

ESTUDO DO TETRAKISBENZILATOHÁFNIO(IV) POR CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA DIFERENCIAL (CAPD)

Roberto Santos BARBIERI*
Antonio MARQUES NETTO**

RESUMO: O complexo tetrakisbenzilatoháfnio(IV) foi sintetizado a partir de $HfOCl_2 \cdot H_2O$ e ácido benzílico. A síntese do composto análogo a partir de oxícloroto de háfnio irradiado levou, entretanto, à formação de um composto que, sob o ponto de vista das interações hiperfinas ao nível do núcleo-sonda, não é bem definido. Este é o primeiro exemplo de síntese de um composto marcado que não corresponde à do análogo inativo.

UNITERMOS: Correlação angular, interações hiperfinas e complexos de ácido benzílico com háfnio.

INTRODUÇÃO

A previsão da existência de uma correlação de direções de emissão, por um mesmo núcleo, de duas radiações sucessivas foi feita em 1940 por DUNWORTH¹. Deve-se a HAMILTON² um dos primeiros trabalhos teóricos em que se desenvolveu o formalismo da correlação angular direcional. As possibilidades de aplicação da correlação angular à física do estado sólido foram estudadas por HEER & NOVEY³. A utilização da técnica de correlação angular tem-se mostrado cada vez mais diversificada. Sua aplicação encontra-se estendida a áreas como a bioquímica e química de macromoléculas, para a medida

* Departamento de Química Analítica — Instituto de Química-UNESP — 14800 — Araraquara-SP.

** Departamento de Química — Instituto de Ciências Exatas — Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG — 31270 — Belo Horizonte-MG.

de movimentos de rotação molecular^{4, 5, 6} e estudo de sítios metálicos em enzimas^{7, 8}.

Em química, especificamente, a correlação angular permitiu observar uma relação entre o gradiente de campo elétrico ao nível do núcleo sonda e a capacidade doadora-receptora de elétrons dos grupos ligantes para alguns complexos de háfnio^{9, 10, 11}. Resultados semelhantes foram encontrados para os produtos de substituição dos prótons do tetrakis(dl-mandelato)háfni(IV) por metais alcalinos¹². Também, a correlação angular pode ser empregada como técnica complementar dos métodos radioquímicos para o estudo das consequências físico-químicas das transformações nucleares^{13, 14, 15, 16}.

BREVES ASPECTOS TEÓRICOS DA CORRELAÇÃO ANGULAR

Quando um núcleo emite uma radiação, os spins nucleares podem se orientar e em seguida entram em processo de relaxação. Num núcleo radioativo que se desexcita em cascata, como por exemplo, pela emissão sucessiva de duas radiações γ , a direção de emissão da primeira radiação é direcionalmente isotrópica. No entanto, se a segunda emissão ocorre num intervalo de tempo menor que o processo de relaxação dos spins, a direção da segunda emissão passa a ser independente da direção de emissão da primeira radiação. Diz-se então que existe uma correlação direcional entre os dois fótons, descrita por uma função de correlação angular $W(\theta)$ que exprime a probabilidade de emissão do segundo fóton numa direção k_2 se o primeiro fóton foi emitido numa direção k_1 . Esta função, quando normalizada e simplificada, pode ser expressa por:

$$W(\theta) = 1 + A_2 P_2(\cos\theta) \quad (1)$$

onde A_2 contém os parâmetros que descrevem a natureza das transições nucleares e $P_2(\cos\theta)$ são os polinômios associados de Legendre.

Um núcleo de spin maior que 1/2 apresenta um momento quadrupolar. Quando submetido a um campo elétrico externo, este campo vai exercer um torque no vetor momento quadrupolar que, por consequência, entra em precessão ao redor do gradiente de campo elétrico. Esta precessão afeta a correlação angular tornando necessário introduzir na equação 1 um fator temporal G que contém as informações sobre a interação que perturba a correlação angular. Assim, podemos descrever:

$$W(\theta, t) = 1 + A_2 G_2(t) P_2(\cos\theta) \quad (2)$$

A frequência de interação quadrupolar, ω , pode ser definida em função do momento quadrupolar Q do núcleo, do gradiente de campo elétrico V e do spin nuclear I , segundo a equação

$$\omega = \frac{Q|V|}{4I(2I+1)\hbar} \quad (3)$$

onde h é a constante de Planck, por ser a interação quantizada. Para um núcleo com $I=5/2$, segue-se que ω pode dobrar-se em 3 níveis de energia: $\pm 5/2$; $\pm 3/2$ e $\pm 1/2$. A transição entre os dois níveis de energia mais baixa é definida por ω_0 , frequência de interação quadrupolar fundamental.

O gradiente de campo elétrico V sentido pelo núcleo depende da microsimetria imposta principalmente pelo arranjo dos ligantes do átomo que contém o núcleo. Assim, define-se o parâmetro de assimetria η , dependente dos componentes de V , tal que:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (4)$$

com $|\eta| \cong |V_{yy}|/|V_{xx}|$, com $0 \leq \eta \leq 1$, por convenção.

Num cristal, o gradiente de campo elétrico V que interage com o momento quadrupolar não é o mesmo para todos os núcleos, pois sendo intrínseco do arranjo dos ligantes, ele é suscetível a variações impostas por imperfeições e/ou impurezas na rede. Distó resulta uma distribuição de frequências quadrupolares em torno do valor de ω_0 , caracterizada pela sua largura relativa, δ :

$$\delta = \frac{\sigma}{\omega_0} \quad (5)$$

onde σ representa o desvio padrão da distribuição.

Os campos perturbantes sobre um núcleo podem sofrer flutuações ao acaso, que no caso de sólidos, podem ser devidas às vibrações da rede e movimentos internos dos átomos. O fator de atenuação fica dependente de uma constante de relaxação λ .

Os dados experimentais das medidas de correlação angular perturbada diferencial devidamente tratados fornecem os valores de ω_0 , η , δ e λ .

PARTE EXPERIMENTAL

O núcleo sonda

As medidas de correlação angular foram efetuadas utilizando-se a cascata 153-482 keV do núcleo ^{181}Ta , alimentada a partir do ^{181}Hf . Para a obtenção deste isótopo, o $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ foi irradiado por 8 horas no tubo central do reator

TRIGA, do IPR/Nuclebrás de Belo Horizonte, MG, sob fluxo de nêutrons térmicos de aproximadamente 4.10^{12} n/cm²/s. O núcleo pai, ¹⁸¹Hf, possui meia vida de 42 dias, o que facilita as medidas, uma vez que levam de 4 a 5 dias, em média, para serem obtidas. O nível intermediário do núcleo ¹⁸¹Ta apresenta spin +5/2 e momento quadrupolar Q=2.5 barns e tem vida média de 15,5 ns, numa faixa excelente para medidas de correlação angular. Os parâmetros de correlação angular não perturbada do núcleo sonda são bem conhecidos^{17, 18}.

Detetores e eletrônica associada

Na montagem utilizada para as medidas de correlação angular, a mudança periódica de ângulo se fazia automaticamente a cada duas horas.

O sistema de detecção consistia de dois detetores, sensíveis indiferentemente às radiações de 133 e 482 keV, um fixo e outro móvel, sendo constituídos de cristais de NaI(Tl), ambos com 38mm de diâmetro e espessuras de 38 e 50mm, respectivamente, com poder de resolução de 6,9% para radiação de 662 keV do ¹³⁷Cs.

O esquema da eletrônica associada aos detetores está representada na Fig. 1, sendo do tipo convencional "rápido-lento". Os pulsos da parte "rápida" do circuito, que garantem a resolução em tempo do sistema, provenientes de um CTA ORTEC-437A, eram levados através de um conversor modelo HP 5416B até um multicanal Hewlett Packard. Os pulsos "lentos", que garantem a resolução em energia, oriundos de um modelo ORTEC 418A, chegam ao processador HP 5422B do multicanal onde era feita a coincidência final com os pulsos do CTA. Os dados correspondentes a cada ângulo eram acumulados em uma memória equivalente a 1024 canais. Nos primeiros 512 canais eram acumuladas as coincidências correspondentes ao ângulo de 180° e aquelas correspondentes a 90°, do canal 513 em diante. Quando o número de coincidências chegava a cerca de 6.10^4 a medida era interrompida e os dados do multicanal eram codificados em fita de papel, no código ASCII, por meio de um teletipo da Teletype.

Amostras

As medidas foram efetuadas em amostras policristalinas acondicionadas em tubos de alumínio com dimensões médias de 17mm de altura, 3,2mm de diâmetro externo e 2,7mm de diâmetro interno. Estes porta-amostras foram montados sobre uma base dotada de dois parafusos micrométricos perpendiculares que, devido aos passos suficientemente finos, garantiam uma centralização da fonte com erro inferior a um por cento.

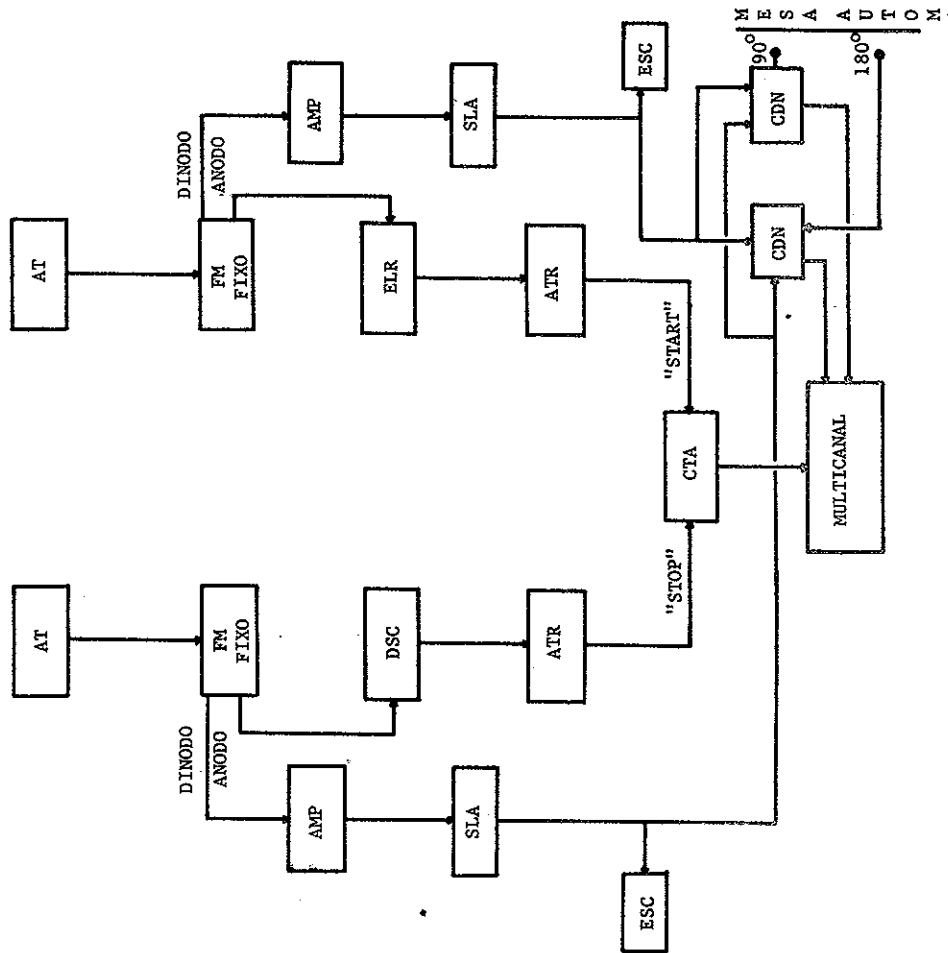


FIG. 1 — Diagrama de bloco da montagem eletrônica associada à mesa automática.

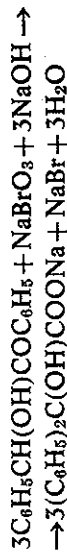
LEGENDA:

- AT : Alta tensão
- FM : Fotomultiplicador
- AMP : Amplificador
- DSC : Discriminador 100 MHz
- SLA : Seletor de Amplitude
- ELR : Discriminador de ruídos
- ATR : Atrasador variável
- ESC : Escala
- CTA : Conversor de tempo em amplitude
- CDN : Coincidência

Os cálculos da anisotropia, que corrigiam os erros da centralização, e os dos coeficientes $A_2G_2(t) = A_2(t)$ experimentais foram efetuados pelo computador PDP 111 do Departamento de Física — ICEX, da UFMG. Para o ajuste dos dados experimentais com as curvas teóricas da correlação angular, fazia-se variar os parâmetros ω_0 , η , δ e λ até se encontrar um conjunto de valores que minimizavam a soma dos quadrados dos desvios, ponderada pelos erros experimentais, χ^2 . Nesta minimização, feita pelo algoritmo de MARQUARDT¹⁹, utilizou-se o computador Burroughs/B6700, também da UFMG, com programa cedido pelo Grupo de Correlação Angular da Universidade de Grenoble (França), tendo sofrido adaptações por FABRIS *et alii*¹².

Preparação do ácido benzílico, $(C_6H_5)_2C(OH)COOH$

O ácido benzílico foi obtido pelo rearranjo benzílico da benzoína²⁰, com rendimento de 90%.



O ácido benzílico, apresentou P.F.(148-150°C), M^+ (228 u.m.a.) e espectro de infravermelho concordantes com a literatura^{21,22}.

Preparação do tetrakisbenzilatoháfnio(IV)²³

Aqueceram-se entre 80 e 90°C, 100ml de uma solução de oxicloreto de háfnio, preparada pela dissolução de 0,100g de $HfOCl_2 \cdot 3H_2O$ em HCl 1:1. Foram adicionados 50ml de solução 0,18 M do ácido benzílico e em seguida a mistura foi digerida, com agitação, por cerca de 30 minutos, na mesma faixa de temperatura acima, quando ocorreu a formação de um precipitado. A mistura foi filtrada à temperatura ambiente em funil de vidro sinterizado. O sólido foi lavado duas vezes com 2,0ml de acetona e secado em dessecador a vácuo por 24 horas.

A caracterização do tetrakisbenzilatoháfnio(IV) foi feita por espectroscopia no infravermelho e pelo seu conteúdo em HfO_2 , obtido por combustão a 1.000°C.

Tentativa de preparação do tetrakisbenzilatoháfnio(IV) marcado

O método empregado foi o mesmo descrito acima, onde a única alteração foi o uso de oxicloreto de háfnio irradiado conforme procedimento já citado. Neste caso, porém, o composto formado tinha um aspecto vítreo, diferente do análogo inativo que, observado ao microscópio, era microcristalino.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geralmente, o preparo de amostras marcadas é feito do mesmo modo que uma amostra inativa. Para tanto, as condições de preparação de um composto são estabelecidas a partir de reagentes inativos, o que permite caracterizá-los pelos métodos usuais de análise. Quando o método de síntese é otimizado, o composto marcado é então preparado a partir de reagente previamente irradiado nas condições necessárias à obtenção do isótopo radioativo pretendido. Uma vez que a natureza química do reagente não é alterada, a síntese do composto marcado não deve apresentar nenhuma dificuldade adicional a não ser aquelas inerentes à manipulação de materiais radioativos.

No presente trabalho foram estabelecidas as condições experimentais necessárias à preparação do complexo tetrakisbenzilatoháfnio(IV), a partir de oxicloreto de háfnio inativo, o qual foi devidamente analisado e caracterizado. No entanto, quando foram feitas tentativas de preparação do mesmo composto, a partir de oxicloreto de háfnio irradiado, mesmo fazendo variar as condições e os solventes empregados, não foi possível obter-se um composto marcado com as mesmas características de pureza do tetrakisbenzilatoháfnio(IV) inativo.

O produto marcado, ao qual chamaremos de tetrakisbenzilatoháfnio(IV) marcado, não pode ser submetido aos métodos físicos de análise por se tratar de material radiativo, porém pode ser objeto de estudo pela técnica da correlação angular perturbada diferencial. A variação de $A_2(t)$ e os valores dos demais parâmetros de interação hiperfina ω_0 , η , δ e λ são apresentados na Fig. 2, os quais foram obtidos a 295 K.

Pode-se perceber a quase inexistência de oscilação de $A_2(t)$, o que sugere um composto que não apresenta estrutura cristalina, ou mesmo microcristalina, definida. Esta evidência é reforçada pelo elevado valor de δ , $58,1 \pm 6,7\%$, que está relacionado com uma larga distribuição de frequências quadrupolares, o que provoca a considerável atenuação do comportamento oscilatório de $G_2(t)$, caracterizando um grande número de defeitos e/ou impurezas na rede cristalina do composto. Além disso, foram observados efeitos de relaxação do sistema, com $\lambda = 0,011 \pm 0,001 \text{ ns}^{-1}$.

Por outro lado é necessário salientar que o método de ajuste dos dados experimentais às curvas teóricas da correlação angular é feito pelo processo

$\omega_0 = 647 \pm 78$ Mrd/s
 $\eta = 0$
 $\delta = 58,1 \pm 6,7\%$
 $\lambda = 0,011 \pm 0,001$ ns⁻¹

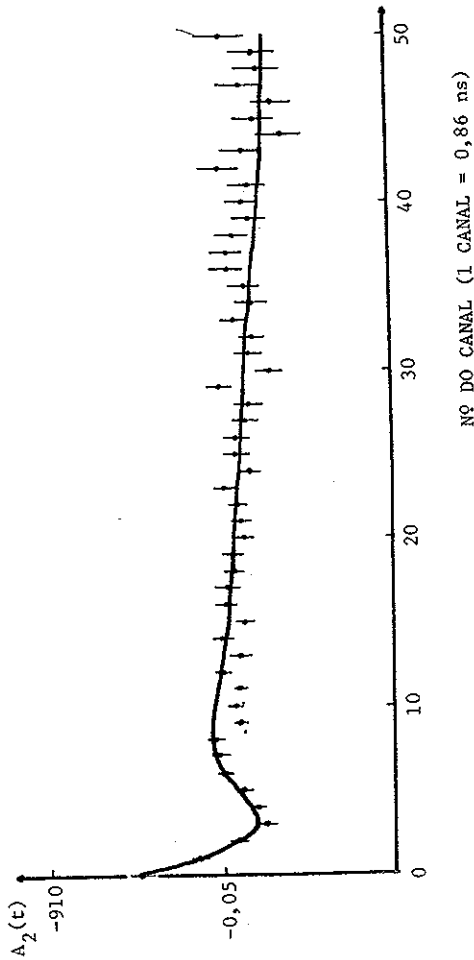
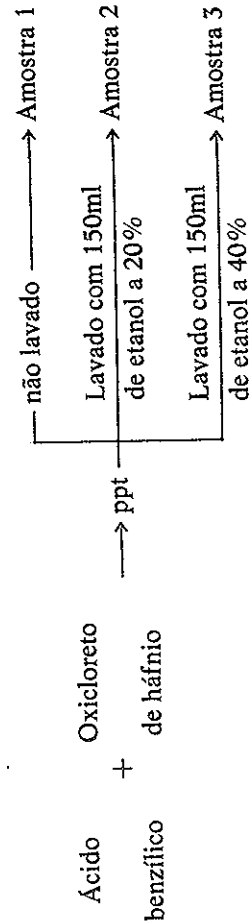


FIG. 2 — Variação do parâmetro $A_2(t)$ para o tetrakisbenzilatohafnio (IV).

iterativo o que, para o composto em estudo só pode ser obtido quando se fixava arbitrariamente em zero o valor do parâmetro de assimetria η .

Em vista destes resultados, foram realizadas medidas de correlação angular em amostras preparadas sob condições diferentes daquelas descritas na parte experimental, conforme esquema abaixo:



Na Fig. 3 estão apresentadas as variações dos parâmetros $A_2(t)$ para estas amostras. De várias tentativas de ajuste dos dados experimentais efetuadas, nenhuma foi satisfatória.

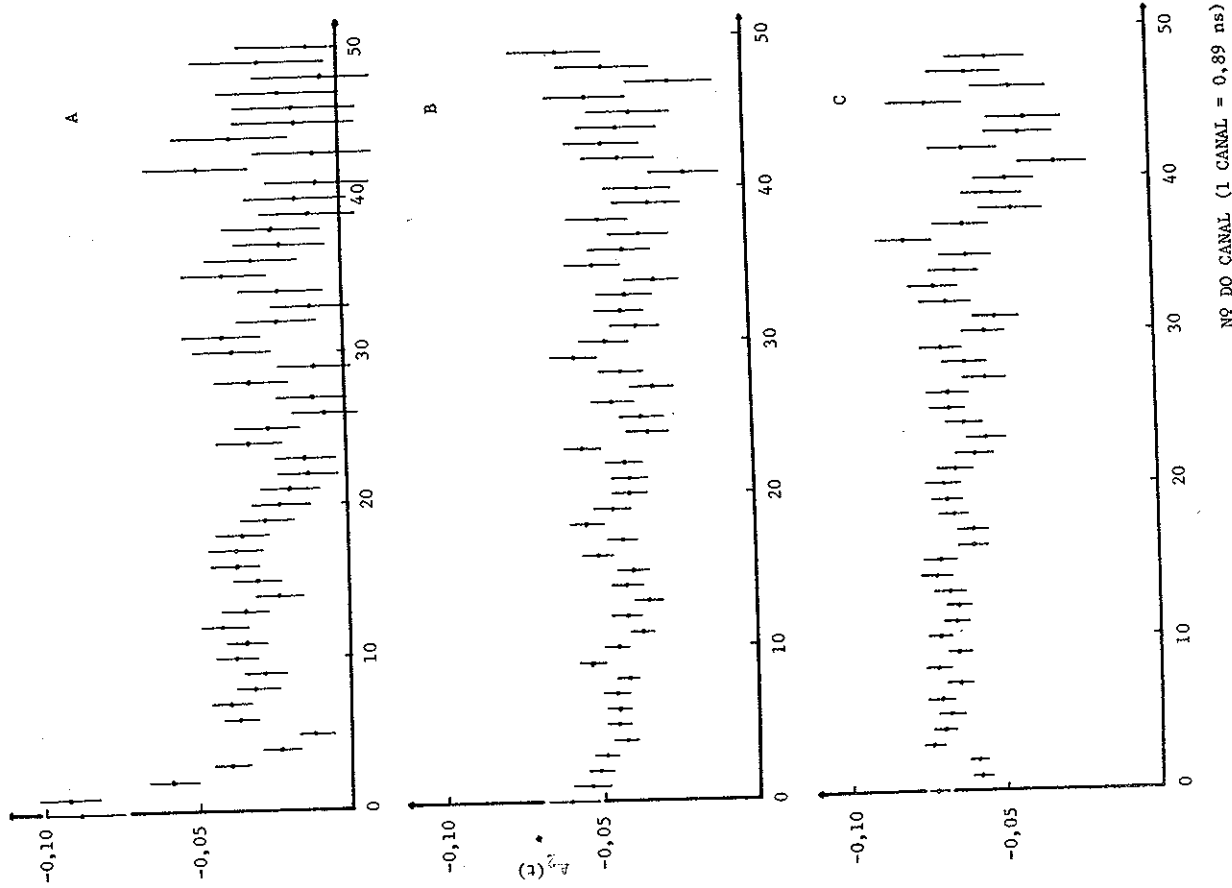


FIG. 3 — Variação do parâmetro $A_2(t)$ para o composto ácido benzílico-hafnio

- A. Precipitado não lavado
- B. Precipitado lavado com 150ml de álcool etílico a 20%
- C. Precipitado lavado com 150ml de álcool etílico a 40%

CONCLUSÕES

As medidas de correlação angular efetuadas no composto tetrakisbenzilato-háfnio(IV) marcado evidenciam a falta de uma estrutura definida para o campo hiperfino sobre os núcleos-sonda, o que leva à hipótese da formação de um complexo entre o ácido benzílico e o oxíclorato de háfnio irradiado de composição não definida. É importante ressaltar que medidas de correlação angular na série análoga [$\{d\text{-RC(H)(OH)CO}_2\}_4\text{Hf}$] ($\text{R}=\text{p-ClC}_6\text{H}_4$, $\text{p-BrC}_6\text{H}_4$ e 2-naftil) mostraram que estes complexos são bem definidos quanto ao campo hiperfino sobre os núcleos-sonda²⁴. Os ligantes desta série apresentam menor impedimento estérico no carbono α à carbonila, em comparação ao ácido benzílico, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C(OH)CO}_2\text{H}$. Este maior impedimento não preveniu a formação do tetrakisbenzilato-háfnio(IV) inativo, mas pode ter tido influência decisiva quanto à formação do composto em estudo. Além disto, é necessário lembrar que a irradiação do háfnio leva à formação do ^{181}Ta , devido ao efeito da desintegração β . De fato, o acréscimo de uma unidade na carga nuclear de certa forma também pode contribuir para explicar os fatos relatados. É interessante mencionar que não temos conhecimento de outros exemplos onde as sínteses de compostos inativos e marcados apresentem o grau de diferenciação observado no presente caso.

AGRADECIMENTOS: Agradecemos ao Prof. Dr. Stanley Ivair Klein, do IQ-UNESP, pelas valiosas discussões e sugestões, assim como ao CNPq e FINEP pelo suporte financeiro.

BARBIERI, R.S. & MARQUES NETTO, A. — Study of tetrakisbenzilatohafnium(IV) by differential perturbed angular correlation (DPAC). *Ecl. Quím.*, São Paulo, **11/12**: 13-23, 1986/87.

ABSTRACT: The complex tetrakisbenzilatohafnium(IV) was synthesized from $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and benzoic acid. The attempted preparation of the analogous compound from irradiated hafnium oxichloride lead however to a non-definite complex according to the hyperfine interactions at the probe nucleus. This is the first example of an irradiated compound which does not correspond to the unactivated analogue.

KEY-WORDS: Angular correlation hyperfine interactions and hafnium complexes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DUNWOTH, J.V. — *Rev. Sci. Instr.*, **11**, 167 (1940).
2. HAMILTON, D.R. — *Phys. Rev.*, **58**, 122 (1940).
3. HEER, E. & NOVEY, T.B. — *In: SEITZ, F. & TURNBALL, D. (eds.), Solid State Physics, Advances in Research and Applications*, v. 9, Academic Press, New York, 1969, p. 199-255.

Ecl. Quím., São Paulo, **11/12**:13-23, 1986/87.

4. SHIRLEY, D.A. — *Science*, **161**, 745 (1968).
5. MEARES, C.F.; BRYANT, R.G.; BALDESCHWIELER, J.D. & SHIRLEY, D.A. — *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **64**, 1155 (1969).
6. LEIPERT, T.K.; BALDESCHWIELER, J. & SHIRLEY, D.A. — *Nature*, **220**, 907 (1968).
7. BAUER, R.; LIMKILDE, P. & GLOMSET, O. — *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 340 (1974).
8. BAUER, R.; LIMKILDE, P. & JOHANSEN, J.T. — *Biochem.*, **15**, 334 (1976).
9. TISSIER, R. — *Thèse de Docteur de 3ème cycle en Chimie Nucléaire, Faculté des Sciences de L'Université de Grenoble, França*, 1970.
10. BOYER, P. — *Thèse de Docteur En-Sciences Physiques, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, França*, 1972.
11. BOYER, P.; TISSIER, A. & VARGAS, J.I. — *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8**, 813 (1972).
12. FABRIS, J.D.; VARGAS, J.I.; MARQUES NETTO, A. & BAUDRY, A.L. — *Radiochim. Acta*, **25**, 85 (1978).
13. BERAUD, R.; BERKES, I.; DANIERE, J.; LEVY, M.; MAREST, G.; ROUGNY, R. & VARGAS, J.I. — *Proc. R. Soc. London*, **311A**, 185 (1969).
14. VARGAS, J.I.; BERTHIER, J.; HOCQUENGHEM, J.C.; RIBOT, J.J. & BOYER, P. — *Proc. R. Soc. London*, **311A**, 191 (1969).
15. MARQUES NETTO, A. & ABBE, J.Ch. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2235 (1975).
16. ABBE, J.Ch. & MARQUES NETTO, A. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2239 (1975).
17. SNYDER, E.S. & FRANKEL, S. — *Phys. Rev.*, **106**, 755 (1957).
18. MCGOWAN, F.K. — *Phys. Rev.*, **93**, 163 (1954).
19. MARQUARDT, D.W. — *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11**, 431 (1963).
20. BALLARD, D.A. & DEHN, W.M. — *In: GILMAN, H. & BLATT, A.H. — Org. Synth. Collec.*, 2ª ed., vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 1956.
21. SADTLER STANDARD SPECTRA, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, s.d.
22. DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUNDS, 4ª ed., Eyre & Commercial Stodtiswoode, London, 1965.
23. HAHN, R.B. & JOSEPH, P.T. — *J. Am. Chem.*, **72**, 1298 (1956).
24. BARBIERI, R.S.; KLEIN, S.I. & MARQUES NETTO, A. — Trabalho a ser publicado.

Recebido para publicação em 27.05.87