PARÂMETROS DE LIGAÇÃO E FORÇA DO OSCILADOR DOS MALEATOS DE NEODÍMIO E ÉRBIO HIDRATADOS

BOND PARAMETERS AND OSCILATOR STRENGTH OF THE NEODYME AND ERBIUM HIDRATED MALEATES

LIMA, Francisco José Santos; MELO, Roseane Maria de;
e SILVA, Ademir Oliveira da

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Ciências Exatas e da Terra - Departamento de Química
Cidade Universitária, CEP: 59072-970

e-mail: limafjs@yahoo.com, ro_mmelo@yahoo.com.br, ademiros@ufrnet.com.br

Received 16 July 2009; accepted 18 July 2010

RESUMO

Neste trabalho investigamos as propriedades espectroscópicas dos compostos de maleatos de neodímio e de érbio hidratados, a partir de seus espectros em solução etanólica e da obtenção dos parâmetros nefelauxético β , de Sinha δ , da interação metal-ligante $b^{1/2}$ e da avaliação da força do oscilador P_{ok} . O fato de compostos derivados do ácido maléico serem utilizados como eletrólitos de eficiência comprovada e também serem aplicados como precursores poliméricos, torna esta classe de compostos especial nas atividades de pesquisas e de possíveis aplicações industriais e comerciais em equipamentos eletro-eletrônicos.

Palavras-chave: *maleatos, neodímio, érbio, força do oscilador, parâmetros de ligação*

ABSTRACT

In this work we investigated the spectroscopy properties of the compounds of the neodyme and erbium maleates, starting from your spectra in ethanolic solution and of the nefelauxetic parameters β , of Sinha δ , of the interaction ligand-metal $b^{1/2}$ and of the evaluation of the oscillator strength P_{ok} . The fact of derived compounds of the acid maleic be used as eletrolytos of proven efficiency and they be also applied as precursors polymeric, it turns this class of compositions special in the activities of researches and of possible industrial applications and you trade in electro-electronic equipments.

Keywords: *maleates, neodymium, erbium, oscillator strenght, bond parameters*

INTRODUÇÃO

A investigação de compostos por espectroscopia tem sido utilizada para elucidar diversos aspectos relativos à estabilidade, estrutura e reatividade de compostos. Alguns trabalhos sobre compostos de coordenação têm sido realizados e vasta é a sua literatura. Uma boa quantidade desses têm sido direcionados para a pesquisa de novos materiais usados em nanotecnologia de arquitetura molecular, e especialmente na área de compostos usados na interconversão da radiação bem como na conversão de luz em eletricidade em alguns dispositivos eletrônicos.

O propósito deste trabalho foi de sintetizar e caracterizar estes complexos a partir do ácido maléico como contra-cátion dos íons lantanídeos, com intuito de investigar suas propriedades físico-químicas e estruturais envolvendo algumas técnicas de análise. O objetivo específico deste trabalho é observar o comportamento das propriedades ópticas destes sistemas através dos parâmetros espectroscópicos β , δ , $b^{1/2}$ e a força do oscilador, e através destes, concluir como as espécies ligantes, influenciam a forma de organização dos níveis de energia destes compostos. O fato de compostos derivados do ácido maléico serem utilizados como eletrólitos de eficiência comprovada e também serem aplicados como precursores poliméricos, torna esta classe de compostos especial nas atividades de pesquisas e possíveis aplicações industriais e comerciais em equipamentos eletro-eletrônicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Os compostos foram sintetizados a partir de uma solução aquosa dos respectivos cloretos e adição de uma solução etanólica do ácido maléico. Em seguida os maleatos foram precipitados, lavados em etanol, e recristalizados e secados em dessecador sob vácuo, conforme procedimentos desenvolvidos por MELO *et al* (MELO, 2009). Os espectros foram obtidos em solução etanólica dos respectivos maleatos, em um equipamento Nicolet Evolution 100, da Termo Electron Corporation, a temperatura de 25 °C. As figuras 01 e 02 mostram os espectros registrados. Os dados obtidos a partir dos espectros eletrônicos estão mostrados na tabela 01. A figura 03, ilustra o diagrama dos níveis de energia para os compostos padrão $\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa e os compostos

$\text{Nd}(\text{Mal})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{Mal})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ em solução etanólica usados neste trabalho, sendo registradas para isso, transições que ocorrem nas regiões entre 491 a 544 nm e 559 a 614 nm, para o composto $\text{Nd}(\text{Mal})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, correspondente as transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{9/2}$ e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ respectivamente e para o $\text{Er}(\text{Mal})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, a faixa espectral estudada foi entre 510 a 535 nm e 630 a 685 nm, correspondente as transições $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$. A força do oscilador e os parâmetros de ligação (β , δ e $b^{1/2}$) foram obtidos pelo método da integração de Simpson, através do programa SIMP2FOS.

CONCLUSÕES

Comparando as propriedades ópticas dos compostos: $\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{Mal})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Er}(\text{Mal})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ através das propriedades espectroscópicas: β , δ , $b^{1/2}$ e força do oscilador, mostraram comportamentos semelhantes com relação ao baricentro da transição. O efeito nefelauxético nos permitiu calcular o valor do parâmetro de covalência de Sinha que apresentou para o composto $\text{Nd}(\text{Mal})_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ um caráter covalente fraco na primeira transição e para a segunda transição um caráter covalente forte, já para o $\text{Er}(\text{Mal})_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ as transições foram de caráter covalente fraco, interferindo no fator de covalência, que resultou para a primeira transição do érbio uma quantidade de mistura dos orbitais 4f maior que o neodímio indicando a extensão do caráter covalente na ligação, já para a segunda transição ocorreu o inverso. A força do oscilador indicou que os níveis de energia do Nd^{3+} foram mais influenciados pelo cloreto do que o maleato, devido ao cloreto se encontrar menos coordenado ao íon metálico, evidenciando que o mecanismo da ligação iônica aumentou a probabilidade da transição nesse sistema. Para a força do oscilador dos sistemas com Er^{3+} , a perturbação nos níveis causada pelo maleato foi maior que o cloreto, devido ao efeito da contração lantanídica e o consequente aumento do potencial iônico, causando uma maior repulsão intereletrônica entre as espécies ligantes.

O resultado prático dessa investigação, é que percebemos que o íon maleato, um contra-cátion orgânico oxo-doador, precursor de polímeros e também usado como eletrólito em acumuladores de eletricidade, favorece aos íons metálicos Nd^{3+} e Er^{3+} , um caráter mais covalente

as ligações em seus compostos, diminuindo a diferença de energia entre o nível fundamental e os níveis excitados, modificando de forma peculiar, os estados de energia passíveis de emissão de luz, causando modificações no comprimento de onda da luz emitida por esses íons, nos compostos, indicando que houve modificações nas propriedades ópticas emissoras de cor, devido à mudança do tipo de ligante, modificações na microsimetria ao redor dos cátions metálicos, bem como na estrutura geral dos compostos.

Concluimos que é possível manipular a esfera de coordenação desses e de outros cátions, pela modificação da natureza dos grupos ligantes (oxo-, nitro-, fosfo- ou tio-doadores), para adaptá-los a melhor aplicabilidade dessas espécies, na tecnologia de obtenção de pigmentos especiais, em compostos utilizados em dispositivos conversores de radiação, na síntese de polímeros condutores e fotoativos, na confecção de células fotovoltaicas, em reações como fotocatalizadores específicos e na manufatura de sensores e biosensores ópticos.

AGRADECIMENTOS

Ao PIBIC/UFRN/PROPESQ/CNPq, pelo incentivo à pesquisa em química fundamental e ao laboratório do NEPGN (Núcleo de Estudos

em Petróleo e Gás Natural), pelo registro dos espectros uv-visível.

REFERENCIAS

1. Batista, M. K. S.; Pimentel, P. M.; Lima, F. J. S.; Pedrosa, ^a M. G.; Silva, A. G. e Zinner, K., 2002 – **Avaliação dos Parâmetros Óptico-Eletrônicos do Íon Nd³⁺ nos Compostos Nd(TMS)₃.9H₂O e Nd(TMS)₃.5BPMU.2H₂O em Solução** - Ecl. Quím., 27, 81-91.
2. Lima, F. J. S.; Brito, H. F.; Silva, A. G.; Silva, A. O.; Braga, C. C. M.; Lima, A. J. P.; Cardoso, M. C. C. ; 1996 – **O Uso da Força do Oscilador na Avaliação de Intensidades Espectrais** - Anais da Associação Brasileira de Química, 45; (1), 31-35.
3. Lima, F. J. S.; Silva, A. G.; Silva, A. O.; Santos, J. E., 2007 – **Estudos Espectroquímicos de Cloretos Hidratados de Samário e Disprósio e seus Complexos com Acetato de Etila** – Revista Tchê-Química, 04, 31-37.
4. Melo, R. M., Lima, F. J. S., Silva, A. O. e Braga, C. C. M., 2009 – **Síntese e Caracterização dos Maleatos de Lantânio, Neodímio e Érbio.** - Revista Tchê-Química, 06, 11, 31-42.

Figura 01 – Espectro na região do visível do maleato de neodímio em solução etanólica.

Figura 02 – Espectro na região do visível do maleato de érbio em solução etanólica.

Figura 03 – Níveis de energia e transições estudadas para os compostos de neodímio e érbio

Tabela 01 – Dados espectrais dos maleatos de neodímio e érbio.

Dados	Maleato de Neodímio			Maleato de Érbio		
	Dados das transições		Baricentro	Dados das transições		Baricentro
Faixa espectral (nm)	491-544	559-614	–	510-535	630-685	–
Transição	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}, ^4G_{9/2}$	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$	–	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}(**)$	–
Baricentro da transição (Δ) (cm^{-1})	19341,21 (25,03)	17069,74 (275,16)	18205,47 (150,10)	19148,06 (41,40)	15244,45 (35,74)	17196,25 (38,57)
Padrão(*) (cm^{-1})	19366,24*	17344,90*	18355,57*	19189,46*	15280,19*	17234,82*
Efeito nefelauxético (β)	0,999	0,984	0,992	0,998	0,998	0,998
Parâmetro de covalência (δ)	0,100	1,626	0,806	0,200	0,200	0,200
Fator de covalência ($b^{1/2}$)	0,0224	0,0894	0,0632	0,0316	0,0316	0,0316
Força do oscilador ($\times 10^{-6}$)	3,856	7,966	–	6,594	4,952	–

(*) Dados referentes às transições dos padrões $\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(**) Transição não hipersensitiva