POLARIZABILIDADES ELETRÔNICAS DO ACETATO DE URANILA DIHIDRATADO $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ EM SOLUÇÃO AQUOSA

ELECTRONIC POLARIZABILITIES OF DIHYDRATED URANYL ACETATE $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ IN AQUEOUS SOLUTION

Lima, Francisco José Santos*; Costa, Luiz Henrique Medeiros da; Silva, Ademir Oliveira da

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Faculdade de Química, Departamento de Química Ambiental,
Av 23 de maio, 8902, cep 23456-009, Natal – RN, Brasil

** Autor correspondente*
e-mail: limafjs@yahoo.com 8,

Received 12 March 2018; received in revised form 30 May 2018; accepted 14 June 2018

RESUMO

Estudos eletrônicos em sistemas moleculares têm sido utilizados para avaliar a possibilidade de melhoramentos na eficiência em processos físico-químicos de interesse em dispositivos eletrônicos. Temos estudado sistemas complexos moleculares protótipos, em nossa área de pesquisa, especialmente envolvidos em transferência de elétrons intra- e intermoleculares. Neste trabalho, realizamos o registro espectral do acetato de uranila dihidratado, em solução aquosa, para caracterizar suas propriedades espectrais, referente a deformação da configuração eletrônica, frente a incidência de radiação uv-visível, com a finalidade de funcionalizar as propriedades espectrais do urânio, pela inserção de espécies doadoras de pares de elétrons. Para isso avaliamos as polarizabilidades eletrônicas, pelo uso do programa POLAZ-F2.

Palavras-chave: Polarizabilidades eletrônicas, acetato de uranila, força do oscilador.

ABSTRACT

Electronic studies in molecular systems have been used to evaluate the possibility of improvements in the efficiency of physicochemical processes of interest in electronic devices. We have studied complex molecular systems prototypes in our research area, especially involved in intra- and intermolecular electron transfer. In this work, we performed the spectral recording of uranyl acetate dihydrate in aqueous solution to characterize its spectral properties, related to the deformation of the electronic configuration, against the incidence of uv-visible radiation, in order to functionalize the spectral properties of uranium, by the insertion of donor species of electron pairs. For this we evaluate the electronic polarizabilities, by the use of the program POLAZ-F2.

Keywords: Electronic polarizability, uranyl acetate, oscillator strenght.

INTRODUÇÃO

Em termos gerais, a polarizabilidade de uma molécula está associada à capacidade de deformação de sua nuvem eletrônica pela influência de um campo elétrico externo. Assim átomos ou moléculas maiores tendem a ser mais facilmente polarizáveis. A polarizabilidade, de certa forma, é uma medida da extensão que uma carga eletrônica em uma molécula pode ser deslocada, pela presença de um agente externo, podendo ser um átomo vizinho, uma molécula adjacente, um campo elétrico/magnético, ou a radiação eletromagnética (ATKINS, 1991; KAUZMANN, 1957).

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 eletrônica é uma propriedade que avalia a redistribuição eletrônica de uma molécula, quando interage com a radiação eletromagnética e ocorre uma transição eletrônica, ocasionando uma distorção de sua nuvem de elétrons, podendo ser avaliada através do registro do espectro eletrônico de espécies opticamente ativas, pelo uso da força do oscilador e da frequência da transição, envolvendo as expressões:

i) Para a polarizabilidade em fase,

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 M_e} \sum \frac{P_{ok}(V_{ok}^2 - \nu^2)}{(V_{ok}^2 - \nu^2)^2 + 4\nu'^2 \nu^2}$$

e ii) a polarizabilidade fora-de-fase,

$$\alpha' = \frac{2\nu\nu'}{V_{OK}^2 - \nu^2} \alpha,$$

conforme metodologia já discutida na literatura (VICENTINI et al., 1995; LIMA et al., 1998).

O sistema químico estudado neste trabalho é um composto de urânio ligado a dois íons acetatos e duas moléculas de água que se apresenta sob a forma de um pó fino de coloração amarelada e que possui estequiometria $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$, para o qual foi registrado o espectro uv-visível em solução aquosa. Na Figura 01 é possível observar a modelagem molecular do composto concordante com a literatura pesquisada e publicada (COSTA et al., 2015).

Figura 01 - Modelagem molecular do acetato de urânio dihidratado.

Estudos prévios de decomposição térmica em atmosfera de ar mostraram que este composto é estável termicamente até 80 °C (CLOUGH, et al., 1969; HOWATSON and GREV, 1975; COSTA et al., 2015), donde começa a se decompor em frações moleculares que são consistentes com as seguintes atribuições:

1ª Etapa (84 – 163 °C)

Perda de massa de 7,982 % atribuída à saída de 2 moléculas de água, Equação 1.

2ª Etapa (200 – 395 °C)

Perda de massa de 24,503 % atribuída à decomposição de 2 mols de íons acetatos, Equação 2.

finalizando com 67,515% de resíduo que é concordante teoricamente com a estequiometria do óxido de urânio $U_3O_{8(s)}$ proposto, conforme a literatura (COSTA et al., 2015).

PARTE EXPERIMENTAL

A partir do composto $UO_2(H_3CCOO)_2 \cdot 2H_2O$ (MERCK), que foi investigado pelo nosso grupo de pesquisa, foi

preparada uma solução aquosa de concentração $0,1990 \text{ mol L}^{-1}$, medida sua condutância molar a 25°C em banho termostatizado através de um Condutivímetro QUIMIS Q-405, em seguida verificado o índice de refração desta solução e posteriormente, registrado o espectro de varredura uv-visível entre 200-750 nm, em um equipamento UV-VIS SPECTROPHOTOMETER SHIMADZU 1650PC, com duplo-feixe, e precisão de absorbância de $\pm 0,004$ e comprimento de onda de $\pm 0,3 \text{ nm}$, que permite varreduras entre 190 – 1100 nm. A Figura 02 ilustra o espectro do acetato de uranilo dihidratado. Após o registro dos espectros foram calculados a força do oscilador e os baricentros da transição pelos métodos de Drago, Figs e Simpson conforme descrito na literatura (LIMA *et al.*, 2014). Em seguida, pelo uso destes cálculos preliminares, foram então avaliadas as polarizabilidades eletrônicas estática e dinâmicas pelo uso do programa POLAZ-F2, idealizado para este propósito, donde os dados de entrada são valores de força do oscilador f e o baricentro das frequências das transições ν , que podem ser visualizados na Tabela 01.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As avaliações das polarizabilidades estáticas e dinâmicas em fase e fora-de-fase, foram obtidas a partir do programa POLAZ-F2 e pelo espectro de absorção do acetato de uranila em solução aquosa, que apresentaram duas transições e que foram atribuídas ao íon uranilo UO_2^{2+} como (1) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{1u}$ (ou $^3\Pi_{1u}$) e (2) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Delta_{2u}$ (ou $^3\Pi_{2u}$), sendo estas modificadas pelo ambiente químico, segundo o que orienta a literatura (McGLYNN and SMITH, 1961). Os cálculos das polarizabilidades foram realizados através dos dados espectrais previamente obtidos e o espectro e parâmetros espectrais estão mostrados na Figura 02 e Tabela 01, conforme a literatura (LIMA *et al.*, 2008). Observa-se que o espectro mostra um ombro em torno de 410 nm, seguido de um pico em 430 nm que decai e outras transições de menores intensidades vão aparecer entre 460 e 520 nm.

O gráfico do comportamento das polarizabilidades estática e dinâmicas e seus respectivos valores, estão descritos na Figura 03 e Tabela 02, para o composto estudado neste trabalho.

Figura 02 – Espectro eletrônico para o $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em solução aquosa de concentração $0,1990 \text{ mol L}^{-1}$ (LIMA *et al.*, 2008)

Tabela 01 – Propriedades espectrais do $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (LIMA *et al.*, 2008)

Intervalo espectral (nm)	$\int A(\sigma) d\sigma$ (cm ⁻¹)		
	Gaussiana	Simpson	
380 – 528	2198,3	2416,924	
	Força do Oscilador (f)		
	Drago (x10 ⁻⁵)	Figgs (x10 ⁻⁵)	SIMP2FOS (x10 ⁻⁵)
	5.082	4.772	4.416

$\int A(\sigma) d\sigma$ - Coeficiente de absorção integrado
 f - Força do oscilador – adimensional

As polarizabilidades obtidas para o acetato de uranila dihidratado em solução aquosa, foram da ordem de $5,835 \times 10^{-28} \text{ cm}^3$ para a estática e de $\pm 1,061 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ e $2,121 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ para as dinâmicas, e obtiveram valores próximos de alguns sistemas complexados de lantanídeos com ligantes neutros, já estudados por nosso grupo (LIMA *et al.*, 2008), que originaram magnitudes em torno de 1 a $5 (\times 10^{-28}) \text{ cm}^3$ (para α estáticas) e $\pm 0,2$ a $\pm 1,2 (\times 10^{-20}) \text{ cm}^3$ e 0,4 a $2,5 (\times 10^{-20}) \text{ cm}^3$ (para α dinâmicas), em sistemas complexos de percloratos de érbio e de neodímio, respectivamente, com a MMNO (metilmorfolina-N-óxido) (LIMA *et al.*, 2008).

Figura 03 – Polarizabilidades eletrônicas para o $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em solução aquosa de concentração $0,1990 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 02 – Polarizabilidades estática e dinâmicas em fase e fora-de-fase para o $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em solução aquosa de concentração $0,1990 \text{ mol L}^{-1}$.

Transições UO_2^{2+} (atribuição)	α_{est} $\times 10^{-28}$ cm^3	$\alpha_{\text{máx}}$ $\times 10^{-20}$ cm^3	$\alpha_{\text{mín}}$ $\times 10^{-20}$ cm^3	α' $\times 10^{-20}$ cm^3
(1) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow$ $^3\Delta_{1u}$ (ou $^3\Pi_{1u}$)	5,835	1,061	-1,061	2,121
(2) $^1\Sigma_g^+ \rightarrow$ $^3\Delta_{2u}$ (ou $^3\Pi_{2u}$)				

α_{est} - Polarizabilidade estática ($\times 10^{-28} \text{ cm}^3$);
 $\alpha_{\text{máx}}$ - Polarizabilidade máxima ($\times 10^{-20} \text{ cm}^3$);
 $\alpha_{\text{mín}}$ - Polarizabilidade mínima ($\times 10^{-20} \text{ cm}^3$);
 α' - Polarizabilidade fora-de-fase ($\times 10^{-20} \text{ cm}^3$).

Segundo alguns pesquisadores (CARNAL, *et al.*, 1965; HESLOP *et al.*, 1973; MOELLER, 1975; THOMPSON, 1979; HUHEY, 1983; GREENWOOD *et al.*, 1986; HART, 1987; COTTON *et al.*, 1988), é conhecido que os elementos actinídeos (An) possuem um caráter mais covalente nas ligações do que nos lantanídeos (Ln), devido os primeiros possuírem seus orbitais de valência mais externos e propensos à sobreposições orbitais. Diferentemente dos Ln, estes possuem seus orbitais de valência $4f^N$ mais internos, e por isso

mais protegidos do ambiente químico, por orbitais mais externos e não ligantes $5s^2$ e $5p^6$. Devido a isto as magnitudes de polarizabilidades apresentadas pelos sistemas complexos com lantanídeos são justificadas pela natureza da complexação do ligante neutro na esfera de coordenação do cátion metálico, proporcionando uma maior interação relativa com o campo ligante e ocasionando, por consequência, uma polarizabilidade maior nos íons lantanídeos, quando estes são comparados com os mesmos íons de lantanídeos complexados apenas aos contra-cátions derivados dos ácidos formadores de seus sais precursores. Estes valores chegam a ser comparáveis com os sistemas moleculares contendo íons actinídeos, sem a influência de espécies ligantes neutras doadoras de elétrons, na esfera de coordenação destes, a exemplo do resultado deste trabalho, devido a sua preferência pela natureza covalente nas ligações, que revelaram valores da ordem de 2,2 a 3,6 %, para o parâmetro de Sinha δ , (LIMA *et al.*, 2014), e por isso observa-se uma maior facilidade na deformação da nuvem eletrônica do elétron mais ativo fotonicamente, nos sais contendo íons actinídeos.

Apesar de FORTIER e HAYTON, afirmarem que o íon uranil UO_2^{2+} é uma espécie molecular bastante estável, possuindo uma geometria linear $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ e ligações U-O curtas, o que confirmaria que os dois ligantes oxo seriam praticamente inertes à troca e por isso resistentes a funcionalização, alguns autores, inclusive os próprios, sugerem que essas afirmativas, embora não sejam negadas, necessitam de reavaliações (FORTIER, HAYTON, 2010), e é exatamente o que apresentamos neste trabalho, através destas evidências empíricas fundamentadas para a real disponibilidade destes e de outros sistemas químicos similares que se encontram periodicamente em estudos (SILVA *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2018).

CONCLUSÕES:

Observamos que as polarizabilidades para este sistema é da ordem de alguns complexos de lantanídeos, quando estão complexados a ligantes doadores de pares de elétrons. Esperamos que complexado a ligantes orgânicos neutros, possam elevar a deformação da nuvem eletrônica em aproximadamente dez vezes, evidenciando que a polarizabilidade é

aumentada em sistemas covalentes com orbitais de fronteiras mais externos, como é o caso dos actínídeos e elementos de transição d. Isto é uma forte evidência que um aumento significativo nas polarizabilidades em sistemas inorgânicos, pode tornar possível melhoramentos substanciais de eficiência em dispositivos eletro-eletrônicos e este tem sido alvo dos esforços de vários grupos de pesquisas no mundo, visando a funcionalização de sistemas químicos promissores.

AGRADECIMENTOS:

Os autores são gratos ao PIBIC-PIBIT/PROPESQ/UFRN/CNPq, pelo incentivo à pesquisa em química fundamental e aplicada.

REFERÊNCIAS:

1. ATKINS, P. W. , 1991 - Quanta. 2ed. New York: Oxford University Press, 434p.
2. CARNALL, W. T. FIELDS, P. R. AND WYBOURNE, B. G., 1965 - Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} - J. Chem. Phys., 42, 3797-806.
3. CLOUGH, P. S.; DOLLIMORE, D. and GRUNDY, P. - The thermal decomposition of uranyl acetate, J. inorg. nucl. Chem., 1969, 31, 361-370
4. COSTA, L. H. M.; LIMA, F. J. S.; SILVA, A. O., 2015 - Estudo Térmico e Estereoquímico do Acetato de Urânio Dihidratado, - Periódico Tchê Química, 12 (23), 66-73
5. COTTON, F. A. and WILKINSON, F. R. S., 1988. - Advanced Inorganic chemistry. A comprehensive text. - 5a Ed., Ch.20, 955-79 (Ln) e Ch. 21, 980-1017 (An), wiley-Interscience Publication, New York,
6. FORTIER, S. and HAYTON, T. W., 2010 - Oxo Ligand Functionalization In The Uranyl Ion (UO_2)²⁺ - Coordination Chemistry Review, 254, 197-214.
7. GREENWOOD, N. N. AND EARNSHAW, A., 1986 - Chemistry of The Elements - Ch.20, 1102-10, 3a Ed., Pergamon Press, Printed in Great Britain.
8. HART, F. A., 1987 - Scandium, Yttrium and The Lanthanides - Comprehensive Coordination Chemistry - Ed. Sir Geoffrey Wilkinson, F. R. S. - 1a Ed., Vol. 3 - Main Group Early Transition Elements, Ch. 39, 1059-1127, Pergamon Press, 1a Ed., Oxford, England.
9. HESLOP, R. B. ET ROBINSON, P. L., 1973 - Chemie Inorganique, Ch.32, 648-56 (Ln) e Ch.33, 657-74, (An) - Flammarion, printed in France.
10. HUHEY, J. E. ,1983 - Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity - Ch.16, 795-820, 3a Ed., Harper International 1a Ed., New York.
11. HOWATSON, J. and GREV, D. M. - Crystal and Molecular Structure of Uranyl Acetate Dihydrate, J. inorg. Nuct Chem., 1975, 37, 1933-1935.
12. KAUZMANN, W., 1957 - Quantum Chemistry. New York: Academic Press. Inc., 744p.
13. LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G.; ASSIS, E. F., 1998 - Static and Dynamic Polarizability in Hypersensitive Transitions on Lanthanide Picrate Compounds. An. Assoc. Bras. Quím., v.47, p.164-169.
14. LIMA, F. J. S.; SILVA, A. G. and SANTOS, V. D., 2008 - Polarizabilidades Eletrônicas de Íons de Terras Raras em Complexos de $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3(\text{MMNO})_6$ e $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3(\text{MMNO})_6$ em Solução - Periódico Tchê Química, 5, (9), 38-43.
15. LIMA, F. J. S.; COSTA, L. H. M.; SILVA, A. O., 2014 - Estudos Espectroquímicos do Íon UO_2^{2+} Coordenado no Acetato de Urânio $\text{UO}_2(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Periódico Tchê Química, 11, (22), 33-46.
16. LIMA, S. G. M.; LIMA, F. J. S.; PEREIRA, F. C. e CRUZ, T. J. T., 2017 - Modelagem Molecular, Medidas Condutimétricas e Espectros Uv-Vis do Ácido Ascórbico para Formação de Sistemas Químicos Complexos - Trabalho apresentado na CIENTEC - XXIII SEMANA DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E CULTURA, 25 a 27 de outubro, Natal- RN.
17. LIMA, F. J. S.; COSTA, L. H. M. da; SILVA, A. O. da, PEREIRA, F. C., 2018 - Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Uv-Vis para os Ligantes Quinolina-N-Óxido, Nicotinamida-N-Óxido e 2,2-Ditiobispiridina-N-Óxido - Periódico Tchê Química, 15, (29), 164-170.
18. McGLYNN, S.P. and SMITH, J. K., 1961 - The Electronic Structure, Spectra and Magnetic Properties Of Actinyl Ions. Part I. The Uranyl Ion, J. Mol. Spectroscopy, 6, 164-187.
19. MOELLER, T., 1975 - The Chemistry of

- The Lanthanides - Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol.4, Ch.44, 1-101, Pergamon Press.
20. SILVA, J. L. C., LIMA, F. F. S. e SILVA, A. O. da, 2017 - Modelagem Molecular e Avaliação Das Propriedades Térmicas, Condutimétricas e Espectrais em Sistemas Químicos Promissores – Trabalho apresentado na CIENTEC – XXIII SEMANA DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E CULTURA, 25 a 27 de outubro, Natal- RN.
 21. THOMPSON, L. C., 1979 - Complexes - Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, V.3, Ch. 25, 209-97.
 22. VICENTINI, G. e LIMA, F. J. S., 1995 - Polarizabilidades Estáticas e Dinâmicas em Transições Hipersensitivas de íons Lantanídeos - I. An. Assoc. Bras. Quím., v.44, p.41-45.