

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/S0100-46702002000100002>

EFEITOS ÓPTICOS - ELETRÔNICOS DE SOLVENTES NAS POLARIZABILIDADES ELETRÔNICAS DO ÍON Ni^{2+} NO COMPLEXO $[Ni(C_3H_4N_2)_6](CF_3SO_3)_2$.

Hiléia Karla Silva de SOUZA*

Emanuel Alves SOUSA*

Afrânio Gabriel da SILVA*

Dulce Maria de Araújo MELO*

Francisco José Santos LIMA*

RESUMO: Polarizabilidades eletrônicas foram determinadas para o sal de tetrakis(perfluorometanosulfonato) de níquel e para o complexo com imidazol, em soluções de metanol e de acetonitrila. A partir dos espectros eletrônicos, registrados numa concentração de 10^{-3} mol L⁻¹ e pelo uso de um programa SIMP2FOS para o cálculo da força do oscilador experimental e POLAZ-F para o cálculo das polarizabilidades eletrônicas, foi possível perceber a distinta influência dos solventes na deformação da nuvem eletrônica do níquel (II).

PALAVRAS-CHAVE: Complexos de níquel, tetrakis(perfluorometanosulfonato)s, imidazol, força do oscilador, polarizabilidade eletrônica.

Introdução

Os compostos de coordenação dos metais de transição são de muita importância em todas as áreas da química, desempenhando papéis significantes em campos que vão desde a biologia e a medicina até a agricultura e a metalurgia⁹.

As interações elétricas e seus efeitos são propriedades fundamentais para informações sobre o comportamento destes complexos, expandindo assim suas aplicações¹. Quando a radiação

eletromagnética interage com uma espécie química e ocorre uma transição eletrônica, uma deformação na nuvem eletrônica é simultaneamente realizada, reorganizando a distribuição eletrônica espacial, em níveis de energia próprios de cada sistema. Um conhecimento detalhado de como ocorre esta redistribuição eletrônica, é de fundamental importância para a compreensão dos fenômenos e dos mecanismos fotofísico e fotoquímico que possuem capacidade aplicativa destes sistemas em diversos materiais^{1,2,5-8}.

Neste trabalho, estudamos o complexo $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ¹⁰ investigando a distorção eletrônica deste complexo e de seu respectivo sal sob o efeito do campo elétrico oscilante externo, com o objetivo de caracterizar espectroscopicamente esse novo composto de adição, em soluções metanólica e acetonitrílica.

Polarizabilidades estáticas e dinâmicas

A polarizabilidade de um átomo ou molécula avalia a distorção da nuvem eletrônica em uma espécie quando condicionada a interação de um campo elétrico com a matéria, visto que, quando isto ocorre provoca uma assimetria de carga (momento de dipolo induzido) e um abaixamento do campo elétrico aplicado^{1,5-8}.

A polarizabilidade é definida matematicamente pela equação

$$a = m_{OK} / |e_{OK}|$$

a = polarizabilidade

m_{OK} = momento de dipolo de transição induzido

e_{OK} = campo elétrico aplicado

A polarizabilidade pode ser classificada como estática e dinâmica de acordo com a natureza do campo elétrico.

Experiências mostram que a polarizabilidade eletrônica avalia a dependência da distorção da nuvem eletrônica, quando ocorre uma transição causada pela interação de um campo elétrico oscilante com uma espécie opticamente ativa e pode ser avaliada a partir da força do oscilador experimental, através das expressões^{1,5-8}:

$$a = \frac{e^2}{4\pi^2 Me} \sum \frac{P_{OK} (v_{OK}^2 - v^2)}{(v_{OK}^2 - v^2) + 4v'^2 v^2}$$

para o elétron oscilando em fase com radiação incidente, e

$$\alpha' = \frac{2vv'}{v_{OK}^2 - v^2} \alpha$$

para o elétron oscilando fora de fase.

Onde :

α' = polarizabilidade fora de fase

M_e = massa do elétron

e = carga do elétron

P_{OK} = força do oscilador relativa à transição de frequência ν_{OK}

ν_{OK} = frequência do baricentro da transição

ν = frequência da radiação incidente

ν' = frequência associada à contribuição de forças dissipativas (efeitos radiativos e/ou térmicos), apresentando valores bem menores quando comparada com a frequência de transição.

É esperado que o elétron responda simultaneamente à radiação incidente oscilando em fase com a mesma frequência. As frequências associadas às contribuições dissipativas, que consideram efeitos perturbacionais da radiação incidente com o sistema, podem ser teoricamente avaliadas pela expressão:

$$\nu' = \frac{2\pi e^2}{3M_e c^3} \nu \nu_{OK}$$

Onde c é a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo.

A dependência da polarizabilidade com a frequência da radiação incidente é avaliada experimentalmente utilizando a equação:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi M_e} \sum \frac{P_{OK} (1 - k^2)}{\nu_{OK}^2 (1 - k^2)^2 + 4\nu'^2 k^2}$$

Onde k é uma variável perturbacional que simula teoricamente o efeito da variação do campo elétrico incidente na espécie sob investigação.

Algumas observações importantes podem ser enumeradas a partir da expressão acima^{1,5-8}.

a) Para frequências muito baixas ($\nu \ll 0$), a polarizabilidade assume um valor constante e pode ser calculada por

$$\alpha \approx (e^2/4\pi M_e) S (P_{OK}/\nu_{OK});$$

b) Aumentando a frequência ν , α aumenta consideravelmente até atingir seu valor máximo positivo, quando

$$\nu = \nu_{OK} [1 - (2\nu'/\nu_{OK})]^{1/2};$$

c) A partir desta frequência, α decresce e se anula ($\nu = \nu_{OK}$), alcançando valores negativos para $\nu > \nu_{OK}$;

d) O valor mínimo negativo de a é encontrado quando:

$$n = n_{OK} [1 + (2n'/n_{OK})]^{1/2};$$

e) Para $n \gg n_{OK}$, o sentido do campo muda de orientação muito rapidamente e a se aproxima de zero assintoticamente por baixo (a assume valores negativos), já que o elétron opticamente ativo não contribui mais para o momento de dipolo induzido, devido as suas características intrínsecas de ligação no ambiente físico-químico da espécie, impedindo a reorientação simultânea (efeito contrário causado pelo campo elétrico à oscilação do elétron óptico);

f) a' se anula para a frequência fora do intervalo de ressonância e assume seu valor máximo quando $n = n_{OK}$.

Parte Experimental

Os espectros eletrônicos da espécie $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ e seu respectivo sal foram registrados em um espectrofotômetro UV-Visível Hitachi U2000 usando célula de quartzo com 1,00 cm de caminho óptico, a temperatura de 23 °C, em soluções de metanol e acetonitrila.

A força do oscilador e a frequência do baricentro da transição foram obtidos a partir dos espectros eletrônicos dos compostos estudados, usando o método da integração de Simpson e uma programa SIMP2FOS.

As polarizabilidades estáticas e dinâmicas para o elétron oscilando em fase e fora de fase, foram calculadas através do programa POLAZ-F⁵⁻⁸, usando os dados obtidos a partir dos dados do programa SIMP2FOS, que foi desenvolvido para tal propósito. As transições pesquisadas foram: ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$ e ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ para os sais e ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ e ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ para complexos que têm geometria octaédrica. O diagrama de energia para a geometria octaédrica d^8 e as transições pesquisadas estão representadas na [Figura 01](#).

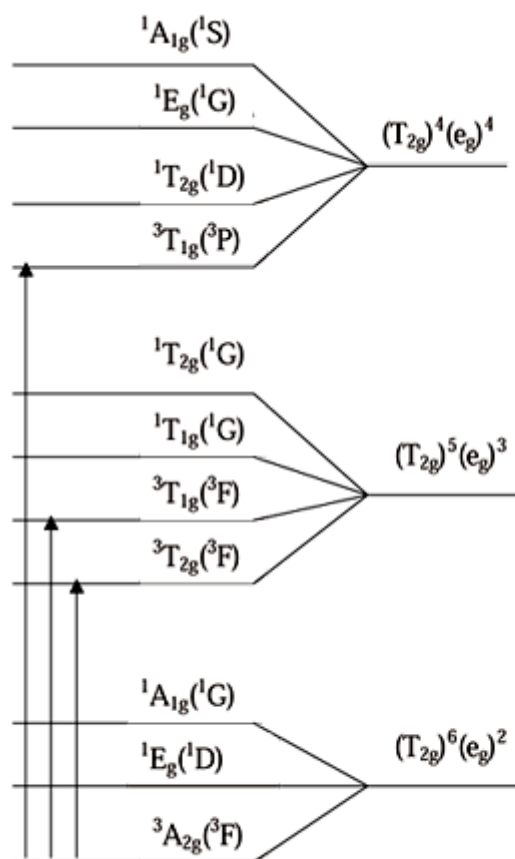


Figura 01- Diagrama de níveis de energia para geometria octaédrica (configuração d^8)

Resultados e Discussão

Resultados anteriores¹⁰ de medidas de condutância molar em solução acetronitrílica e metanólica, a uma concentração de 10^{-3} mol/L, evidenciaram que o ânion não está coordenado ao átomo central³.

Observou-se a influência do solvente na esfera de coordenação, visto que os espectros eletrônicos do complexo e do sal indicaram uma diferença de intensidade nos espectros ([Figuras 02-04](#)). A força do oscilador⁵, quantifica a intensidade da transição retratando as variações sofridas pelo ambiente químico ([Tabela 01](#)).

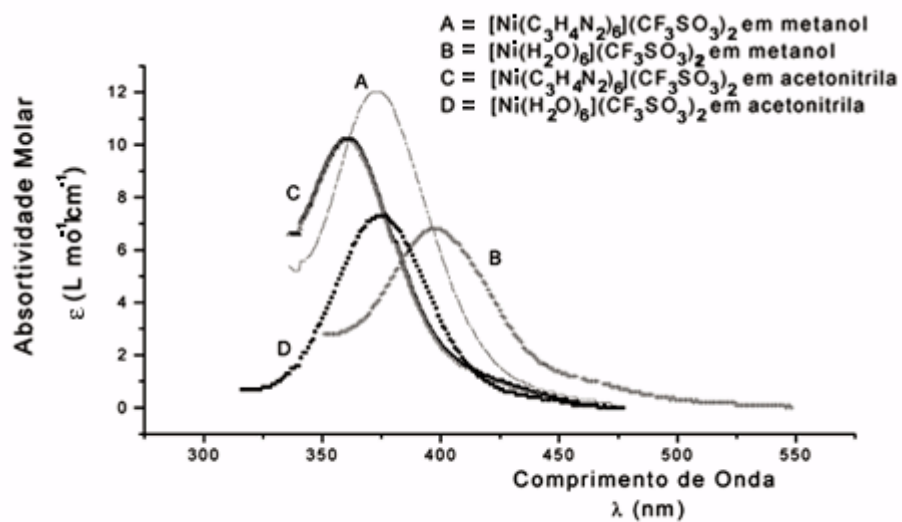


Figura 02- Espectros eletrônicos para a transição ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$

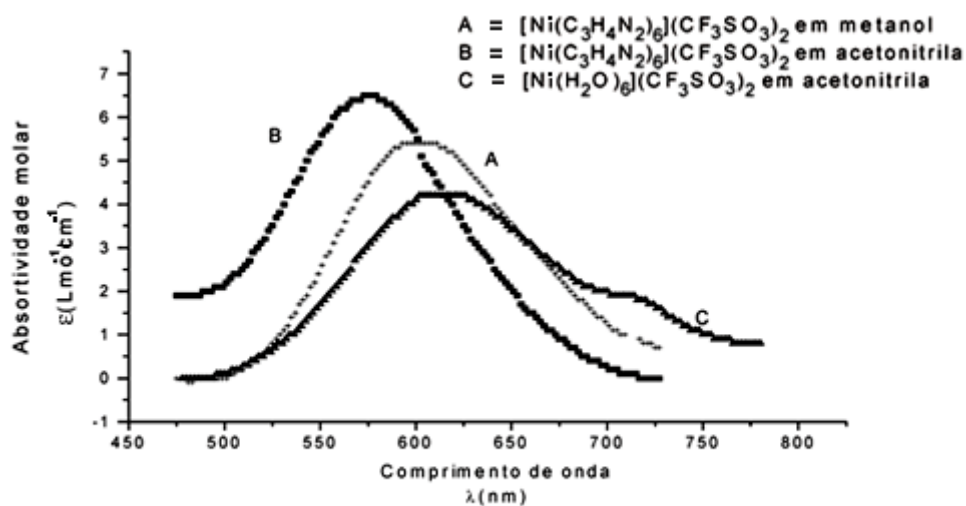


Figura 03- Espectros eletrônicos para a transição ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$

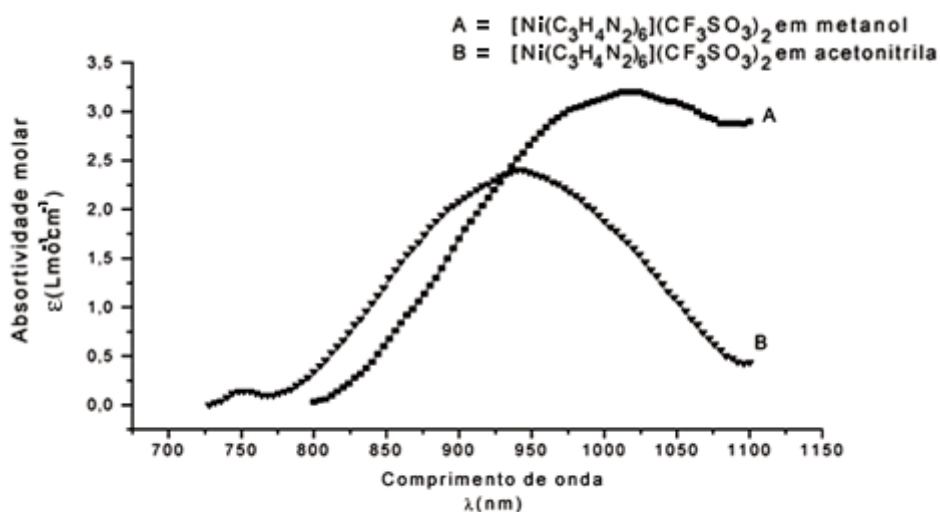


Figura 04 - Espectros eletrônicos para a transição ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$

Tabela 01 - Transições, frequência do baricentro e força do oscilador para os compostos estudados.

Composto	S	Transição	Comprimento		
			de onda (intervalo) (nm)	ν_{OK} (10^{14}HZ)	P_{OK} ($\times 10^5$)
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	M	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	351-550	7,44	9,61
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	A	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	316-470	7,99	10,24
		${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$	490-780	4,75	6,46
$[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	M	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	336-474	7,96	16,34
		${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$	491-727	4,87	6,99
		${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$	800-1100	3,04	2,69
$[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$	A	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	336-466.8	8,13	12,51
		${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$	475-721	5,24	8,87
		${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$	736-1100	3,20	2,21

S = Solvente, M = Metanol , A = Acetonitrila

Para a transição ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ no sal os valores calculados da força do oscilador foram menores quando comparados aos espectro dos complexos nos mesmos solventes, onde esta diferença está mais acentuada para o composto em metanol, devido a uma maior perturbação no ambiente químico.

A polarizabilidade que relaciona simultaneamente a força do oscilador e a frequência associada a respectiva transição, pode ser avaliada a partir de dados espectroscópicos. Os espectros do sal em solução apresentam valores de polarizabilidades estáticas (a_{est}), dinâmicas em fase (máxima ($a_{máx}$))

e mínima (α_{\min}) e fora de fase máxima (α') menores, para a transição ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$ quando comparadas aos espectros dos complexos no mesmo solvente. Esta diferença está mais acentuada para o complexo em metanol, devido a este solvente possuir maior DN (donor number)⁴ (metanol; 20 e acetronitrila; 14.1). Neste caso, a facilidade na expansão da nuvem, quando o cátion é submetido a interação do campo elétrico da luz, se torna mais viável.

Os resultados dos cálculos efetuados encontram-se na [Tabela 02](#), onde se observa que em ambos os sistemas (sal e complexo) a configuração eletrônica é mais facilmente distorcida nos complexos nas referidas transições nos diferentes solventes ([Figura 05](#)). Observa-se, também, que para a polarizabilidade o DN dos solventes nestes sistemas foi decisivo para a ordem de suas magnitudes.

Tabela 02 - Polarizabilidades estáticas (α_{est}) e dinâmicas em fase (máxima ($\alpha_{\text{máx}}$) e mínima (α_{min}) e fora de fase máxima (α') para os compostos estudados.

Composto	S	Transição	α_{est} (10^{-27})	$\alpha_{\text{máx}}$ (10^{-20})	α_{min} (10^{-20})	α' (10^{-20})
[Ni (H ₂ O) ₆](CF ₃ SO ₃) ₂	M	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	1,116	1,900	-1,900	3,802
[Ni (H ₂ O) ₆] (CF ₃ SO ₃) ₂	A	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	1,028	1,628	-1,628	3,256
		${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$	1,838	4,900	-4,896	9,801
[Ni(C ₃ H ₄ N ₂) ₆](CF ₃ SO ₃) ₂	M	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	1,656	2,634	-2,634	5,270
		${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$	1,894	4,924	-4,900	9,856
		${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$	1,877	7,826	-7,780	15,671
[Ni(C ₃ H ₄ N ₂) ₆](CF ₃ SO ₃) ₂	A	${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$	1,215	1,894	-1,892	3,788
		${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$	2,070	5,002	-4,999	10,004
		${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)$	1,414	5,655	-5,638	11,309

Solvente, M = Metanol, A = Acetonitrila, $\alpha = \text{stc}^2\text{s}^2\text{g}^{-1}$ ou $|\text{cm}^3|$

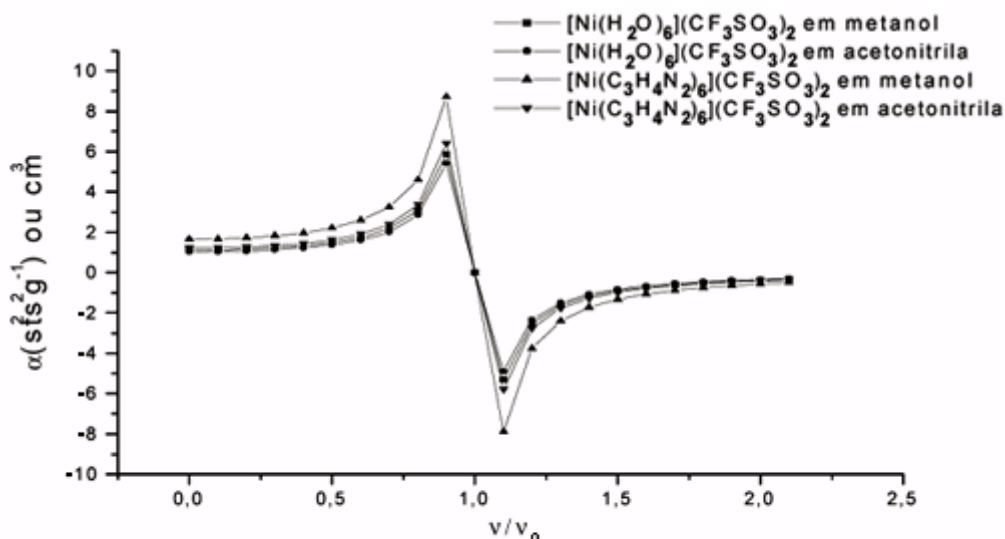


Figura 05 - Polarizabilidades eletrônicas dos compostos para a transição ${}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)$

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e pela concessão de bolsa de Iniciação Científica.

SOUZA, H.K.S. et al. Optic-electronic effects of the solvents in the electronic polarizabilities of the Ni^{2+} ion in the $[Ni(C_3H_4N_2)_6](CF_3SO_3)_2$ complex. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.27, p. , 2002.

ABSTRACT: *Electronic polarizabilities were obtained for the salt of nickel trifluorometanesulfonate and for the complex with imidazole, in methanol and acetonitrile solutions. Starting from the electronic spectra, registered in a concentration of $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ and using the program SIMP2FOS to calculate the force of the experimental oscillator and POLAZ-F to calculate the electronic polarizabilities, it was possible to notice the different influence of the solvents in the deformation of the electronic cloud of the nickel (II).*

KEYWORDS: *Nickel compounds, trifluorometanesulfonate, imidazole, oscillator strength, electronic polarizability.*

Referências Bibliográficas

1 ATKINS, P.W. *Molecular quantum mechanics*. 2 ed. Great Britain:Oxford University Press, 1983.

[[Links](#)]

2 FIGGS, B. N. *Introduction to ligand fields*. USA: Interscience Publishers,1977. [[Links](#)]

3 GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization

of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, v.7, p.81-122, 1971. [[Links](#)]

4 GUTTMAN, V. Empirical parameter for donor and acceptor properties of solvents. *Eletochim. Acta*, v.21, p.61-70, 1976. [[Links](#)]

5 LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G.; SILVA, A. O.; BRAGA, C. C. M.; LIMA, A. J. P.; CARDOSO, M. C. C.; BRITO, H. F. A força do oscilador na avaliação de intensidades espectrais. *An. Assoc. Bras. Quím.*, v.45, n.1, p. 31-35, 1996. [[Links](#)]

6 LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G.; ESPINOLA, J. G. P.; OLIVEIRA, S. F.; TEOTONIO, E. E. S. Avaliação de polarizabilidades eletrônicas nas transições hipersensitivas dos percloratos de neodímio (com algumas acetamidas) em solução acetônica. *An. Assoc. Bras. Quím.*, v.47, n.2, p.158-163 1998. [[Links](#)]

7 LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G.; MELO, D. M. A.; SILVA, A. O. Polarizabilidades estáticas e dinâmicas em transições hipersensitivas de íons lantanídeos-III. *An. Assoc. Bras. Quím.*, v.44, n.4, p.44-49, 1995. [[Links](#)]

8 LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G; and ASSIS, E. F. Stactic and dynamic polarizability in hypersensitive transitions on lanthanide picrate compounds. *An. Assoc. Bras. Quím.*, v.47, n.2, p.164-169,1998. [[Links](#)]

9 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. *Inorganic chemistry*. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1994. [[Links](#)]

10 SOUZA, H. K. S.; MELO, D. M. A.; SILVA, Z. R.; ALVES, W. A.; ZINNER, L. B.; VICENTINI, G.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. Synthesis, characterization and structure of the complex: Nickel hexakis(imidazole) bis(trifluoromethanesulfonate). *An. Assoc. Bras. Quím.*, v.49, n.3, p.159-164, 2000. [[Links](#)]

Recebido em 25.06.2001

Aceito em 04.09.2001

*-Departamento de Química – CCET - Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN - 59072-970 - Natal – RN - Brasil