

# Determinação teórico-experimental dos estados tripleto de ácidos carboxílicos e dos parâmetros de intensidade dos respectivos complexos de samário(III).

Jorge H.S.K. Monteiro\* (PG), André L. B. Formiga (PQ), Fernando A. Sigoli (PQ)

Laboratório de Materiais Funcionais- LMF - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP:13083-970, Campinas, SP. \*jorge.monteiro@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: lantanídeos, parâmetros de intensidade, ligantes derivados do ácido benzóico.

## Introdução

Os íons lantanídeos apresentam configuração  $[Xe] 4f^n$  e estado de oxidação, geralmente 3+. São conhecidos por suas propriedades ópticas resultantes de transições intraconfiguracionais 4f-4f, as quais são proibidas por Laporte em complexos centro simétricos e, em alguns casos também por spin. Tais restrições resultam em baixa absorção de energia e, conseqüentemente baixa intensidade de emissão. Ao ligar um ligante orgânico capaz de absorver energia na região do UV-Vis este é capaz de transferi-la através do estado tripleto ao lantanídeo, que por sua vez emite em comprimento de onda característico, fenômeno este chamado de efeito antena. Este trabalho tem como objetivo determinar teoricamente a energia do estado tripleto e enfatiza ainda o cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega$ ) para complexos de samário(III) na forma de pó. Foram estudados quatro complexos de fórmula geral  $[Sm(L)_n(H_2O)_x].y(H_2O)$ , onde L=4-fluorobenzoato (4-fba), 4-clorobenzoato (4-cba), 4-bromobenzoato (4-bba) ou 4-iodobenzoato (4-iba). As estequiometrias foram confirmadas por titulação complexométrica com edta, análise elementar de carbono e hidrogênio e análise termogravimétrica. As geometrias dos ligantes estudados foram obtidas usando o procedimento de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno com critério de convergência de  $10^{-2}$  kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>-1</sup> para a geometria. Em todos os casos, funções de onda RHF foram otimizadas usando o método semiempírico RM1 e a convergência escolhida foi de  $10^{-6}$  kcal mol<sup>-1</sup> para o campo auto-consistente.

## Resultados e Discussão

A espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho, mostra dois valores de  $\Delta\nu$  para os complexos contendo 4-fba e 4-iba (coordenações bidentado em ponte e quelato) e um único valor para os complexos contendo 4-cba e 4-bba (coordenação bidentado em ponte). Em trabalho recente<sup>1</sup> mostrou-se que a energia do estado tripleto é proporcional a diferença de energia entre  $S_1$  e  $S_0$ . Segundo esta metodologia, a energia dos estados tripletos para os ligantes 4-fba, 4-cba, 4-bba e 4-iba foram calculadas e são iguais a: 25.653, 25.616,

25.707 e 25.628 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Enquanto que a energia obtida através do espectro de emissão em N<sub>2</sub> líquido no UV-Vis é de 26.713; 24.762; 25.831 e 24.740 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Para determinação dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$ ) utilizou-se os espectros de absorção na região do NIR dos complexos na forma de pastilhas de KBr (100:10 KBr:complexo)<sup>2</sup>. Foram observadas as transições atribuídas ao íon samário(III):  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_J$  ( $J = 1/2; 3/2; 5/2; 7/2; 9/2$  e  $11/2$ ) e  ${}^6H_{15/2}$ . Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt foram obtidos através do cálculo das forças de oscilador como reportado na literatura<sup>2</sup>, Tabela 1.

**Tabela 1.** Valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_i / 10^{-20}$  cm<sup>2</sup>).

Complexos	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$\Omega_6$
[Sm(4-fba) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)].(H <sub>2</sub> O)	3,78	8,30	9,39
[Sm(4-cba) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].(H <sub>2</sub> O)	1,94	7,37	3,83
[Sm(4-bba) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	0,20	10,00	6,75
[Sm(4-iba) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	0,14	7,89	9,66

O valor do parâmetro  $\Omega_2$  depende da simetria local ao redor do íon lantanídeo. O ligante 4-fba proporciona um ambiente menos simétrico enquanto que o ligante 4-iba proporciona um ambiente mais simétrico. Os elevados valores de  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  são atribuídos a natureza polimérica dos complexos, com interações a longo alcance e elevada rigidez do sistema.

## Conclusões

Foi possível prever a energia do estado tripleto para ligantes do tipo carboxilatos analisando a transição entre  $S_1$  e  $S_0$ , que está em concordância com o valor experimental. Tal previsão pode auxiliar a síntese de novos ligantes com características adequadas. Os valores altos dos parâmetros  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  indicam a natureza polimérica dos complexos e são independentes de fatores oriundos de solventes

## Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP, LMEOA e INOMAT

<sup>1</sup> Monteiro, J. H. S. K.; Formiga, A. L. B.; Sigoli, F. A. Triplet energy level prediction of lanthanide(III) complexes using semi-empirical methods. In: XVI SBQT, 2011, Ouro Preto.

<sup>2</sup> Monteiro, J. H. S. K.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. *J. Fluoresc.* **2011**, *108*, 3335.