

## Investigação teórica do complexo de monocarboxilato de praseodímio (III)

Daniel Mungo Brasil<sup>1</sup>, Cláudio Teodoro de Carvalho<sup>2</sup>, Leandro Moreira de Campos Pinto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), 79.074-460, Campo Grande, MS, Brasil*

<sup>2</sup>*Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), 79.804-970, Dourados, MS, Brasil*

Os lantanídeos compõem uma série de elementos químicos que vão do lantânio ( $Z = 57$ ) ao lutécio ( $Z = 71$ ). Nestes elementos os orbitais  $f$  passam a ser preenchidos no estado fundamental. Apesar de os orbitais  $4f$  serem os orbitais de valência destes elementos, eles são orbitais muito internos e, como consequência, são blindados do ambiente químico, conferindo aos lantanídeos propriedades espectroscópicas únicas [1]. As transições eletrônicas dos lantanídeos são do tipo  $f \rightarrow f$ , embora esse tipo de transição seja considerado proibido pela regra de seleção de paridade de Laporte.

O estudo de materiais compostos por íons dos lantanídeos é de fundamental importância devido à ampla variedade de aplicações em diversas áreas industriais, onde os dispositivos dependem de uma certa composição estrutural e estabilidade térmica para a emissão de luz em regiões específicas. Além disso, estes materiais apresentam propriedades óticas muito úteis: lasers, fibras óticas, análise de imagens médica, entre outras. [2-4].

Devido a estas características únicas apresentadas por compostos de lantanídeos, a investigação teórica de suas propriedades se torna muito interessante, em que diversos parâmetros podem ser calculados por simulação computacional para auxiliar na compreensão das transições eletrônicas.

Neste estudo foram realizados cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) para um complexo monocarboxilato de praseodímio (III). Foi empregado o funcional B3LYP [5, 6] e as bases SDD para o praseodímio e 6-31G\* para o C, O e H. Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 09 [7]. As energias de excitação vertical foram calculadas através da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT). Os diagramas dos orbitais moleculares foram produzidos usando o programa Avogadro (versão 1.2.0) [8].

A partir dos resultados obtidos é possível analisar a contribuição dos orbitais moleculares na fronteira HOMO/LUMO responsáveis pela transferência eletrônica. É observado que as transições HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO (53%) e HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO (60%) caracterizam a transferência eletrônica do ligante para o metal.

Devido a estas características únicas apresentadas por compostos de lantanídeos, a investigação teórica de suas propriedades se torna muito interessante, em que diversos parâmetros podem ser calculados por simulação computacional para auxiliar na



# XIX SBOQT

## Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2017

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

compreensão das transições eletrônicas.

Neste estudo foram realizados cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) para um complexo monocarboxilato de praseodímio (III). Foi empregado o funcional B3LYP [5, 6] e as bases SDD para o praseodímio e 6-31G\* para o C, O e H. Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 09 [7]. As energias de excitação vertical foram calculadas através da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT). Os diagramas dos orbitais moleculares foram produzidos usando o programa Avogadro (versão 1.2.0) [8].

A partir dos resultados obtidos é possível analisar a contribuição dos orbitais moleculares na fronteira HOMO/LUMO responsáveis pela transferência eletrônica. É observado que as transições HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO (53%) e HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO (60%) caracterizam a transferência eletrônica do ligante para o metal.

**Key-words:** praseodímio; ligante monocarboxilato; TD-DFT

**Support:** Os autores agradecem ao CENAPAD-SP (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo) pelo tempo computacional concedido. DMB agradece à CAPES pela bolsa.

### References:

- [1] Atwood, D. A. *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd: Hoboken, 2012; p 624.
- [2] *Lanthanoid Series Elements—Advances in Research and Application*, 2012 Edition: A ScholarlyEditions™ eBook. ISBN 978-1-464-99233-9, Atlanta, Georgia.
- [3] Absorption spectra of the 4f electron transitions of the praseodymium complex with 1-cyclopyl-6-fluoro-1,4-dihydro-7-(4-ethyl-1-piperazinyl)-4-oxo-3-quinoline carboxylic acid hydrochloride and its analytical application. *Sciences Analytical*, volume 17, 2001, 1091-1094.
- [4] H A Zamani, M R Ganjali, P Norouzi, S Meghdadi. Application of Novel Praseodymium (III) PVC-Membrane Electrode for Determination of Pr(III) Ions in Soil and Sediment Samples. *Journal Analytical letters*, 2008;41:902-916.
- [5] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [6] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [7] M J Frisch, et al., *Gaussian 09*, Revision D.01, Gaussian, Inc.; 2013.
- [8] M D Hanwell, D E Curtis, D C Lonie, T Vandermeersch, E Zurek, G R Hutchison. *J. Cheminform.* 2012;4:17.