

DISSOCIAÇÃO DO COMPLEXO HEXAKIS(HEXAMETILFOSFORAMIDA)NEODÍMIO(III)EM SOLUÇÃO.

SIDNEY JOSÉ LIMA RIBEIRO e ANA MARIA G.MASSABNI
 INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
 C.P. 174, CEP 14800, ARARAQUARA, SP, BRASIL.

Abstract: DISSOCIATION OF THE COMPLEX HEXAKIS(HEXAMETHYLPHOSPHORAMIDE)NEODIMIUM(III)IN SOLUTION.

The absorption electronic spectra in the visible region is used to propose the equilibria of ligand substitution in the complex $Nd(ClO_4)_3 \cdot 6hmpa$ ($hmpa = hexamethylphosphoramide$) in dichloromethane and nitromethane solutions.

Em trabalho recente¹ investigamos o efeito de ânions e ligantes nas características espectroscópicas de íons lantanídeos(Ln) através do formalismo de Judd² e Ofelt³. Dentre os sistemas estudados, um caso particularmente interessante é o dos compostos $Nd(ClO_4)_3 \cdot 4hmpa$ e $Nd(ClO_4)_3 \cdot 6hmpa$.

Na literatura, uma antiga proposta sugere que formas e intensidades relativas semelhantes dos picos observados nos espectros de absorção de íons Ln^{3+} , principalmente para as transições hipersensíveis⁴, devem indicar semelhantes ambientes de coordenação^{5,6}. Embora alguns autores discordem⁷, esse argumento tem sido muito utilizado^{8,9,10}. A partir dos espectros de absorção dos dois compostos em solução e no estado sólido, das medidas de condutância eletrolítica de soluções e utilizando a hipótese de Karraker^{5,6}, estamos propondo a existência de espécies diferentes em solução e, da comparação dos espectros, procuramos estabelecer a natureza de tais espécies.

Os compostos foram preparados pelos métodos já descritos¹¹. Os espectros eletrônicos foram obtidos no espectrofotômetro Carl Zeiss Jena Specord M40, utilizando-se suspensão dos sólidos em nujol em cubeta de 2 mm de caminho óptico e soluções $\approx 10^{-2}$ M em diclorometano ou nitrometano, em cubeta de 10 mm. As medidas de condutância molar (Λ_M) foram efetuadas para soluções 10^{-3} M em nitrometano a 25°C, utilizando um condutômetro Metrohm E 365 B e celas de constantes $0,70 \text{ cm}^{-1}$ e $0,0855 \text{ cm}^{-1}$.

A Figura 1 reproduz os espectros das soluções em CH_2Cl_2 na região da banda hipersensitiva (${}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$). A força de oscilador (P) foi obtida pela expressão $P = 4,32 \times 10^{-9} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \int \epsilon(\tau) d\tau$ sendo esta integral obtida pela integração por planimetria da banda de absorção normalizada para concentração e caminho óptico. As Figuras 2 e 3 repro-

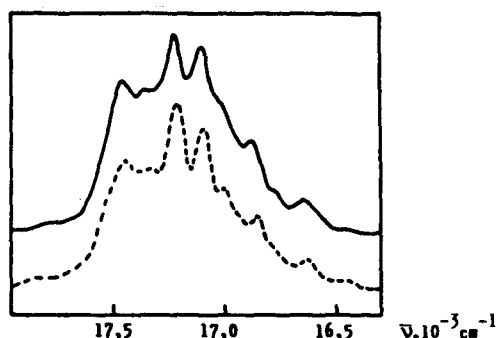


Fig.1. Espectros de Absorção das soluções em CH_2Cl_2 .
 ---- $Nd(ClO_4)_3 \cdot 4hmpa$. $P = 16,8 \times 10^{-6}$
 — $Nd(ClO_4)_3 \cdot 6hmpa$. $P = 17,4 \times 10^{-6}$

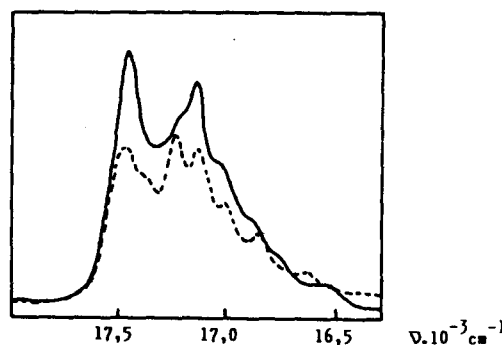


Fig.2. Espectros de absorção das soluções em CH_3NO_2
 ---- $Nd(ClO_4)_3 \cdot 4hmpa$; — $Nd(ClO_4)_3 \cdot 6hmpa$

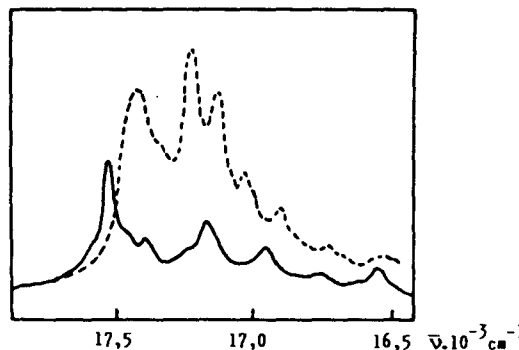


Fig.3. Espectros de absorção dos compostos sólidos
 ---- $Nd(ClO_4)_3 \cdot 4hmpa$; — $Nd(ClO_4)_3 \cdot 6hmpa$

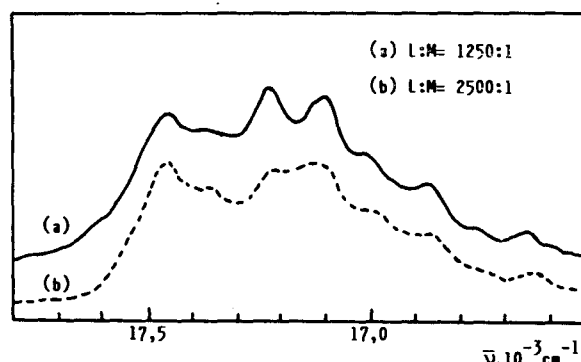


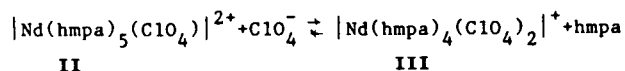
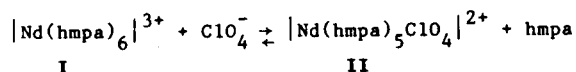
Fig.4. Espectros de absorção do $Nd(ClO_4)_3 \cdot 6hmpa$ em CH_2Cl_2 . L:M= relação molar ligante:metal.

duzem os espectros das soluções em CH_3NO_2 e dos compostos sólidos, respectivamente, na mesma região.

Esses compostos foram caracterizados no estado sólido através da espectroscopia vibracional no infravermelho e Raman por Scholer e Merbach¹¹, tendo os autores concluído que no $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{hmpa}$, os íons ClO_4^- estão fora da primeira esfera de coordenação e no $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{hmpa}$, dois íons ClO_4^- apresentam-se coordenados. Dos resultados de condutância¹² em solução, os dois compostos podem ser considerados como eletrólitos do tipo 2:1 e 1:1, respectivamente, ($\Lambda_M|\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{hmpa}| = 177 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$; $\Lambda_M|\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{hmpa}| = 109 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Esse comportamento anômalo do composto com 6 moléculas de hmpa/fórmula já foi observado em outros sistemas Ln-hmpa em nitrometano^{10,13}. Entre as várias hipóteses que tentam fornecer subsídios para o entendimento do fenômeno, sem dúvida deve-se considerar a presença de equilíbrios em solução envolvendo a substituição de moléculas do ligante por ânions na coordenação ao íon Ln^{3+} .

Nos espectros das soluções em CH_2Cl_2 dos dois complexos, bandas praticamente idênticas quanto à forma, intensidade relativa e força de oscilador são observadas (Fig.1). Esses espectros são muito semelhantes ao espectro do composto $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{hmpa}$ no estado sólido (Fig.3). Os espectros das Figuras 1 e 2 sugerem a presença das mesmas espécies em solução de diclorometano e diferentes espécies em nitrometano.

Pode-se descrever, com base no que foi acima exposto, os seguintes equilíbrios para o $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{hmpa}$ em solução:



Em nitrometano predominaria a espécie II e em diclorometano a espécie III. Os espectros da Figura 4 fornecem mais informações para esta discussão preliminar. Em solução de CH_2Cl_2 e excesso de hmpa há alterações no aspecto da banda hipersensitiva o que sugere alterações nos equilíbrios em solução. Comparando-se com o espectro da solução em nitrometano (Fig. 2) nota-se a tendência dos espectros se assemelharem, o que é concordante com o predomínio da espécie II em nitrometano. Essa variação no deslocamento dos equilíbrios nos dois solventes pode estar relacionada com suas respectivas habilidades para solvatação de espécies carregadas. Das propriedades relacionadas na Tabela 1 para os dois solventes, obser-

va-se que o CH_2Cl_2 tem menor constante dielétrica, menor capacidade nucleofílica ou doadora que o CH_3NO_2 e ambos possuem capacidade eletrofílica ou receptora semelhante. Dessa forma, a presença de espécies carregadas seria desfavorecida em diclorometano e além disso, sua capacidade mais eletrofílica que nucleofílica também contribuiria para a substituição de moléculas de hmpa na esfera de coordenação do Nd(III) por ânions perclorato. A impossibilidade de existir o composto hexacoordenado em solução já havia sido proposta¹⁴ através de estudos de espectroscopia vibracional e eletrônica em sistemas de $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e hmpa em CH_3NO_2 .

TABELA 1 - Propriedades dos Solventes

Solvente	DN ¹⁵	AN ¹⁵	ϵ/ϵ_0
CH_2Cl_2	-	20,4	9,1
CH_3NO_2	2,7	20,5	38,6

DN= Donor Number, AN= Acceptor Number

ϵ/ϵ_0 = constante dielétrica

Referências

- Ribeiro, S.J.L. - Parâmetros de absorção e emissão de Nd(III) e Eu(III) em Complexos com hexametilfosforamida(hmpa). Dissertação de Mestrado Instituto de Química, UNESP, 1987.
- Judd, B.R. - Phys.Rev., **127**, 750 (1962).
- Ofelt, G.J. - J.Chem.Phys., **37**, 511 (1962).
- Jørgensen, C.K.; Judd, B.R. - Mol.Phys., **8**, 281 (1964).
- Karraker, D.G. - Inorg.Chem., **6**, 1863 (1967).
- Karraker, D.G. - Inorg.Chem., **7**, 473 (1968).
- Sipe III, J.P.; Martin, R.P. - J.Inorg.Nucl.Chem., **36**, 2122 (1974).
- Seminara, A.; Musumeci, A. - Inorg.Chim.Acta, **95**, 291 (1984).
- Kuya, M.K.; Serra, O.A. - J.Coord.Chem., **10**, 13 (1980).
- Zinner, L.B.; Vicentini, G. - J.Inorg.Nucl.Chem., **43**, 193 (1981).
- Scholer, R.D.; Merbach, A.E. - Inorg.Chim.Acta, **15**, 15 (1975).
- Geary, W.J. - Coord.Chem.Rev., **7**, 81 (1971).
- Berwerth Stucchi, E. - Efeitos de ânions não-coordenantes em compostos de íons lantanídeos e hexametilfosforamida. Tese de Doutorado. Instituto de Química, USP, 1979.
- Lugina, L.N.; Davidenko, N.K. - Koord.Khim., **4**(5), 688(1978). Apud C.A., **89**, 122078 q (1978).
- Gutmann, V. - The donor-acceptor approach to molecular interactions. Plenum Press, New York, 1978.