

## Estudo do caráter covalente da ligação metal-ligante em complexos de európio com ligantes $\beta$ -cetoésteres.

Ana Paula Souza (PG)\*, Severino Alves Júnior (PQ) e Oscar Loureiro Malta (PQ)  
 anasouza.quimica@yahoo.com.br

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife-PE.

Palavras Chave: Európio, intensidades f-f, efeito nefelauxético.

### Introdução

O caráter covalente das ligações entre metal e átomo ligante em complexos de íons lantanídeos foi objeto de discussão de muitas pesquisas [1]. A participação dos orbitais 4f na ligação química é pequena, uma vez que estes estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s e 5p. Nesse caso a estabilização da ligação deve-se a interação eletrostática entre o metal e o ligante [2]. A variação energética da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  no íon  $\text{Eu}^{3+}$  em seu estado gasoso e nos demais compostos é denominada de efeito nefelauxético. Na literatura este efeito é atribuído a variações na covalência entre os complexos. Neste trabalho comparamos o efeito nefelauxético em complexos de európio com os ligantes: Etil benzoilacetoacetato (EBA), Etil-4,4,4-trifluoroacetoacetato (ETA), fenantrolina (fen), bipyridina (bipy) e difenil-fenantrolina (dfen).

### Resultados e Discussão

Os complexos foram sintetizados e caracterizados como descritos na referência [3]. A energia da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  foi determinada a partir do baricentro da mesma no espectro de emissão dos complexos obtidos a temperatura de 298 K (Tabela 1). Os parâmetros de intensidades f-f experimentais e teóricos foram determinados com base na teoria de Judd-Ofelt [4, 5].

**Tabela 1.** Parâmetros de intensidades f-f em unidades de  $10^{-20} \text{ cm}^2$  e energia da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  ( $E_{0,0}$ ).

Complexo	$E_{0,0} (\text{cm}^{-1})$	$\Omega_2$	$\Omega_4$
$[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{bipy}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	17220	16.4	2.6
$[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{fen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	17227	17.0	2.8
$[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{dfen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	17243	19.0	5.5
$[\text{Eu}(\text{EBA})_2\text{fen}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	17243	18.6	4.6
$[\text{Eu}(\text{EBA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	17246	11.6	6.4
$[\text{Eu}(\text{ETA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$	17257	10.0	3.7

Dentre os complexos  $[\text{Eu}(\text{EBA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$  e  $[\text{Eu}(\text{ETA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$  o com ligante EBA apresentou maior deslocamento da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  para o vermelho indicado um maior efeito nefelauxético, isto é esperado, uma vez que o átomo de flúor diminui a densidade eletrônica nos oxigênios da carbonila do ligante ETA. Comparando todos os complexos observamos que o complexo  $[\text{Eu}(\text{ETA})_2\text{bipy}.2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$  apresentou maior deslocamento para o vermelho, sugerindo uma maior covalência das ligações metal-ligante neste composto. A adição dos ligantes fen, bipy e dfen aos complexos  $[\text{Eu}(\text{EBA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$  e  $[\text{Eu}(\text{ETA})_2.4\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$  aumentou o efeito nefelauxético, sugerindo que um aumento das propriedades doadoras dos ligantes do complexo modificam a densidade eletrônica em envolta do íon, contribuindo para aumentar o caráter covalente das ligações. Os complexos que apresentaram maior efeito nefelauxético também apresentaram maiores valores para os parâmetros de intensidades  $\Omega_2$ , indicando uma relação de ambos com efeitos de covalência.

### Conclusões

A presença de grupos doadores ou retiradores nos ligantes que formam os complexos modifica a densidade eletrônica em volta do íon e interfere na posição da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  e conseqüentemente no efeito nefelauxético. Ambientes menos polarizáveis, de uma forma geral, contribuíram para diminuir o caráter covalente das ligações metal-ligante nos complexos.

### Agradecimentos

CNPq e RENAMI.

<sup>1</sup> Carlos, L.D., Malta, O.L., Albuquerque, R.Q. *Chemical Physics Letter* **2005**, 415, 238–242.

<sup>2</sup> Malta, O.L.; Batista, H.J.; Carlos, L.D. *Chemical Physics* **2002**, 282, 21–30.

<sup>3</sup> Souza, Ana Paula Paz, Filipe A. Almeida Freire, Ricardo O. Carlos, Luís D. Malta, Oscar L. Alves Jr., S. e de Sá, Gilberto F. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111 (31), pp 9228–9238.

<sup>4</sup> Judd, B.R. *Phys. Rev.* **1962**, 127, 750-761.

<sup>5</sup> Ofelt, G.S. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 511-520.