

ESTADOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA LIGANTE-METAL E A PROBABILIDADE DA FORMAÇÃO DE Ps EM COMPLEXOS DO ÍON Eu(III): ESTUDO TEÓRICO-ESPECTROSCÓPICO

Meiriane C. F. Soares(IC)¹, Daniela S. de Freitas(IC)¹, José Caetano Machado(PQ)^{1*}, Oscar L Malta(PQ)², Gilberto F. de Sá(PQ)² e Wagner M. Faustino(PQ)²

* caetano@netuno.lcc.ufmg.br

¹ Departamento de Química, ICEX, UFMG.

² Departamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE.

Palavras Chave: Positrônio, Lantanídeos, estados de transferência de carga.

Introdução

A formação de Ps em compostos de coordenação depende tanto da natureza do ligante quanto da do íon central. No caso dos complexos com íons lantanídeos, observa-se, freqüentemente, formação de Ps, para todos os íons da série, exceto para o Eu(III). Entretanto, medidas recentes mostraram uma significativa taxa de formação de Ps para alguns compostos desse íon.

No presente trabalho, os complexos $[Eu((C_2H_5)_2NCS_2)_3fen]$ e $[Eu(Ph_2NCS_2)_3fen]$ foram analisados com ênfase na correlação entre a estrutura eletrônica dos ligantes, parâmetros espectroscópicos que refletem a covalência da interação metal-ligante e a probabilidade de formação de Ps.

Resultados e Discussão

As causas da não formação de positrônio em complexos do íon Eu(III) não são conhecidas, mas uma correlação entre essa inibição e os estados de transferência de carga (LMCT) tem sido sugerida.¹ Nesse contexto, tendo em vista que esses estados dependem da covalência da ligação ligante-metal,² espera-se que a probabilidade da formação de Ps nos complexos $[Eu(R_2NCS_2)_3fen]$ dependa de R.

Na tabela 1 são mostrados os valores dos parâmetros de aniquilação de Ps, obtidos via EVMP (espectroscopia de vida média de pósitrons); do parâmetro nefelauxético (β), do parâmetro de campo-ligante de Auzel (N_V) e da energia dos estados LMCT, obtidos via espectroscopia de luminescência e excitação; de parâmetros teóricos obtidos a partir de cálculos de estrutura eletrônica.

Tabela 1. Parâmetros de aniquilação de Ps e espectroscópicos dos complexos $[Eu(R_2NCS_2)_3fen]$ e parâmetros teóricos dos ligantes R_2NCS_2 livres

		E_2NCS_2	Ph_2NCS_2	
	I_3 (%)	4,6±0,3	8,3±0,3	
	τ_3 (ns)	0,36±0,01	1,72±0,05	
Parâmetros espec. dos complexos	β	0.9953	0.9991	
	N_V (cm ⁻¹)	940	533	
	E_{LMCT} (cm ⁻¹)	19080	19960	
Parâmetros Teóricos dos Ligantes Livres	Cargas no S (a.u)	AM1	-0.52	-0.44
		HF/6-31G*	-0.51	-0.47
	C—S (Å)	AM1	1.65	1.63
		HF/6-31G*	1.72	1.70
	N—CS ₂ (Å)	AM1	1.40	1.42
		HF/6-31G*	1.36	1.38
	HOMO (eV)	AM1	-3.3	-3.7
		HF/6-31G*	-3.0	-3.1
	LUMO (eV)	AM1	4.7	3.1
		HF/6-31G*	8.2	6.3

Para os casos investigados, observa-se uma correlação entre a probabilidade de formação de positrônio e os parâmetros β , N_V e E_{LMCT} , que refletem a covalência da ligação ligante-metal, e parâmetros teóricos para os ligantes livres que refletem uma maior probabilidade de transferência de carga a partir dos mesmos para o íon Eu(III) nos complexos, como as cargas no S e a energia do homo.

Conclusões

Uma correlação entre a supressão na formação de Ps e parâmetros que refletem a covalência da ligação química nos complexos $[Eu(R_2NCS_2)_3fen]$ foi observada. Este resultado sugere que a espectroscopia EVMP possa ser usada como uma importante ferramenta rumo ao entendimento da ligação química nos complexos dos íons lantanídeos.

Agradecimentos

Ao CNP_q, FAPEMIG, IMMC e RENAMI

¹ A. Marques-Netto *et al.* *Chem. Phys Lett.* **2001**.

² Wagner M. Faustino, " Sobre os processos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga ligante-metal

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

em complexos de ions lantanídeos”, Tese de Doutorado, UFPE, 2005.