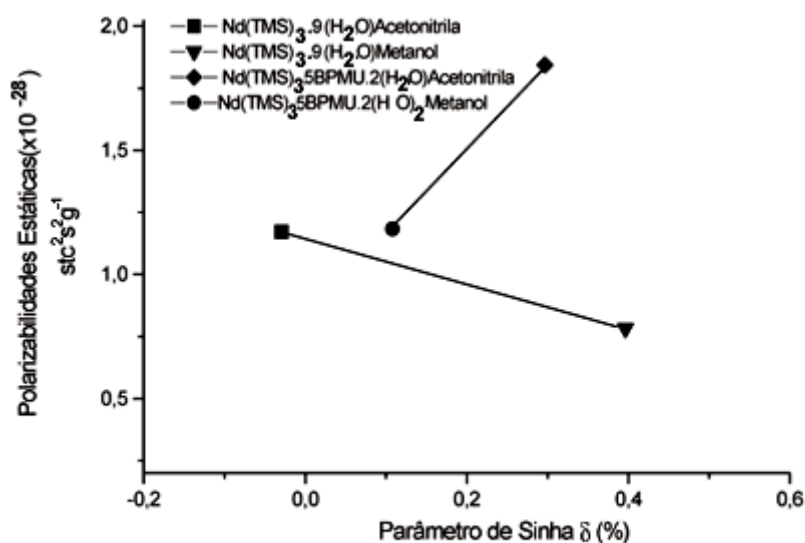


Figura 4 - Correlação das polarizabilidades estáticas com o parâmetro de Linha nas transições $I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}, {}^4G_{9/2}$

Nas [Figuras 5a](#) e [5b](#) estão mostradas correlações das polarizabilidades estáticas com a força do oscilador. Percebe-se uma quase linearidade nos resultados mostrando que com o aumento da força do oscilador foi proporcional ao da polarizabilidade. A transição de menor energia apresenta maiores valores da força do oscilador e de polarizabilidade, como esperado, bem como, o complexo se apresenta com valores mais elevados em relação ao sal. Quando o solvente é acetoneitrila, tanto no sal como no complexo, os valores da força do oscilador e polarizabilidades são também maiores, o que provavelmente está relacionado com a constante dielétrica dos solventes. Quanto maior a constante dielétrica, maior a polarizabilidade.

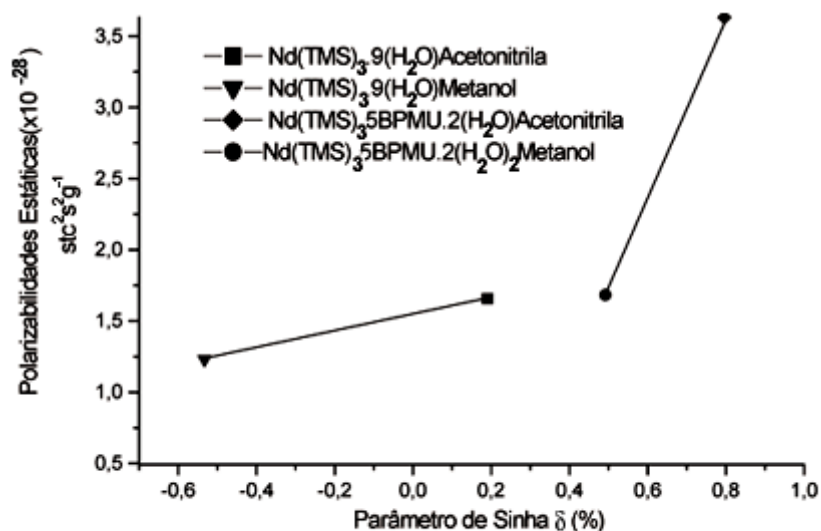


Figura 5 – Correlação das polarizabilidades estáticas com o parâmetro de Sinha nas transições $I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^4G_{9/2}$

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.

BATISTA, M. K. S., PIMENTEL, P. M., LIMA, F. J. S., PEDROSA, A. M. G., SILVA, A. G. da, ZINNER, K. Evaluation of electronic-optic parameters of Nd^{3+} ion in the $Nd(TMS)_3 \cdot 9H_2O$ and $Nd(TMS)_3 \cdot 5BPMU \cdot 2H_2O$ compounds in solution. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.27, p. , 2002.

ABSTRACT: Electronic systems when submitted to an electrical field of electromagnetic radiation, acquire induced dipole moment, modifying the distribution of charge and distortion the molecular geometry. In this paper, electronic polarizability when evaluated for the $Nd(TMS)_3 \cdot 9H_2O$ and $Nd(TMS)_3 \cdot 5BPMU \cdot 2H_2O$, were TMS = trifluorometanessulfonate and BPMU = bis(pentametileno)uréia, in methanol and acetonitrile solutions from the electronic absorption spectra. When the solvent is acetonitrile the distribution on electronic cloud showed greater values in the compounds.

KEYWORDS: Trifluorometanessulfonates, bis(pentametyleno)uréia, electronic polarizability.

Referências Bibliográficas

- 1 ATKINS, P. W. *Quanta*. 2ed. New York: Oxford University Press, 1991. 434p. [[Links](#)]
- 2 BERRY, R. S.; RICE, S.A.; ROSS, J. *Physical Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1980. 1264p. [[Links](#)]

- 3 CHOPIN, G. R.; HENRIE, D. E.; BUIJIS, K. Environmental Effects on f-f Transitions. Neodymium (III). *Inorg. Chem.*, v.5, p.1743-1748,1966. [[Links](#)]
- 4 IFTIKHAR, K. Hypersensitivity in the 4f-4f Absorption Spectra of Lanthanide(III) complexes. *Inog. Chim. Acta.*, v.129, p.261-264, 1987. [[Links](#)]
- 5 KARRAKER, D. G. The hypersensitive transitions of hidrated Nd^{+3} and Er^{+3} ions, *Inorg. Chem*, v.7, p.473-479, 1968. [[Links](#)]
- 6 KAUZMANN, W. *Quantum Chemistry*. New York: Academic Press. Inc., 1957. 744p. [[Links](#)]
- 7 KONDO, T.; AKAZONE, M.; WATANABE, Y. Lanthanide(II) iodide catalyzed photochemical allylation of aldehydes with allylic halides. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n.11, p.757-758, 1991. [[Links](#)]
- 8 LIMA, F. J .S.; SILVA, A. G.; ESPÍNOLA, J. G. P.; OLIVEIRA, S. F.; TEOTONIO, E. E. S. Avaliação de Polarizabilidades Eletrônicas nas Transições Hipersensitivas do Perclorato de Neodímio (com algumas acetamidas) em Solução Acetônica. *An. Assoc. Bras. Quím.*, v.47, p.158-163, 1998. [[Links](#)]
- 9 LIMA, F. J .S.; SILVA, A. G.; ASSIS, E. F. Stactic and Dynamic Polarizability in Hypersensitive Transitions on Lanthanide Picrate Compounds. *An. Assoc. Bras. Quím.*, v.47, p.164-169,1998. [[Links](#)]
- 10 PEDROSA, A. M. G.; PIMENTEL, P. M.; LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G.; MELO, D. M. A. Efeitos Ópticos Eletrônicos de Solventes nas Polarizabilidades Eletrônicas do íon Nd^{+3} no Complexo $Nd(TFA)_3.3AZA$, *An. Assoc. Bras. Quím.*, v.50, p.29-33, 2001. [[Links](#)]
- 11 PITZER, X.S. *Quantum Chemistry*. 7ed. Academic Press– Prentice-Hall, Inc., 1965. 529p. [[Links](#)]
- 12 SINHA, S. P. Spectroscopic Investigation of Some Neodymium. *Spectrochim. Acta*, v.22, p.57-62, 1966. [[Links](#)]
- 13 VICENTINI, G.; LIMA, F. J .S. Polarizabilidades Estáticas e Dinâmicas em Transições Hipersensitivas de íons Lantanídeos-I. *An. Assoc. Bras. Quím.*, v.44, p.41-45, 1995. [[Links](#)]
- 14 YATSIMIRSKII, K. B.; DAVIDENKO, N. K. Absorption Spectra and Structure of Lanthanide Coordination Compound in Solution. *Coord. Chem. Rev.*, v.27, p.223-273, 1979. [[Links](#)]

Recebido em 12.09.2001.

Aceito em 13.12.2001.

*Departamento de Química-CCET – UFRN – 59072-970 – Natal – RN Brasil.