

TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA A PARTIR DE ESTADOS SINGLETOS NO COMPLEXO [Eu(ISOVIND)₃(EtOH)(H₂O)]

Ercules E. S. Teotonio(PQ)^{1*}, Hermi F. de Brito(PQ)¹, Oscar L. Malta(PQ)², Wagner M. Faustino(PQ)², Gilberto F. De Sá(PQ)², Maria Cláudia F. C. Felinto³

1. Departamento de Química Fundamental, IQ-USP-SP; 2. Dep. de Química Fundamental CCEN – UFPE, Recife-PE; 3. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN

Palavras Chave: Lantanídeos, Transferência de Energia, 2-acil-1,3-indandionatos.

Introdução

As intensidades de emissão dos íons TR³⁺ são sensivelmente aumentadas por meio do “efeito antena”, o qual é, geralmente, reportado como o resultado das seguintes etapas: i) Absorção de energia via transição S₀→S₁; ii) Cruzamento inter-sistemas, S₁→T; iii) Transferência de energia Ligante-metal T→^{2S+1}L_J; iv) emissão pelo íon TR³⁺. Neste caso, S₀, S₁ e T são, respectivamente, os estados singletos fundamental, singlete excitado e tripleto do ligante, e ^{2S+1}L_J são os níveis de energia do íon TR³⁺.¹

Apesar de o principal canal de transferência de energia Ligante-metal ser aquele envolvendo o estado T, em alguns poucos casos existem evidências de uma transferência direta via estado singlete S₁ (S₁→^{2S+1}L_J).² Neste trabalho, investigamos, experimentalmente e teoricamente, o complexo [Eu(ISOVIND)₃(EtOH)(H₂O)], um sistema no qual existem evidências de que aquele processo de transferência de energia seja operativo.

Resultados e Discussão

Os complexos ([TR(ISOVIND)₃(EtOH)(H₂O)]) foram obtidos através da reação da solução aquosa de TRCl₃ (em que TR = Eu e Gd) e uma solução etanólica do ligante ISOVIND. Após a evaporação de parte do solvente, formaram-se monocristais. Os dados de análises elementar calc.(exp.) de C e H para os complexos sintetizados são: [Eu(ISOVIND)₃(EtOH)(H₂O)], C: 58,48 (58,33), H: 5,24 (5,20) e [Gd(ISOVIND)₃(EtOH)(H₂O)], C: 58,13 (58,20), H: 5,21 (5,13).

A estrutura molecular do composto [Eu(ISOVIND)₃(H₂O)(EtOH)] foi determinada experimentalmente por difração de raios-X e calculada usando o método Sparkle/AM1.

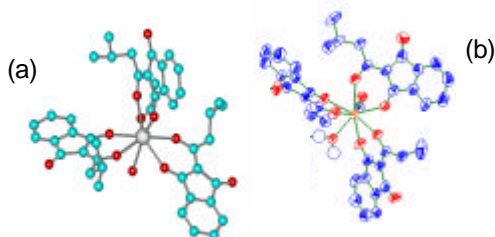


Figura 1. a) Estrutura calculada e b) experimental

A estrutura calculada mostrou-se concordante com aquela determinada por difração de raios-X, evidenciando a validade do modelo teórico na otimização estrutural do complexo em estudo.

Os valores das energias dos estados singlete e tripleto do ligante ISOVIND foram determinados experimentalmente com base nos espectros de emissão do complexo [Gd(ISOVIND)₃(EtOH)(H₂O)] resolvido no tempo. Em posse da geometria e dos níveis de energia do ligante, foi possível a investigação dos processos de transferência de energia intramolecular ISOVIND→Eu³⁺. Os valores das taxas de transferência (W_{TE}) e retro-transferência (W_{RT}) de energia no complexo [Eu(ISOVIND)₃(EtOH)(H₂O)] estão na tabela 1.

Tabela 1. Taxas de transferência e retro-transferência de energia de energia ISOVIND→Eu³⁺ no complexo [Eu(ISOVIND)₃(EtOH)(H₂O)].

Níveis (^{2S+1} L _J)	S ₁ (^{2S+1} L _J)(Eu ³⁺)		T(^{2S+1} L _J)(Eu ³⁺)	
	W _{TE}	W _{RT}	W _{TE}	W _{RT}
⁵ D ₂	4,46x10 ⁶	0,0	52,496	26,952
⁵ D ₁	1,30x10 ¹⁰	0,0	5,45x10 ⁹	4,95x10 ⁹
⁵ D ₀	9,50x10 ⁹	0,0	6,16x10 ⁹	1,37 x10 ⁹

Os valores altos de W_{TE} evidenciam um processo de transferência de energia eficiente a partir dos estados S₁ e T do ligante ISOVIND. O valor de rendimento quântico teórico, q = 8,6%, mostrou-se próximo da eficiência quântica experimental (~ 8,0%).

Conclusões

Com base nos resultados teóricos, o canal de excitação do íon Eu(III) via estado singlete S₀→S₁→(⁵D₁,⁵D₀) que é pouco convencional é operativo no complexo [Eu(ISOVIND)₃(EtOH)(H₂O)].

Agradecimentos

FAPESP, RENAMI-CNPq e IMMC

¹ de Sa, G. F.; Malta, O. L.; Donega, C. D.; Simas, A. M.; Longo, R. L., Santa-Cruz, P. A.; da Silva, E. F. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.

² Yang, C.; Fu, L. M.; Wang, Y.; Zhang, J. P.; Wong, W. T.; Ai, X. C.; Qiao, Y. F.; Zou, B. S.; Gui, L. L. *Angew. Chem.-Int. Edition* **2004**, *43*, 5010.