

**ESTUDO TEÓRICO DE COMPLEXOS COM  
METAIS DE TRANSIÇÃO EM FASE GASOSA  
E EM SOLUÇÃO: ATIVIDADE CATALÍTICA E  
PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS**

Katia Júlia de Almeida

UFMG-ICEEx/DQ.640<sup>a</sup>

T.249<sup>a</sup>

Katia Júlia de Almeida

**ESTUDO TEÓRICO DE COMPLEXOS COM  
METAIS DE TRANSIÇÃO EM FASE GASOSA E  
EM SOLUÇÃO: ATIVIDADE CATALÍTICA E  
PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS.**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do  
Departamento de Química da Universidade Fe-  
deral de Minas Gerais, como requisito parcial à  
obtenção do título de Doutor em Química.  
Área de concentração: Físico Química Teórica.  
Orientador: Prof. Dr. Amary Cesar Ferreira.  
Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

Departamento de Química/ICEEx – UFMG

2006

---

A447e de Almeida, Katia Júlia

2006 Estudo teórico de complexos com metais de transição em fase gasosa e em solução: Atividade catalítica e propriedades espectroscópicas. — Belo Horizonte: UFMG/Departamento de Química — ICEX, 2006.

108p.: il.

Tese (doutorado) UFMG. ICEX. Dep. de Química  
Orientador: Amary Cesar Ferreira

1- Catálise 2- Espectroscopia. 3- Lantanídeos.  
4- Metano 5- Acetilacetatos.

I- .Título II- Orientador

## DEDICATÓRIA

---

*Este trabalho é dedicado aos meus pais  
Joaquim Júlio de Leão (in memoriam)  
e Vânia Lúcia de Almeida.*

### AGRADECIMENTOS

- A Deus pelas bênçãos concedidas.
- Ao Prof. Amary Cesar pelo conhecimento compartilhado e o tempo dedicado na realização deste trabalho.
- À Viviane, Márcia, Jarbas e Marcelo pela amizade.
- A todos professores deste departamento que contribuíram para minha formação.
- A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.
- Aos meus irmãos (Kleber, Daniel, Alysson e Thiago), e mãe e irmã (Simone) pela presença e força constantes.
- Ao meus queridos Jonas, Gabriel e Rafael pelo amor e compreensão.
- Ao CNPq pela bolsa de doutorado.

# Sumário

Lista de Figuras . . . . .	ix
Lista de Tabelas . . . . .	xi
Lista de Símbolos . . . . .	xiii
Resumo . . . . .	xiv
Abstract . . . . .	xv
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Compostos organometálicos . . . . .	1
1.2 Catálise . . . . .	4
1.3 Espectro eletrônico de complexos metálicos . . . . .	8
1.3.1 Teoria do campo cristalino e teoria do campo ligante . . . . .	9
<b>2 Métodos computacionais</b>	<b>15</b>
2.1 Método Hartree-Fock . . . . .	16
2.2 Teoria do funcional de densidade . . . . .	18
2.2.1 Método Kohn-Sham . . . . .	21
2.2.2 Funcionais de troca-correlação . . . . .	22
2.3 Propriedades Moleculares . . . . .	24
2.4 Pseudo-potenciais . . . . .	25
<b>3 Ativação da ligação C-H do metano.</b>	<b>28</b>
3.1 Detalhes computacionais . . . . .	31
3.2 Resultados . . . . .	33
3.2.1 Estruturas moleculares . . . . .	33
3.2.2 Energia de excitação eletrônica $s - d$ . . . . .	38
3.2.3 Energias livres de reação e ativação . . . . .	40
3.3 Discussões . . . . .	44

3.4	Ce( $[4f^0]6s^25d^2$ ) e Th( $[5f^0]7s^26d^2$ ) . . . . .	50
3.5	Conclusão . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Espectro eletrônico do complexo acetilacetato de cobre(II)</b>	<b>54</b>
4.1	Detalhes computacionais . . . . .	56
4.2	Resultados e discussões . . . . .	57
4.2.1	Geometrias do $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . . . . .	57
4.2.2	Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . . . . .	63
4.3	Conclusões . . . . .	68
<b>5</b>	<b>Espectro eletrônico do íon cobre(II) em solução aquosa</b>	<b>70</b>
5.1	Detalhes computacionais . . . . .	71
5.2	Resultados e discussões . . . . .	74
5.2.1	Geometrias: Complexos do íon Cu(II) penta e hexa-hidratados	74
5.2.2	Espectro eletrônico . . . . .	78
5.3	Conclusões . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Efeito do solvente no espectro eletrônico do bis(acetilacetato)cobre(II).</b>	<b>90</b>
6.1	Detalhes computacionais . . . . .	92
6.2	Resultados e discussões . . . . .	94
6.2.1	Geometria do $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ solvatados . . . . .	94
6.2.2	Espectro eletrônico . . . . .	97
6.3	Conclusões . . . . .	103
<b>7</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>106</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>110</b>

## Lista de Figuras

1.1	Complexos de ródio empregados no processo catalítico de hidrogenação da acetona. . . . .	2
1.2	Esquema de curva de energia potencial da reação de desidrogenação do metano por um centro metálico neutro. . . . .	8
1.3	Arranjo espacial dos orbitais $d$ adaptado da ref.[29] . . . . .	10
1.4	Orbitais $d$ em um campo octaédrico, figura retirada da ref.[29] . . . . .	11
1.5	Separação de energia dos orbitais $d$ em um campo octaédrico. . . . .	11
1.6	Separação em energia dos orbitais $d$ devido às distorções tetragonais. (a) ligações axiais alongadas; (b) ligações axiais comprimidas. (figura adaptada da ref.[29]) . . . . .	12
3.1	Estruturas moleculares otimizadas dos complexos metálicos hidrido-metil. (a) complexo produto, (b) e (c) estado de transição. . . . .	34
3.2	Ângulos e distâncias de ligação DFT/B3LYP das estruturas de equilíbrio dos complexos hidridometil, <b>ET</b> e <b>CP</b> , do cério Q12 e do tório. . . . .	39
3.3	Energias de excitação $s \rightarrow d$ (em eV) experimentais e calculadas DFT dos átomos lantanídeos. . . . .	40
3.4	Energias de reação e barreiras de ativação HF e DFT/B3LYP ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) para a inserção dos átomos lantanídeos Q10 e Q11 à ligação C-H do metano. . . . .	41
3.5	Previsão DFT/B3LYP para as energias livres de ativação e reação para a inserção Ln/CH <sub>4</sub> dos átomos lantanídeos neutros $[4f^n]6s^25d^1$ (La,Ce,Gd,Lu) e $[4f^{n+1}]6s^25d^0$ (Pr–Eu, Tb–Yb). . . . .	44
3.6	Correlação entre as energias de excitação eletrônica Ln $s \rightarrow d$ experimentais e as energias livres de Gibbs DFT/Q10 e Q11. . . . .	45



3.7	Modelo qualitativo de dois estados para a energia da reação ao longo da coordenada de reação ( $\xi$ ) da ativação do metano pelos átomos lantanídeos neutros. (A) (i) La, Ce e Gd; (ii) Sm, Eu e Yb. (B) (i) Nd, Dy—Tm; (ii) Pr e Tb. . . . .	48
4.1	Estrutura molecular do complexo bis(acetilacetato)cobre(II) . . . . .	55
4.2	Conformação $D_{2h}$ e $C_{2h}$ do complexo $[Cu(acac)_2]$ . . . . .	57
4.3	Estruturas moleculares de alguns complexos acetatos de cobre(II). . . . .	61
4.4	Orbitais moleculares DFT/B3LYP envolvidos nas transições eletrônicas $d-d$ da estrutura $D_{2h}$ do $[Cu(acac)_2]$ . . . . .	66
4.5	Distribuição energética dos orbitais $d$ : (a) complexo octaédrico; (b) complexo tetragonal: caso intermediário de distorção tetragonal; (c) complexo quadrático plano: caso intermediário de distorção tetragonal. . . . .	67
5.1	Estruturas moleculares otimizadas DFT/B3LYP dos complexos dos íons cobre(II) hidratados, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ . . . . .	72
5.2	Estruturas otimizadas DFT/B3LYP dos complexos hidratados com cinco moléculas água coordenadas ao íon metálico $Cu^{2+}$ . . . . .	73
5.3	Orbitais moleculares DFT/B3LYP do complexo hexa-hidratado do íon $Cu^{2+}$ . . . . .	84
5.4	Formação dos orbitais moleculares DFT/B3LYP do complexo hexa-hidratado do íon $Cu^{2+}$ . . . . .	85
5.5	Orbitais moleculares DFT/B3LYP da estrutura I do complexo penta-hidratado do íon $Cu^{2+}$ . . . . .	87
5.6	Diagrama dos níveis de energia do $Cu^{2+}$ em um campo ligante $D_{3h}$ , $C_{4v}$ e uma simetria intermediária $C_{2v}$ [162]. . . . .	88
6.1	Estruturas do complexo piridino-acetilacetato de cobre(II). . . . .	92
6.2	Estruturas do complexo $[Cu(acac)_2(py)_2]$ em piridina. . . . .	93
6.3	Estruturas otimizadas DFT/B3LYP dos complexos $[Cu(acac)_2]$ solvatados em piridina. . . . .	95

## Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros estruturais HF e DFT, comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) dos produtos complexos hidridometil HLnCH <sub>3</sub> .	35
3.2	Parâmetros estruturais HF e DFT, comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) dos estados de transição hidridometil HLnCH <sub>3</sub> . $\theta$ é o ângulo $\angle$ H-Ln-CH <sub>3</sub> , $r'$ é a distância C-H <sub><math>\alpha</math></sub> , como mostrada na Fig. 3.1, e $\tau$ é o ângulo de torção H <sub><math>\alpha</math></sub> LnC-H <sub><math>\beta</math></sub> .	36
3.3	Energias de reação e barreiras de ativação DFT/B3LYP (kcal.mol <sup>-1</sup> ) para a inserção dos lantanídeos Q10 e Q11 à ligação C-H do metano. $\Delta E$ e $\Delta E^\ddagger$ são as energias eletrônicas corrigidas pelas respectivas energias vibracionais do ponto zero.	42
3.4	Energias de excitação $f \rightarrow d$ experimentais Ln e as energias livres de Gibbs DFT/B3LYP em uma escala de energia comum, ( $\Delta G'$ ) e ( $\Delta G'^\ddagger$ ) (em kcal.mol <sup>-1</sup> ).	49
3.5	Energias de reação e de ativação (em kcal.mol <sup>-1</sup> ) para a inserção do Ce([4 <i>f</i> <sup>0</sup> ]6 <i>s</i> <sup>2</sup> 5 <i>d</i> <sup>2</sup> ) e Th([5 <i>f</i> <sup>0</sup> ]7 <i>s</i> <sup>2</sup> 6 <i>d</i> <sup>2</sup> ) à ligação C-H do metano. $\Delta E_{EPZ}$ e $\Delta E_{EPZ}^\ddagger$ são as energias eletrônicas corrigidas pelas respectivas energias vibracionais do ponto zero.	51
4.1	Parâmetros estruturais experimentais e calculados DFT/B3LYP, comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) do [Cu(acac) <sub>2</sub> ].	59
4.2	Parâmetros estruturais experimentais, comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) de alguns complexos acetatos de cobre(II).	62
4.3	Transições eletrônicas <i>d</i> calculadas DFT/B3LYP e experimentais (em cm <sup>-1</sup> ) do [Cu(acac) <sub>2</sub> ].	64
5.1	Comprimentos de ligação Cu-O (em Å) do complexo hidratado de cobre(II).	75

## LISTA DE TABELAS

---

5.2	Comprimentos de ligação Cu-O (em Å) experimentais e calculados DFT/B3LYP do complexo hidratado de cobre(II), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . . . . .	77
5.3	Comprimentos de ligação Cu-O (em Å) DFT/B3LYP e experimental dos complexos hidratado de cobre(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . . . . .	78
5.4	Resultados teóricos DFT/B3LYP e experimentais <sup>a</sup> para os comprimentos de ligação Cu-O (Å) e para as energias das transições eletrônicas $d-d$ ( $\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ ) do complexo hidratado $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . . . . .	79
5.5	Transições eletrônicas $d-d$ (em $\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ ) com as respectivas forças de oscilador (em $\text{cm}^3 \times 10^{-5}$ ) dos complexos hidratados $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . . . . .	82
6.1	Parâmetros estruturais otimizados DFT/B3LYP, comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) do $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Os parâmetros $r$ e $r'$ correspondem às distâncias oxigênio-oxigênio como mostrados na Fig. 6.3 . . . . .	96
6.2	Transições eletrônicas $d-d$ (em $\text{cm}^{-1}$ ) experimentais e calculadas DFT/B3LYP do complexo $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ em solução de piridina. . . . .	98
6.3	Atribuição dos estados excitados $d$ envolvidos nas transições eletrônicas do do $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ em piridina. . . . .	101
6.4	Energias DFT e os deslocamentos solvatocrômicos (em $\text{cm}^{-1}$ ) calculados das transições eletrônicas $d$ no $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ isolado e em piridina, $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$ . . . . .	103

## Lista de Símbolos

DFT	Teoria do funcional de densidade
HF	Hartree-Fock
Ln	Lantanídeos
MT	Metais de transição
ET	Estado de transição
CP	Complexo produto
py	piridina
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	bis(acetilacetato)cobre(II)

## Resumo

Cálculos da teoria do funcional de densidade (DFT) foram empregados para investigar a atividade catalítica dos átomos neutros do bloco-*f* na ativação da ligação C-H do metano e também para determinar as propriedades espectroscópicas na região do IV-Vis de alguns sistemas moleculares de cobre(II).

Na primeira parte deste trabalho, a reatividade dos metais neutros do bloco-*f* na ativação da ligação C-H do metano em fase gasosa foi detalhadamente investigada. A primeira etapa do processo de desidrogenação do metano, que corresponde à inserção de um centro metálico a uma ligação C-H do metano, foi estudada para todos os átomos lantanídeos (exceto o Pm) e o tório actinídeo neutros. O comportamento dos estados eletrônicos fundamental e excitado  $d \leftrightarrow f$  dos lantanídeos foi explorado, assim como a participação dos orbitais *f* na reatividade desses metais neutros para ativar a ligação C-H do metano foi também analisada.

Na segunda parte deste trabalho, os espectros eletrônicos na região do visível foram determinados para alguns sistemas moleculares de cobre(II), especificamente  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$   $n=5,6$ ,  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  e  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})_m]$   $m=1,2$ . A investigação do íon cobre(II) hidratado teve como objetivo verificar se a espectroscopia de absorção eletrônica é capaz de distinguir o ambiente de coordenação do íon metálico quando sua primeira esfera de solvatação é formada por cinco ou seis moléculas de água. Em seguida, a estrutura molecular e o espectro eletrônico do complexo bis(acetilacetonato)cobre(II),  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , foram investigados em fase gasosa. A influência das distorções moleculares, assim como o desvio da planaridade observado no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  foram usados para explicar as separações de energia das transições eletrônicas  $d - d$  desse complexo. Finalmente, o efeito do solvente no espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  foi determinado em solução de piridina. As excitações eletrônicas  $d - d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  foram calculadas utilizando diferentes modelos de supermoléculas de  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ /piridina. Os resultados DFT mostram que mudanças nas intensidades e deslocamentos solvatocrômicos consideráveis são previstos para as transições eletrônicas  $d - d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  devido ao efeito do solvente piridina.

## Abstract

Density Functional Theory (DFT) calculations have been employed to investigate the methane activation by neutral lanthanide (and the actinide thorium) atoms and also to determine the visible near-infrared spectroscopic properties of some Cu(II) stable complexes.

In the first part of this work, the reactivity of the neutral *f*-block atoms towards the methane activation was investigated in detail. The first step of the methane dehydrogenation process, an oxidative insertion of a metallic center into the methane C-H bond, was treated by means of core-potential (ECP) DFT/B3LYP calculations for all lanthanides (except Pm) and the actinide thorium. The semi-quantitative behaviour of the electronic ground and low-lying *f* → *d* excited potential energy curves has been thoroughly explored as well as the importance of the *f*-orbital participation in this elementary reaction.

In the second part, the structures and the visible near-infrared spectra were calculated for some cationic and neutral complexes of Cu(II), namely,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$   $n=5,6$ ,  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  e  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})_m]$   $m=1,2$ . The investigations of the copper(II) aqua complexes were undertaken in order to observe whether their visible near-infrared absorption spectrum can be used as a safe spectroscopic tool for distinguishing between penta- or hexa-coordinated structures of the  $\text{Cu}^{2+}$  first solvation sphere. Next, the molecular structure and electronic spectrum of bis(acetylacetonate)copper(II),  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , were determined in gas phase. The molecular distortions and the deviations from the planarity observed in  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  were used to explain the energy splittings of the four lowest energy *d*–*d* electronic transitions of this complex. Finally, the solvent effect on the electronic spectrum of  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  in diluted pyridine solution have been investigated. Two distinct models for the solvated  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  complex in pyridine have been considered by using a supermolecular solvent model. The DFT results predict a considerable red-shifted solvatochromic effect as well as marcant changes on the intensities of the *d* – *d* electronic transitions of  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  due to the pyridine solvent effect.

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Compostos organometálicos

Poucas áreas na química têm acompanhado o desenvolvimento rápido e crescente da química organometálica [1, 2]. Os compostos organometálicos têm atraído grande interesse devido à sua natureza rica e complexa, com suas geometrias, estereoquímicas e propriedades físicas e químicas interessantes. Esses compostos estão presentes em diversos ambientes moleculares biológicos e são freqüentemente utilizados na indústria, medicina e também em setores tecnológicos [3-8].

Os compostos organometálicos têm sido usados, por exemplo, como sondas em estudos envolvendo ótica não-linear, com o objetivo de desenvolver materiais com alto desempenho no processamento de informações [3]. Esses sistemas apresentam respostas óticas não-lineares interessantes e bastante promissoras. Isto é devido, em parte, ao fato de que esses compostos apresentam bandas de transferência de carga (metal-ligante ou ligante-metal) na região visível do espectro eletromagnético, as quais são usualmente associadas a uma alta atividade ótica não-linear de segunda ordem.

Uma investigação sistemática, empregando complexos organometálicos, pode fornecer diretrizes para as otimizações de grupos cromóforos, baseado no fato de que os metais podem apresentar uma ampla diversidade de estados de oxidação, podendo, portanto, se ligar a uma grande variedade de ligantes orgânicos. Dessa forma, os metais de transição podem atuar como espécies deficientes (receptoras de elétrons)

ou ricas (doadoras de elétrons) em densidade eletrônica dependendo do seu estado de oxidação e dos grupos orgânicos a eles ligados.

Uma outra aplicação recente e importante dos compostos organometálicos está na área de nanotecnologia de catalisadores moleculares. Tollner e colaboradores [4] prepararam sobre gelo filmes finos de um complexo anfifílico de ródio [4,4 diheptadecil-2,2 bipyridino)Rh(1,5-hexadieno)]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (Fig. 1.1). O efeito do arranjo molecular sobre a atividade do catalisador foi verificado no processo de hidrogenação da acetona a 2-propanol. Esse processo catalítico foi reconhecido como altamente seletivo e com uma surpreendente habilidade de estabilização e recuperação do catalisador. Sistemas catalíticos nano-organometálicos desse tipo são reconhecidos, de fato, como sistemas promissores na construção de novos catalisadores com alto desempenho [5-8].

A definição mais comum de um composto organometálico é formulada para os sistemas moleculares contendo ligações diretas metal-carbono [2]. Conseqüentemente, complexos como os alcóxidos, bitiolatos e os acetilacetonatos, cujos centros metálicos estão ligados à parte orgânica desses compostos por meio de algum hetero-átomo (O, N ou S), não fazem rigorosamente parte dessa classe de moléculas. A classificação mais adequada para esses sistemas seria dada como compostos de coordenação. Por outro lado, a identificação de sistemas organometálicos é algumas vezes arbitrária. Uma propriedade bastante explorada na identificação desses sistemas é a polaridade

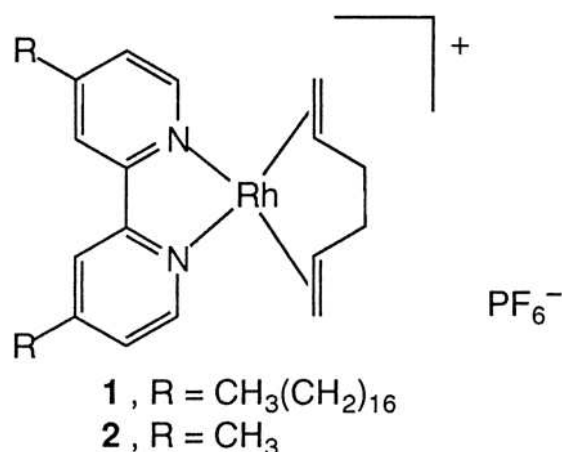


Figura 1.1: Complexos de ródio empregados no processo catalítico de hidrogenação da acetona.



da ligação metal-carbono. O centro metálico envolvido na ligação deve ser mais eletropositivo que o carbono,  $M(\delta^+) - C(\delta^-)$ , para que esse composto seja classificado como um sistema organometálico [2].

A caracterização estrutural de complexos contendo metais de transição, bem como o estudo e a interpretação de suas propriedades não podem ser consideradas tarefas triviais. Isto é devido, em parte, à participação simultânea de fragmentos orgânicos e centros metálicos envolvidos na constituição molecular desses complexos. Dessa maneira, um maior número de informações pode ser explorado na investigação desses compostos quando comparado aquele obtido de compostos puramente orgânicos ou inorgânicos. Como uma consequência disso, o uso de métodos físico-químicos de análise mais modernos é uma prática comum e essencialmente necessária no estudo e caracterização desses sistemas. Os métodos espectroscópicos como ressonância magnética nuclear (**RMN**), espectroscopia na região do infra-vermelho empregando transformada de Fourier (**IV-TF**), ressonância paramagnética de elétron (**RPE**), espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer, susceptibilidade magnética, dicroísmo circular, difração e fluorescência de raios-X, métodos baseados na análise da estrutura fina do espectro estendido de absorção de raios-X (*Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS*), bem como a espectroscopia de absorção na região do ultra-violeta e visível (**UV-Vis**) são algumas das ferramentas de análise mais freqüentemente empregadas no estudo e caracterização dos complexos organometálicos e de coordenação.

A utilização de metodologias teóricas na investigação de complexos com metais de transição é uma prática auxiliar bastante útil e eficaz. Devido à vasta diversidade de métodos *ab initio* e semi-empíricos disponíveis para a análise e estudos detalhados desses sistemas, é possível prever e interpretar seus parâmetros estruturais, energéticos, cinéticos, termodinâmicos e espectroscópicos com uma qualidade cada vez melhor. Uma escolha racional e criteriosa da metodologia de cálculo a ser empregada pode fornecer informações importantes sobre a estabilidade relativa entre possíveis espécies, barreiras energéticas de inter-conversão, informações cinéticas e termodinâmicas, bem como as determinações e caracterizações de estados excitados, espécies intermediárias e caminhos de reação.

A implementação prática de metodologias computacionais para compostos envolvendo centros metálicos é em alguns casos uma tarefa complexa. A presença

de metais de transição com números atômicos elevados e com elétrons de valência ocupando orbitais mais energéticos como  $5d$ ,  $4f$ ,  $5f$  requer o tratamento adequado dos efeitos relativísticos, que são cruciais para uma descrição teórica e computacional correta desses sistemas eletrônicos. Alguns dos procedimentos mais comumente adotados na avaliação desses sistemas serão abordados no próximo capítulo.

## 1.2 Catálise

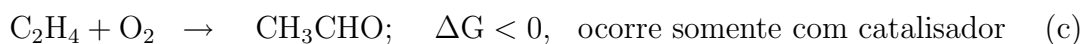
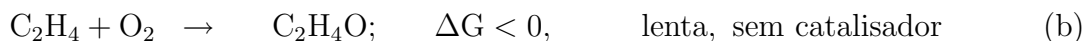
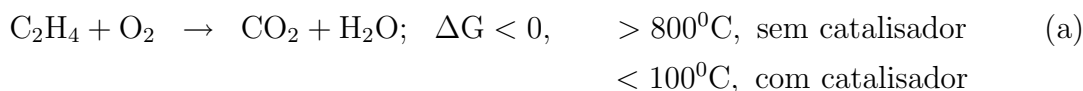
Um problema que tem atraído a atenção para investigações experimentais e teóricas é a ativação de moléculas inertes com objetivo de convertê-las em produtos de maior interesse químico e econômico. A catálise é área de pesquisa que viabiliza esse processo. O perfeito entendimento macro e microscópico desse fenômeno, para o melhor aproveitamento de suas potencialidades, tem sido um dos grandes desafios confrontados nas últimas décadas [9-11]. A importância e o impacto político, econômico e ambiental que os processos catalíticos representam para a atualidade são reconhecidos amplamente na comunidade científica e no setor industrial [12].

A catálise é um fenômeno químico que consiste basicamente na promoção de algumas reações químicas, que não ocorreriam ou ocorreriam muito lentamente na ausência de um agente catalisador. Como exemplo, no esquema 1 podemos verificar mais claramente o efeito catalítico em um processo químico específico. Todas as reações de oxidação do eteno, nesse esquema, são termodinamicamente possíveis ( $\Delta G < 0$ ). Na oxidação completa do eteno, reação (a), e na reação de formação do epóxido, reação (b), o catalisador promove a aceleração desses processos. Esse efeito catalítico é uma consequência do fato que um caminho alternativo de reação com uma menor barreira de ativação é então seguido na presença do catalisador. Como consequência, as constantes de velocidade das reações (a) e (b) devem portanto aumentar. A explicação para esse resultado catalítico é que em reações químicas que apresentam cinéticas de 1ª ou de pseudo primeira ordem, como é o caso das reações mostradas no esquema 1, uma relação exponencial é encontrada entre a energia livre de Gibbs de ativação  $\Delta G^\ddagger$  e a constante de velocidade da reação  $k(T)$ , que é mostrada na Equação 1.1.

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}, \quad (1.1)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $h$  é a constante de Planck.

Na oxidação do eteno a aldeído, reação (c), o catalisador favorece drasticamente o progresso da reação química. Nesse caso, as condições cinéticas da reação na ausência do catalisador são incompatíveis com as condições de temperatura e pressão a que os reagentes são submetidos. Portanto, a formação do aldeído somente se processará quando o agente catalisador for inserido no processo. O efeito do catalisador nesses processos, assim como em todos os outros casos onde ele tem um papel decisivo, é de modificar apenas as condições cinéticas da reação. Cabe ressaltar que o catalisador não altera a constante de equilíbrio da reação, ou seja, um catalisador pode apenas acelerar a reação química de modo a se alcançar mais rapidamente o equilíbrio termodinâmico. Portanto, em uma reação termodinamicamente inviável ( $\Delta G > 0$ ) o catalisador não têm função útil, pois seu efeito fundamental é puramente cinético.



### Esquema 1 : Reações de oxidação do eteno.

A equação 1.2 mostra que para o equilíbrio termodinâmico ser alcançado mais rapidamente (função do catalisador), as constantes de velocidade das reações direta  $k_{vel}$  e inversa  $k_{vel}^-$  são igualmente alteradas pela presença do catalisador. Além disto, como o catalisador é recuperado ao final de cada ciclo catalítico, somente as concentrações dos reagentes e produtos entram na determinação da constante de equilíbrio da reação, como pode ser visto na equação 1.3.

$$K_{eq}(T) = \frac{k_{vel}}{k_{vel}^-} \quad (1.2)$$

$$K_{eq}(T) = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}, \quad \text{para a reação } A + B \leftrightarrow C + D \quad (1.3)$$

Resumindo, em um processo catalítico, o catalisador encontra um novo caminho de reação a ser seguido na transformação das moléculas dos reagentes em produtos

sob condições cinéticas favoráveis, sem que, contudo, o catalisador seja consumido durante a reação química.

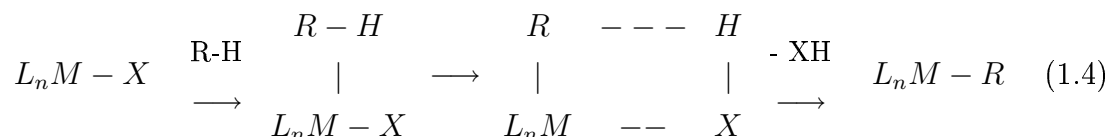
Os processos catalíticos podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. No primeiro caso, uma única fase é formada pelo catalisador e o meio onde a reação ocorre, não tendo portanto uma interface que separa esses dois componentes. Por outro lado, no processo heterogêneo o catalisador e os reagentes estão em duas fases distintas, separadas por uma interface através da qual a reação química acontece. Ambos os processos apresentam suas vantagens e desvantagens. Processos homogêneos ocorrem em condições mais brandas de temperatura e pressão, e conseqüentemente essas reações são mais seletivas. Porém a separação do catalisador do meio onde a reação acontece é um processo mais complexo e o seu custo econômico é alto em muitos casos. A grande vantagem do processo heterogêneo é que o catalisador possui uma alta estabilidade térmica e é facilmente recuperado ao final do processo. Entretanto, devido ao fato de que esses processos ocorrem geralmente sob condições de temperatura e pressão extremas, a seletividade obtida nessas reações é baixa em grande parte dos casos. Esse fato é reconhecido como o maior problema confrontado no emprego dos sistemas catalíticos heterogêneos e tem motivado um grande número de estudos com o objetivo de otimizar a seletividade desses processos [13-15].

A substituição de processos químicos multi-sequenciais por reações catalíticas eficientes é um desafio que tem atraído atenção científica e industrial [16-18]. Um impacto significativo na manufatura de materiais para uso na indústria de química fina e produtos farmacêuticos é observado no desenvolvimento de catalisadores homogêneos eficientes que, economicamente, levam ao produto de interesse em sequências reduzidas de reação. Numerosos estudos têm sido realizados utilizando complexos de metais de transição no desenvolvimento de novos catalisadores que promovam a seletividade almejada em apenas um passo de reação [13, 15, 16].

Um outro aspecto que tem sido centro de atenção de pesquisadores experimentais e teóricos é a possível correlação entre a atividade catalítica e as características espectroscópicas de um catalisador [19, 20]. Complexos do tipo  $CpM(CO)$  ( $Cp = C_5H_5$ ,  $M = Rh, Ir$ ) são considerados um bom exemplo desse caso. A diferença de energia entre os seus estados eletrônicos singleto e tripleto ( $E_{st} = E_{trip} - E_{sing}$ ) para uma série de centros metálicos isoeletrônicos ( $Ru^-$ ,  $Os^-$ ,  $Rh$ ,  $Ir$ ,  $Pd^+$  e  $Pt^+$ ) foi usada como

um guia na previsão da eficiência catalítica desses sistemas no processo de adição oxidativa à ligação C-H do metano[19]. Com base nesses e em outros resultados da literatura[20], um estudo espectroscópico minucioso dos sistemas catalíticos pode fornecer informações valiosas para a escolha de um catalisador ideal. Além disso, através dos dados obtidos nessas investigações, é possível interferir e modificar a vizinhança eletrônica do metal, com a adição de ligantes orgânicos com características eletrônicas adequadas de modo a auxiliar no desenvolvimento de novos catalisadores seletivos com atividade catalítica maximizada.

Um processo catalítico complexo e bastante interessante é a conversão do metano em produtos químicos líquidos de maior interesse químico e econômico [21, 22]. Duas reações são experimentalmente reconhecidas para a ativação da ligação C-H de alcanos: A primeira é a metátese de ligação- $\sigma$  (Eq. 4), que tem recebido grande atenção de experimentais e teóricos [23, 24, 25]. Nesta reação um centro metálico catalisador, com sua esfera de coordenação saturada, participa do processo de ativação do metano. A ligação M-X do catalisador ativa a ligação R-H, com a formação de uma espécie intermediária envolvendo quatro centros e quatro ligações, como mostrado na equação 1.4,



onde R e X são fragmentos monovalentes como  $R_3C$ ,  $CH_3$  ou H.

A segunda reação de ativação da ligação C-H do metano é a inserção oxidativa de um centro metálico à ligação C-H do metano. Essa reação corresponde ao primeiro passo do processo de desidrogenação do metano, que é mostrado na Figura 1.2. Esse processo se inicia com uma inserção oxidativa de um centro metálico (com a esfera de coordenação insaturada) na ligação C-H do metano, levando, dessa maneira, à formação do primeiro intermediário, um complexo hidridometil estável do metal. Este, por sua vez, sofrerá o processo de eliminação redutiva, com a liberação de uma molécula de  $H_2$ , e a concomitante formação de um carbeno estável.

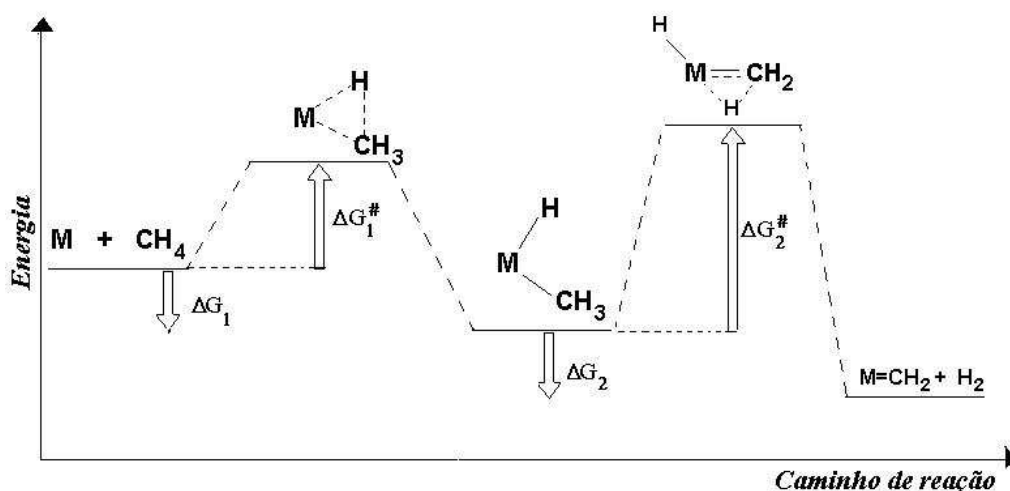


Figura 1.2: Esquema de curva de energia potencial da reação de desidrogenação do metano por um centro metálico neutro.

### 1.3 Espectro eletrônico de complexos metálicos

Os métodos espectroscópicos em diferentes regiões do espectro eletromagnético têm fornecido à química uma poderosa ferramenta para análises e investigações de sistemas moleculares. A espectroscopia eletrônica é indiscutivelmente uma técnica valiosa para a determinação da estrutura eletrônica da matéria. Informações importantes são obtidas para auxiliar na caracterização estrutural de moléculas, bem como para entender os aspectos microscópicos das interações intermoleculares presentes em diferentes meios. Por essa razão, o espectro eletrônico é frequentemente utilizado em estudos envolvendo moléculas de interesse biológico.

Em particular, os espectros eletrônicos dos complexos metálicos são de grande interesse teórico e experimental. Isto porque alguns dos fenômenos, como processos de transferência de carga e distorções moleculares observados nesses compostos podem ser avaliados através de seus espectros eletrônicos. Mais especificamente, os complexos de cobre têm atraído considerável atenção nos últimos anos, devido, entre outras razões, ao fato que o  $Cu^{2+}$  é o mais abundante íon metálico presente em sistemas biológicos [26]. Os íons cobre(II), por exemplo, são frequentemente encontrados interagindo com as bases de DNA/RNA [27] e são também encontrados

fazendo parte de sítios ativos de algumas enzimas [28].

Informações obtidas dos espectros eletrônicos de complexos de cobre(II) são especialmente interessantes devido à presença de transições eletrônicas  $d-d$  na região do visível que refletem o ambiente de coordenação do centro metálico e, conseqüentemente, as distorções estruturais estáticas e dinâmicas presentes nesses compostos. Uma discussão detalhada das distorções e suas implicações na estabilização dos níveis de energia envolvendo os orbitais  $d$  do átomo de cobre é encontrada em livros textos didáticos [2, 29]. Isto porque o cobre(II) é um exemplo clássico onde as teorias do campo ligante e do campo cristalino podem ser aplicadas para discutir e interpretar o seu espectro eletrônico visível. Um resumo sobre essas teorias será apresentado na próxima seção.

### 1.3.1 Teoria do campo cristalino e teoria do campo ligante

A teoria do campo cristalino [29], que foi primeiramente proposta em 1929 por Hans Bethe [30], é freqüentemente utilizada para interpretar a ligação química dos compostos de coordenação. Essa teoria é baseada estritamente nas interações eletrostáticas entre os ligantes e o íon metálico. Modificações subsequentes, que iniciaram a partir de 1935 com Van Vleck [31], incluíram o caráter de covalência nessas interações. As versões ajustadas da teoria original são geralmente conhecidas como teoria do campo ligante. Durante 20 anos essas teorias foram aplicadas exclusivamente à física do estado sólido, e somente a partir de 1950, os químicos começaram a utilizar a teoria do campo cristalino no estudo de complexos de metais de transição.

A teoria do campo cristalino assume que a única interação existente entre o íon metálico e os ligantes é de caráter eletrostático ou iônico; os ligantes são considerados como pontos de cargas negativas que interagem com os elétrons presentes nos orbitais  $d$  do metal. Para entender as interações que são responsáveis pelos efeitos do campo ligante ou efeitos do campo cristalino nos complexos metálicos, é conveniente ter em mente as formas geométricas das superfícies limites correspondente aos orbitais  $d$ , que são mostradas na Fig. 1.3. Na ausência de interações magnéticas, os cinco orbitais  $d$  em um íon metálico isolado são todos degenerados. Com a aproximação do campo eletrostático dos ligantes a degenerescência dos orbitais  $d$  é toda ou parcialmente removida, resultando na separação energética dos orbitais e suas implicações, que correspondem à essência da teoria do campo cristalino.

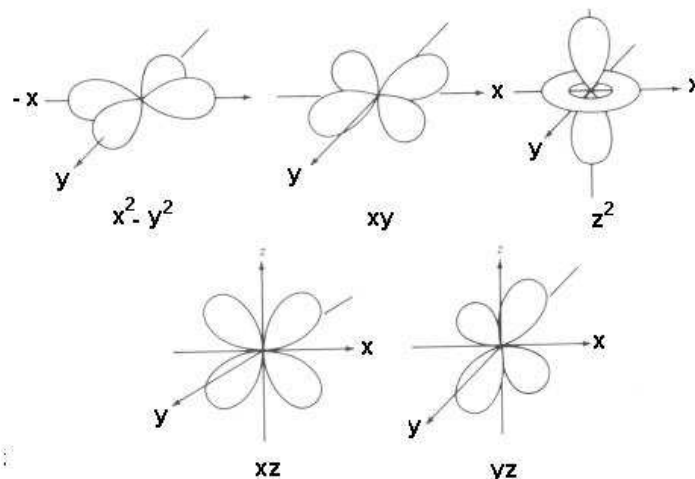


Figura 1.3: Arranjo espacial dos orbitais  $d$  adaptado da ref.[29]

No caso particular de seis ligantes ( $ML_6$ ) formando um complexo octaédrico, os ligantes estão posicionados de forma simétrica ao longo dos eixos do sistema de coordenadas cartesianas, com o íon metálico na origem desse sistema, como mostrado na Fig. 1.4. Neste caso, nem todos os orbitais  $d$  são igualmente afetados pela presença dos ligantes. Os elétrons nos orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ , que estão posicionados ao longo dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , são mais fortemente repelidos que os elétrons nos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  devido à presença dos ligantes. Os orbitais  $d$ , dessa maneira, são separados em dois conjuntos, com os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  estando em maior energia que os orbitais  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$ . A divisão nesses dois grupos surge das propriedades de simetria dos orbitais  $d$  dentro de um ambiente octaédrico. Nesse caso, os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  transformam de acordo com a representação  $e_g$ , enquanto os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  transformam de acordo com a representação  $t_{2g}$ . Dessa maneira, um conjunto de orbitais duplamente degenerados e outro de orbitais triplamente degenerados são separados por uma diferença de energia, que é definida pelo parâmetro  $\Delta_o$ , denominado valor de  $10Dq$  (veja Fig.1.5).



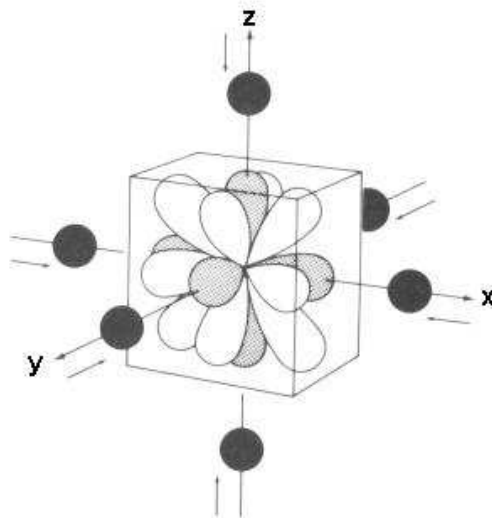


Figura 1.4: Orbitais  $d$  em um campo octaédrico, figura retirada da ref.[29]

Se alguma distorção, entretanto, ocorre em um complexo octaédrico, como exemplo, se as ligações axiais (ao longo do eixo  $z$ ) são de alguma forma alongadas ou comprimidas, o complexo resultante é reconhecido como tetragonalmente distorcido. As distorções tetragonais são freqüentemente esperadas nos complexos de cobre(II), apesar de elas implicarem em uma mudança nas energias de ligações. Contudo, essas distorções devem ocorrer, porque elas são favorecidas pelo efeito Jahn-Teller que estabiliza a energia total do sistema. Esse efeito ocorre em sistemas moleculares

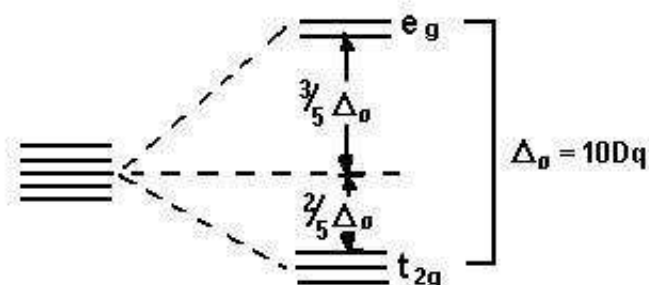


Figura 1.5: Separação de energia dos orbitais  $d$  em um campo octaédrico.

não-lineares onde existe um elétron desemparelhado ocupando orbitais degenerados em energia. Estes sistemas são instáveis com relação a algum movimento nuclear, ao longo de uma coordenada adequada, que apresenta mesma simetria dos orbitais degenerados, onde o elétron desemparelhado se encontra. Neste caso, uma distorção molecular ocorre para diminuir a simetria da molécula e também remover a degenerescência das energias orbitais, causando, dessa maneira, uma estabilização energética no sistema. Um exemplo da separação de energia dos orbitais  $d$  de um complexo octaédrico devido às distorções tetragonais (Efeito Jahn-Teller) é mostrado na Fig. 1.6.

Como pode ser visto na Fig. 1.6(a), quando os ligantes direcionados ao longo do eixo  $z$  de um complexo  $ML_6$  são afastados do íon metálico, suas interações com os

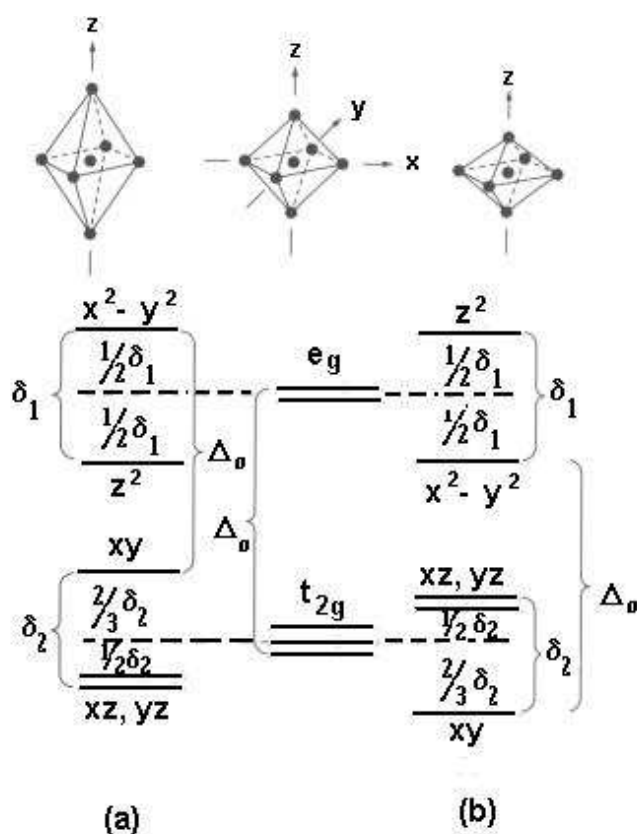


Figura 1.6: Separação em energia dos orbitais  $d$  devido às distorções tetragonais. (a) ligações axiais alongadas; (b) ligações axiais comprimidas. (figura adaptada da ref.[29])

orbitais  $d$  que apresentam componente  $z$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{z^2}$ ) são enfraquecidas. Como resultado, esses orbitais são estabilizados em relação ao caso dos orbitais  $d$  em um campo octaédrico não distorcido. Para manter o centro de "gravidade" das energias orbitais, os orbitais que não apresentam componente ao longo do eixo  $z$  ( $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$ ) são destabilizados em uma quantidade proporcional em energia. Por argumentos de simetria, não é possível prever a magnitude das separações das energias orbitais ( $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ). Contudo, devido a essas distorções moleculares, três transições eletrônicas  $d-d$  não degeneradas são previstas para compostos metálicos octaédricos distorcidos. Nesse caso, o parâmetro  $10Dq$  é definido como sendo a energia da transição eletrônica  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  que não deve ser, a princípio, afetada pelas distorções tetragonais no complexo metálico devido à ausência de componente  $z$  nesses orbitais.

Uma maneira de determinar as separações das energias orbitais ( $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ) em complexos octaédricos tetragonalmente distorcidos, seria através de metodologias de cálculos quânticos. O uso de métodos computacionais pode ser de grande valor e importância na investigação dos espectros eletrônicos de complexos metálicos de cobre(II). Isto porque as determinações experimentais dos espectros eletrônicos desses complexos fornecem poucas informações que podem ser usadas diretamente na atribuição e interpretação dos espectros. Em solução, as transições eletrônicas são mal resolvidas, enquanto em cristais, em particular no caso dos complexos de cobre estudados neste trabalho, é freqüente a observação de duas moléculas do composto por célula unitária. A posição dessas moléculas na célula unitária do cristal é desfavorável para que as medidas com luz polarizada possam ser úteis. Dessa maneira, os resultados teóricos obtidos para esses compostos podem fornecer informações valiosas das energias das transições eletrônicas  $d-d$  em complexos metálicos, dos estados eletrônicos envolvidos nessas transições, bem como o grau de distorção Jahn-Teller presente nesses complexos.

Esta tese foi organizada em sete capítulos, no Capítulo 2 é apresentado um breve resumo dos métodos de cálculos de estrutura eletrônica utilizados neste trabalho. No Capítulo 3, a ativação da ligação C-H do metano através do processo de inserção oxidativa do metal à ligação do metano foi investigada para todos os átomos lantanídeos (e o tório) neutros. No capítulo 4, as estruturas moleculares e eletrônicas do complexo do bis(acetilacetato)cobre(II) foram investigadas, o espectro eletrônico visível desse complexo foi determinado e interpretado com base nos resultados da

teoria de resposta do funcional de densidade. No capítulo 5, o espectro eletrônico visível do íon cobre(II) hidratado foi obtido para identificar o ambiente de coordenação da primeira camada de solvatação do  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa. No capítulo 6 o efeito do solvente sobre o espectro eletrônico do complexo bis(acetilacetonato)cobre(II) foi avaliado pelo modelo teórico da supermolécula. As transições eletrônicas  $d - d$  desse complexo foram determinadas usando modelos diferentes de supermoléculas  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{piridina}$ . Finalmente, algumas considerações finais são dadas no último capítulo.

## Capítulo 2

# Métodos computacionais

Poucas metodologias de cálculos de estruturas eletrônicas foram especialmente desenvolvidas para tratar sistemas eletrônicos contendo metais de transição. Os métodos *ab initio* tradicionais como a teoria de Hartree-Fock (HF) [32, 33], interação de configuração (CI) [32, 33], métodos perturbativos (MP) [32] e multi-configuracionais (MC) [32, 33] são especialmente formulados em termos de uma função de onda de vários elétrons para o tratamento de sistemas eletrônicos contendo átomos e moléculas. Os resultados obtidos para sistemas organometálicos e para compostos de coordenação utilizando metodologias de cálculos *ab initio* podem apresentar um alto nível de acurácia e precisão se aspectos importantes, como os efeitos relativísticos forem incluídos adequadamente para a descrição da densidade eletrônica dos centros metálicos. Contudo, tais métodos são restritos a sistemas contendo um número pequeno de elétrons, visto que o tempo computacional requerido para tratar sistemas moleculares maiores torna a resolução do problema eletrônico por métodos de cálculos *ab initio* inviável computacionalmente.

A teoria do funcional de densidade [34], em inglês *Density Functional Theory* (DFT), surge como uma opção interessante no estudo de propriedades de sistemas moleculares contendo metais de transição. A DFT é uma teoria desenvolvida para estados eletrônicos fundamentais baseada na idéia de que a distribuição de densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , entidade física observável e mensurável experimentalmente, é uma quantidade fundamental que descreve a energia e as propriedades dos estados eletrônicos de átomos e moléculas. A grande vantagem da teoria do funcional de densidade sobre os demais métodos *ab initio*, que são baseados nas equações

de Hartree-Fock-Roothaan, está no ganho em velocidade de processamento no cálculo das integrais. Considerando um sistema molecular arbitrário modelado por um conjunto de  $n$  funções de base, o esforço computacional para tratar esse sistema utilizando a DFT aumenta com  $n^4$ , equivalente ao método HF, enquanto que nos métodos CI e MC o tempo de processamento mantém a mesma relação com um fator da ordem de  $n^5$ . Além disso, a DFT pode ser considerada uma teoria de natureza *ab initio* considerando o aspecto de que nas derivações das equações da teoria do funcional de densidade, nenhum parâmetro, em princípio, precisa ser ajustado ou determinado empiricamente.

Pelas razões mencionadas, a DFT tornou-se particularmente útil no estudo de sistemas eletrônicos de maior dimensão, aplicado com relativo sucesso a sistemas orgânicos, inorgânicos, sólidos, metálicos ou semi-condutores, por exemplo. Consequentemente, a DFT tem se tornado cada vez mais utilizada em áreas de pesquisas farmacêuticas, agroquímicas e biotecnológicas; no setor de ciência de materiais; em pesquisas envolvendo complexos organometálicos, superfícies e estado sólido; em eletroquímica e microeletrônica. Neste capítulo, será apresentado um breve resumo do método Hartree-Fock e da teoria do funcional de densidade. Alguns aspectos conceituais fundamentais dessas metodologias de cálculos serão discutidos, com o objetivo de fornecer uma visão geral da formulação dessas teorias. Para uma análise mais aprofundada dos aspectos conceituais das metodologias HF e DFT serão indicadas referências bibliográficas mais específicas.

## 2.1 Método Hartree-Fock

A aproximação HF apresenta a característica de que o valor da energia eletrônica obtida por esse método corresponde ao limite superior da energia exata do sistema fundamental (princípio variacional). Além disso ela é também o ponto de partida de muitas outras metodologias de cálculos, nas quais os efeitos de correlação eletrônica são incluídos. Na aproximação de Hartree-Fock, a função de onda Born-Oppenheimer de  $N$ -elétrons  $\Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_n\sigma_n; \{\mathbf{R}_A\})$  é descrita por um único determinante de Slater. Esse determinante é formado por um produto anti-simétrico de funções de um elétron spin-orbitais,  $\psi_i(\mathbf{r}_i\sigma_i; \{\mathbf{R}_A\})$ , onde  $r_i$  e  $\sigma_i$  correspondem às coordenadas radial e de spin de um elétron e  $\mathbf{R}_A$  mostra a dependência paramé-

trica da função de onda eletrônica em relação às coordenadas dos núcleos atômicos. Uma função de onda eletrônica escrita como um determinante de Slater satisfaz o princípio de exclusão de Pauli para os  $n$  elétrons do sistema.

Na aproximação HF o melhor conjunto de spins orbitais é aquele que fornece a melhor aproximação variacional para o estado fundamental do sistema em estudo. De acordo com o princípio variacional, os spin-orbitais devem minimizar o funcional  $E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ , com a função de onda  $\Psi$  sendo mantida normalizada. Para isto devemos variar sistematicamente os spin-orbitais sob a condição de vínculo que garanta a ortonormalidade desses orbitais durante o processo de variação. A solução desse problema resulta na equação íntegro-diferencial não-linear canônica de Hartree-Fock,

$$\mathbf{F}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}, \sigma). \quad (2.1)$$

onde  $\varepsilon_\mu$  são as energias orbitais de HF. O operador de Fock,  $\mathbf{F}$ , é definido como

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{h}(\mathbf{r}) + v^{\text{HF}}(\mathbf{r}) = \mathbf{h}(\mathbf{r}) + \sum_{\nu} [\mathbf{J}_{\nu}(\mathbf{r}) - \mathbf{K}_{\nu}(\mathbf{r})], \quad (2.2)$$

$\mathbf{h}(\mathbf{r})$  é o operador hamiltoniano de um elétron e  $\mathbf{J}_{\nu}(\mathbf{r})$  e  $\mathbf{K}_{\nu}(\mathbf{r})$  são os operadores de repulsão média de Coulomb e de troca (ou permuta), respectivamente, definidos como:

$$\mathbf{J}_{\nu}(\mathbf{r})\psi_{\mu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int \psi_{\nu}^*(\mathbf{r}') \left[ \frac{e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \psi_{\nu}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \psi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

$$\mathbf{K}_{\nu}(\mathbf{r})\psi_{\mu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int \psi_{\nu}^*(\mathbf{r}') \left[ \frac{e^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \psi_{\mu}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \psi_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

$\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r}'$  são as coordenadas espaciais de dois elétrons arbitrários que estão sujeitos ao potencial de repulsão eletrostática. O operador de troca (Eq. 2.4) tem origem na propriedade de anti-simetria da função de onda e não possui uma interpretação definida na física clássica.

Tendo em vista que as equações de HF definem um conjunto de equações íntegro-diferenciais não-lineares acopladas, suas soluções devem ser obtidas de forma iterativa e auto-consistente. Um procedimento usual consiste em se considerar a expansão dos spin-orbitais em um conjunto de base de funções de um elétron conhecido, geralmente escolhido como um conjunto de funções de bases atômicas. Essa técnica permite que as equações íntegro-diferenciais do problema HF sejam transformadas

em um conjunto de equações algébricas não-lineares acopladas nos coeficientes lineares, que são também determinados de forma iterativa. Do ponto de vista computacional, essa transformação é extremamente prática visto que os métodos algébricos envolvendo vetores e matrizes são comumente implementados computacionalmente. A interpretação física da equação de Hartree-Fock é que ela corresponde à equação de Schrödinger para um elétron movendo sob a influência do campo dos núcleos e de um campo médio produzido por todos os demais elétrons.

## 2.2 Teoria do funcional de densidade

Os aspectos abordados aqui são válidos para sistemas de elétrons interagentes não relativísticos. O Hamiltoniano para esse tipo de sistema e nessas condições é representado na equação (2.5),

$$H = T + U + V \quad (2.5)$$

onde cada termo pode ser descrito, em unidades atômicas ( $m_e=e=\hbar=1$ ), como sendo,

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}, \quad V = \sum_i v(\mathbf{r}_i), \quad (2.6)$$

ou seja, os operadores energia cinética, de interação elétron-elétron e potencial externo, respectivamente. Nesse caso, os elétrons estão se movendo sob a ação de um potencial externo arbitrário  $v(\mathbf{r})$ , que é descrito pela interação de atração elétron-núcleo.

Os pontos de partida para o desenvolvimento da DFT são os teoremas de Hohenberg e Kohn (HK) [35]. O primeiro teorema demonstra que uma dada distribuição de densidade eletrônica,  $\rho(\mathbf{r})$ , definida em um ponto particular no espaço  $\mathbf{r}$ , determina um único potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . O número de elétrons ( $N$ ) do sistema pode ser obtido através da normalização da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , Eq. (2.7). Na teoria do funcional de densidade a função complexa de onda de  $N$ -elétrons é substituída pela densidade eletrônica de um elétron (2.8). Todas as propriedades eletrônicas do sistema são determinadas a partir da distribuição de densidade de elétrons. A energia total do sistema eletrônico  $E$  é descrita como um funcional de  $\rho(\mathbf{r})$  Eq. (2.9),

$$\int \rho(r) dr = N \quad (2.7)$$



$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_1, s_2, \dots, s_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots, d\mathbf{r}_N ds_1 \dots ds_N \quad (2.8)$$

$$E = E_v[\rho] \quad (2.9)$$

onde o índice  $v$  faz menção à dependência explícita da energia em relação ao potencial externo. Para uma dada densidade  $\rho(\mathbf{r})$  existe somente uma energia correspondente  $E_v[\rho]$ .

Como a energia do estado fundamental do sistema eletrônico depende da densidade eletrônica desse estado, logo ela pode ser descrita como um funcional da densidade. Isto também vale para cada componente da energia do estado fundamental como descrito:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (2.10)$$

onde  $T[\rho_0]$  é a energia cinética eletrônica,  $E_{ee}[\rho_0]$  refere a energia da interação de repulsão elétron-elétron e  $E_{Ne}[\rho_0]$  está relacionada a energia de atração elétron-núcleo. Ao separarmos o potencial atrativo  $E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho(\vec{r}) V_{ne} d\vec{r}$ , que depende do sistema em estudo, do "potencial universal" ( $T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]$ ), teremos o funcional de Hohenberg - Kohn:

$$E_0[\rho_0] = \int \rho(\vec{r}) V_{ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (2.11)$$

sendo que  $F_{HK}$  é a quantidade universal da teoria DFT, que independe do potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Porém a forma analítica exata desse potencial universal é desconhecida e todos os métodos DFT conhecidos utilizam uma ou outra aproximação para determinar  $F_{HK}[\rho_0]$ . Uma tentativa para se obter  $F_{HK}$  foi realizada por Thomas-Fermi (TF) [36, 37]. Nesse modelo o termo da energia cinética é escrito como sendo a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\mathbf{r})$  e as maiores contribuições de  $E_{ee}[\rho]$  foram obtidas como discriminado na equação (2.12),

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)e^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.12)$$

onde o primeiro termo do lado direito da eq. (2.12) corresponde à parte clássica (local) da interação elétron-elétron descrita pelo potencial eletrostático de Coulomb

$J[\rho]$ . O segundo termo contém as contribuições não clássicas de  $E_{ee}[\rho]$ , tais como as correções de auto-interação e de troca-correlação.

O segundo teorema de HK estabelece o princípio variacional da energia eletrônica total do sistema na teoria DFT. A partir de uma dada densidade  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ , que satisfaça às condições de contorno (i)  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ ; (ii)  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ ; e (iii)  $\nu$ -representabilidade, é possível obter a densidade que minimiza a energia eletrônica do sistema,  $E_v[\tilde{\rho}]$ , Eq. 2.13.

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] \quad (2.13)$$

$E_0$  corresponde a energia do estado eletrônico fundamental e a condição de  $\nu$ -representabilidade implica que a densidade obtida deve representar o potencial externo do sistema.

Os teoremas de HK fornecem a base teórica para a teoria do funcional de densidade, mas eles não indicam a forma da dependência do funcional da energia com a densidade. Na prática, utilizando o princípio variacional determina-se  $\rho(\mathbf{r})$  para um dado potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , e não o contrário. O primeiro teorema de HK estabelece que a partir de  $\rho(\mathbf{r})$  é possível determinar  $v(\mathbf{r})$ . Porém para uma dada densidade eletrônica  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  tentativa, como podemos garantir que ela seja  $v$ -representável, ou seja, que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  determina um potencial externo fisicamente aceitável?

Felizmente, a DFT pode ser reformulada com base nos teoremas HK para as densidades eletrônicas que são  $N$ -representáveis. De acordo com Gilbert [38], uma densidade eletrônica  $N$ -representável satisfaz as seguintes condições, Eq. (2.14),

$$\rho(\mathbf{r}) > 0, \quad \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad \text{e} \quad \int |\nabla\rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{2}}|^2 d\mathbf{r} < \infty \quad (2.14)$$

A primeira e a terceira condições expressam matematicamente o fato que somente uma densidade eletrônica obtida de uma função de onda anti-simétrica faz os teoremas de HK serem válidos. Empregando o princípio de energia mínima, Levy provou que o potencial universal para as densidades eletrônicas  $N$ -representáveis pode ser definido através de uma pesquisa restrita [39]

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.15)$$

onde  $\hat{T}$  e  $\hat{V}_{ee}$  são os operadores da energia cinética e de interação elétron-elétron. O funcional  $F[\rho]$  procura por todas as funções de onda,  $\Psi$ , correspondentes à densidade

eletrônica inicial,  $\rho(\mathbf{r})$ , que levam ao valor mínimo de  $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ . A pesquisa restrita de Levy permite determinar o potencial universal exato

$$F_{KH}[\rho] = F[\rho] \quad (2.16)$$

e também formular o princípio variacional para uma densidade eletrônica  $N$ -representável,

$$E[\rho] = \min_{\rho} \left( F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right). \quad (2.17)$$

sendo que essa equação representa a base da aplicação de todos os métodos DFT disponíveis atualmente.

### 2.2.1 Método Kohn-Sham

A energia do estado fundamental do sistema eletrônico atômico e molecular na DFT pode ser obtida pela minimização do funcional energia, Eq. (2.11), fazendo uso do princípio variacional e da restrição de que a densidade eletrônica deve representar o número total de elétrons do sistema, Eq. (2.7). A condição de extremo para o funcional  $E[\rho]$  é dada por

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\} = 0 \quad (2.18)$$

onde  $\mu$  é um multiplicador de Lagrange e, fisicamente, é interpretado como o potencial químico do sistema. Esta equação pode ser reescrita como uma equação de Euler para a determinação do potencial químico ( $\mu$ )

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.19)$$

O grande problema dessa formulação está na avaliação imprecisa do funcional energia cinética  $T[\rho]$ . A solução para esse problema foi proposta por Kohn-Sham (KS) em 1965 [40]. Eles propuseram e introduziram então os orbitas KS para a avaliação de  $T[\rho]$  em uma base orbital, de maneira similar aos métodos tradicionais que utilizam a função de onda eletrônica.

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (2.20)$$

Uma vez que a equação de Euler-Lagrange (2.19) está associada a um ponto estacionário da  $E[\rho]$ , um novo conjunto de equações auto-consistentes conhecidas como equações de Kohn-Sham pode ser obtido a partir da Eq. (2.19),

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right) \psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.21)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi(\mathbf{r}, \sigma)|^2, \quad (2.22)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.23)$$

Estas equações diferem formalmente das equações de Hartree pela inclusão do potencial de troca e correlação ( $E_{xc}$ ). Essas equações são resolvidas auto-consistentemente, como as equações de Hartree, calculando  $E_{xc}$  a cada ciclo auto-consistente. Entretanto, apesar da aparência de simplicidade desse formalismo, as equações KS somente serão exatas se o termo de troca e correlação usado for exato. A energia do estado fundamental pode ser descrita por,

$$E = \sum_l^v \varepsilon_l - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.24)$$

onde  $E_{xc}[\rho]$  contém a parte não clássica da interação elétron-elétron e uma correção residual para a energia cinética. As auto-funções  $\psi_i$  e os auto-valores  $\varepsilon_i$  das equações KS não têm significado físico bem definido. Por outro lado, essas quantidades apresentam uma melhor qualidade quando comparadas àquelas obtidas nos cálculos HF, uma vez que elas contêm os efeitos de correlação eletrônica e são consistentes com a distribuição física de densidade eletrônica do sistema.

### 2.2.2 Funcionais de troca-correlação

O termo de energia cinética foi tratado por Thomas e Fermi como a energia cinética de um sistema de partículas não-interagentes de um gás homogêneo de elétrons com densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . Posteriormente, utilizou-se a formulação de Kohn-Sham para representar  $T[\rho]$ . Entretanto, restou ainda a dificuldade para descrever exatamente a energia de troca-correlação,  $E_{xc}$ . Isto porque a forma exata do funcional de troca-correlação empregada no método Kohn-Sham é totalmente desconhecida. Em razão disso e devido ao fato que a qualidade final dos resultados DFT depende intrinsecamente do potencial de troca e correlação ( $v_{xc}$ ) utilizado, o desenvolvimento de funcionais de troca-correlação eficientes é a chave do sucesso

da DFT. Devido a isto um grande número de funcionais de troca-correlação foi desenvolvido nesses últimos anos. Alguns estão dentro do formalismo do método Kohn-Sham e outros são baseados em outros métodos. Esses funcionais podem ser basicamente classificados dentro de três grandes aproximações ( grupos) conhecidas como,

- **Aproximação da densidade local**, em inglês, *Local Density Approximation*, (LDA): Essa aproximação é válida somente para sistemas onde a densidade de carga do sistema varia lentamente em uma escala atômica. Os funcionais desse grupo são dependentes somente da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  e fornecem em geral uma descrição bastante pobre do  $v_{xc}(\mathbf{r})$  nas regiões de ligações químicas de moléculas. A LDA foi usada na formulação da aproximação de densidade de spin local, em inglês, *Local Spin Density Approximation* (LSDA), onde as densidades dos elétrons com diferentes spins são consideradas independentemente. Esse tratamento é bastante relevante em cálculos de sistemas com elétrons desemparelhados. A combinação dos termos de troca de Dirac [41] e de correlação Vosko-Wilk-Nussair [42] resultou em um funcional reconhecido como padrão dentro da LDA, que fornece portanto os resultados DFT mais acurados nesse nível de aproximação.

- **Aproximação do gradiente generalizado**, em inglês, *Generalized Gradient Approximation* (GGA), o fundamento geral desse tipo de funcional é incluir a dependência do gradiente da densidade eletrônica  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  na fórmula do funcional com o objetivo de descrever melhor a região onde existe uma maior variação da densidade eletrônica do sistema. As primeiras tentativas no desenvolvimento desses funcionais não tiveram sucesso. Em 1986, o primeiro funcional de troca satisfatório é desenvolvido por Becke [43], levando a uma variedade de funcionais do tipo GGA, incluindo os funcionais de troca de Perdew-Wang (PW), de correlação Lee-Yang-Parr (LYP) e o de troca-correlação Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

- **Funcionais híbridos**. Esses funcionais [44] foram introduzidos por Becke e são baseados na conexão adiabática. O modelo mais popular é o B3LYP, que é um dos funcionais mais acurados para cálculos de energia eletrônica e propriedades termodinâmicas de sistemas moleculares. O funcional B3LYP consiste de uma combinação linear dos funcionais de troca de Becke [45, 46] e três componentes para o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr [47]:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_X\Delta E_X^{B88} + a_C E_C^{LYP} + (1 - a_C)E_C^{VWN}, \quad (2.25)$$

onde  $E_X^{LSDA}$  é a energia de troca da aproximação da densidade local de spin [48].  $E_X^{HF}$  é a energia de troca obtida no método HF,  $\Delta E_X^{B88}$  representa a correção de troca semi-local de Becke [46],  $E_C^{LYP}$  é o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr [47] e  $E_C^{VWN}$  é o funcional de correlação eletrônica local de Vosko-Wilk-Nusair [42]. Os coeficientes  $a_0$ ,  $a_X$  e  $a_C$  são parâmetros empíricos obtidos por um processo de ajuste de dados espectroscópicos experimentais. Esse funcional é reconhecido pelo sucesso na previsão de estruturas e propriedades termodinâmicas de uma variedade de compostos[49]. Além disso, esse funcional tem contribuído significativamente para a previsão acurada de estruturas de estados de transições e de espécies intermediárias, assim como as energias relativas de processos químicos envolvendo centros metálicos [50].

## 2.3 Propriedades Moleculares

Neste trabalho as propriedades eletrônicas (espectro eletrônico na região do infravermelho próximo e visível DFT foram obtidas utilizando o método baseado na teoria de resposta [51]. Esse método é baseado na solução das equações de Kohn-Sham dependentes do tempo devido à inclusão de um potencial de perturbação externo dependente do tempo, que é causado pela interação da radiação com o sistema não homogêneo de elétrons. Esse método assume que uma pequena perturbação dependente do tempo fornecerá informações do estado excitado de um sistema a partir de seu estado fundamental. A metodologia de resposta DFT adota a aproximação do regime de resposta linear e pode ser obtida a partir dos formalismos de segunda quantização e de matrix de densidade. Ambas as formulações fornecem resultados numericamente equivalentes, mas o método de segunda quantização das equações de resposta DFT é mais prático e permite tratar as propriedades estáticas e dinâmicas de uma maneira uniforme.

Esse método apresentam as seguintes vantagens: (1) ser um método analítico, (2) ser um método geral para a obtenção de propriedade moleculares geradas como resposta de uma perturbação externa ou interna na molécula, (3) coletar implicitamente informações da soma sobre os estados quânticos explicitamente evidenciados nas expressões finais resultantes das teorias de perturbação tradicionais, e (4) ser desenvolvido e codificado para todos os tipos de funções de onda eletrônicas usuais

HF, CI e MC e perturbativas.

A primeira dessas vantagens faz com que esse método forneça valores acurados para as propriedades moleculares de interesse. Em particular, o método mostra-se superior ao método do campos finitos. A terceira vantagem desse método viabiliza a introdução implícita de um número grande de estados excitados na computação das propriedades desejadas.

## 2.4 Pseudo-potenciais

A investigação teórica de compostos contendo metais de transição com alto número atômico requer o uso de alternativas eficientes para fazer a resolução do problema eletrônico viável computacionalmente. O emprego de pseudo-potenciais [52] que substitui os elétrons de camada interna de átomos por um potencial eletrostático efetivo, em inglês *Effective Core Potential* (ECP) é uma alternativa eficaz e conveniente para tratar sistemas eletrônicos contendo átomos com alto número de elétrons. O uso de pseudo-potenciais é uma prática freqüentemente empregada baseada no fato que os elétrons de valência determinam essencialmente o comportamento químico dos átomos em moléculas. Os elétrons de camadas mais internas  $1s, 2s, 2p, \dots$ , conhecidos como elétrons do "caroço" efetivamente não contribuem para a formação da ligação química, ou seja, esses elétrons são relativamente inertes no ambiente de ligação. A substituição dos elétrons de camada interna por potenciais eletrostáticos efetivos e conseqüentemente o tratamento explícito somente dos elétrons de camada de valência é amplamente utilizado em cálculos quânticos *ab initio* de metais de transição. Isto porque o uso de ECP diminui drasticamente o esforço computacional requerido para tratar tais sistemas, além de possibilitar a inclusão de forma média dos efeitos relativísticos importantes e necessários para uma descrição correta das propriedades eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares.

Os potenciais efetivos *ab initio* são derivados de cálculos atômicos relativísticos e correlacionados incluindo todos elétrons. Esses resultados são então utilizados como referência na construção dos ECPs. Uma vez que a região do "caroço" é apropriadamente identificada e separada, pode-se então definir um hamiltoniano

que seja um modelo efetivo para os elétrons de valência.

$$H_v = \sum_i^{n_v} h_v(i) + \sum_{i<j} g_v(i, j) + V_{cc} + V_{cpp} \quad (2.26)$$

Os índices subscritos  $c$  e  $v$  correspondem aos termos de energia que atuam na região atômica de caroço e de valência respectivamente.  $h_v$  e  $g_v$  são os operadores de um e dois elétrons,  $V_{cc}$  representam a interação de repulsão entre os elétrons do caroço e os núcleos do sistema e  $V_{cpp}$  é um potencial de polarização entre os elétrons de valência e de caroço.  $n_v$  representa o número de elétrons de valência explicitamente tratados nos cálculos.

$$n_v = n - \sum_{\lambda}^N (Z_{\lambda} - Q_{\lambda}) \quad (2.27)$$

onde  $n$  é o número de elétrons total do átomo e  $Q_{\lambda}$  corresponde à carga do caroço  $\lambda$ . formalmente contendo os  $n$  elétrons. Nesse ponto, a família dos potenciais efetivos se divide em duas classes. Na primeira, conhecida como potencial modelo, a estrutura nodal radial dos orbitais de valência na região do caroço é preservada e é idêntica àquela obtida nos cálculos com todos os elétrons. Por outro lado, o potencial efetivo da segunda classe, conhecido como pseudo-potencial, apresenta uma forma suave e sem nós na região interna mas descrevendo adequadamente a região externa de valência dos elétrons.

Os potenciais do caroço são parametrizados de tal maneira que os elétrons de valência sintam uma interação média que inclui os efeitos relativísticos, sem que, entretanto, nenhum operador relativístico seja explicitamente utilizado. Dessa maneira na construção dos ECPs quasi-relativísticos é empregado um hamiltoniano modelo não relativístico que contém os seguintes termos

$$h_v(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{cv}(i) \quad (2.28)$$

e

$$g_v(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.29)$$

onde as contribuições relativísticas resultam somente da parametrização do potencial eletrostático efetivo que descreve a interação de um elétron de valência com todos os núcleos e elétrons do caroço presentes no sistema. O pseudo-potencial molecular é então assumido como sendo uma superposição de todos os pseudo-potenciais atômicos.



Nesse trabalho, os metais de transição interna lantanídeos e tório foram investigados. Os lantanídeos contêm elétrons (1-14) ocupando orbitais  $f$ . A substituição de elétrons da camada de valência por pseudo-potenciais eletrostáticos é uma prática pouco freqüente no desenvolvimento de ECP. Entretanto esse procedimento facilita muito o tratamento teórico de sistemas contendo uma alta multiplicidade de spin. Isto ocorre porque os métodos *ab initio* em geral apresentam dificuldades ao tratar sistemas eletrônicos com um grande número de elétrons desemparelhados, como é o caso dos elementos da série dos lantanídeos, que apresentam até 8 elétrons desemparelhados em orbitais  $f$  e  $d$  (estado eletrônico fundamental do gadolínio  $4f^75d^16s^2$ ). Por outro lado, essa substituição pode ser realizada se a descrição correta das propriedades eletrônicas desses sistemas pelo uso do ECP não for comprometida. Ou seja, quando a contribuição referente à participação explícita desses elétrons em orbitais  $f$  nos parâmetros geométricos moleculares, bem como nas energias de reação for pouco expressiva, sendo quantitativamente descrita pelo pseudo-potencial empregado.

## Capítulo 3

### Ativação da ligação C-H do metano.

A oxidação seletiva do metano para produtos químicos de maior interesse comercial é um dos processos catalíticos mais desafiadores da atualidade. Nesses últimos anos, diferentes processos diretos e indiretos de conversão do metano para produtos químicos líquidos têm sido considerados, motivados pelo alto impacto econômico, político e ambiental que o sucesso nesse intento representa para o cenário mundial [21, 22]. O grande desafio prático para a oxidação seletiva do metano é o controle termodinâmico dessa reação. Isto é devido ao fato que para ativar o metano na ausência de um catalisador uma grande quantidade de energia inicial é requerida, que por sua vez ocasiona a desestabilização irreversível das espécies intermediárias de maior interesse, tais como álcoois, aldeídos, cetonas, etc. Dessa forma os produtos da oxidação completa do metano ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) predominam como resultado dessas reações [53].

A desidrogenação do metano por átomos de metais de transição (**MT**) é uma das reações mais comuns em fase gasosa envolvendo um elemento de transição e um alceno. Investigações experimentais e teóricas têm sido realizadas no estudo desse tipo de reação [52-76]. Uma comparação direta da reatividade do **MT** com o metano para uma variedade de metais mostra ser essencial para o entendimento e a determinação dos fatores que controlam o mecanismo, a termodinâmica e a cinética dessa reação. Nesse caso, os resultados obtidos dessas análises estariam unicamente relacionados com a natureza do centro metálico em questão e podem ser usados como um bom guia em investigações, onde sistemas catalisadores mais complexos estão presentes.

## Ativação da ligação C-H do metano.

---

Em estudos de reatividade de átomos neutros e íons de **MT** do 3<sup>o</sup>, 4<sup>o</sup> e 5<sup>o</sup> períodos da tabela periódica, foi observado que tanto os estados de spin como as configurações eletrônicas dos centros metálicos são fatores importantes no controle da suas reatividades em fase gasosa e influenciam dramaticamente a cinética de suas reações [52-56]. Experimentos de fluorescência induzido por laser mostram que entre todos os **MTs** neutros, somente ródio [60], paládio [62], irídio [60] e platina [54, 56, 61, 72] reagem com o metano em fase gasosa. Reações termoneucleares são observadas para Rh, Pd e Pt, com as constantes de velocidade de terceira ordem, a baixa pressão, determinadas dentro da faixa de  $10^{-31}$ – $10^{-28}$  molécula<sup>-2</sup>cm<sup>6</sup>s<sup>-2</sup> [58-60], enquanto a reação entre o irídio e o metano foi caracterizada como um processo bimolecular com uma barreira de ativação de 8,8 kcal.mol<sup>-1</sup> [60]. À temperatura de 300K, somente a platina ( $5d^96s^1[3D]$ ) é capaz de reagir prontamente com o metano. Contudo, resultados de cálculos *ab initio* empregando o método de interação de configuração parametrizado [54] mostram que o produto da reação Pt/CH<sub>4</sub> é o complexo de inserção HPtCH<sub>3</sub> e não o produto final de desidrogenação do metano (PtCH<sub>2</sub><sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>).

Muitos cátions de **MT** reagem em geral com alcanos e uma grande quantidade de informações experimentais [62-70] e teóricas [69-73] é disponível para a reação entre um **MT** e o metano, em particular. Entre os **MTs** do terceiro período, os produtos de desidrogenação do metano (H<sub>2</sub> e MCH<sub>2</sub><sup>+</sup>) são observados somente para os cátions do início da série Sc<sup>+</sup>-Cr<sup>+</sup> por um processo endotérmico [77]. Ainda sob condições endotérmicas, todos os **MTs** do quarto período reagem com metano produzindo o hidrogênio molecular. A reação Zr<sup>+</sup>/CH<sub>4</sub> foi considerada por um momento como sendo um processo exotérmico [70]. Contudo, uma re-investigação dessa reação foi realizada, cobrindo uma ampla faixa de energias cinéticas. Nesse estudo [78], foi concluído que, de fato, a reação entre o Zr<sup>+</sup> e o metano é ligeiramente endotérmica. Por outro lado, vários **MTs** do quinto período, Ta<sup>+</sup>, W<sup>+</sup>, Os<sup>+</sup>, Ir<sup>+</sup> e Pt<sup>+</sup>, desidrogenam o metano espontaneamente produzindo o carbeno catiônico MCH<sub>2</sub><sup>+</sup> estável [68, 69].

Experimentos em fase gasosa com os cátions lantanídeos Ln<sup>+</sup> (Ln = La-Lu, com exceção do Pm, devido à ausência de isótopo estável) e alcanos de cadeias carbônicas menores mostraram uma interessante correlação entre a reatividade do Ln<sup>+</sup> e a estabilidade do estado eletrônico do metal tendo dois elétrons de valência em orbitais

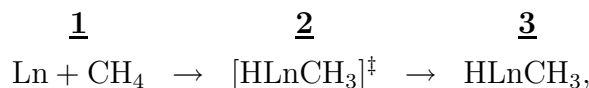
## Ativação da ligação C-H do metano.

---

6s e 5d [75]. Nesses estudos, foi encontrado que nenhum dos cátions lantanídeos é capaz de reagir com o metano, sendo a inércia dos lantanídeos explicada com base na formação termodinâmica desfavorável do carbeno  $\text{LnCH}_2^+$ . Estudos de reatividade entre os íons actinídeos e alcanos e alquenos estão principalmente focalizados nos dois actinídeos com tempo de vida média longo,  $\text{U}^+$  e  $\text{Th}^+$  [74,77-80]. Em um estudo experimental utilizando espectroscopia de massa ciclotron, foi encontrado que os íons  $\text{Th}^+$  reagem efetivamente com o metano para produzir o produto desejado de desidrogenação ( $\text{ThCH}_2$  and  $\text{H}_2$ ) [76].

Progressos significativos têm sido obtidos na elucidação do mecanismo e aspectos energéticos de reações de complexos organometálicos de lantanídeos e metano [23, 24, 25]. Contudo nenhum trabalho experimental ou teórico pode ser encontrado na literatura tratando das reações de átomos lantanídeos neutros com alcanos. Com o objetivo de explorar e obter informações estruturais e eletrônicas da reatividade dos elementos do bloco-*f* como agentes catalisadores da ativação da ligação C-H do metano, a inserção oxidativa dos átomos Ln neutros à ligação C-H do metano foi estudada através de métodos computacionais da química quântica.

Três distintos pontos críticos localizados ao longo do caminho de inserção



foram analisados detalhadamente por metodologias de cálculos Hartree-Fock (HF) e da teoria do funcional de densidade (DFT). Acima, **1** corresponde a um átomo lantanídeo em seu estado eletrônico fundamental ou excitado que reage com o metano para formar **2**, estado de transição do complexo hidridometil que leva ao produto **3** dessa reação química. De acordo com o mecanismo aceito dessa reação, **3** é o primeiro complexo estável na rota do processo de desidrogenação do metano onde um átomo metálico está envolvido [52-56].

Investigações computacionais para a inserção do átomo Th neutro à ligação do metano foram também consideradas neste trabalho. Isto porque, em solução, o cério e o tório mostram uma propensidade equivalente para estabilizar complexos em seus estados de oxidação +4. Conseqüentemente, o  $\text{Ce}([4f^0]6s^25d^2)$  e  $\text{Th}([5f^0]7s^26d^2)$  devem apresentar comportamentos químicos semelhantes. Motivados por isso e também em razão do desempenho diferenciado do cátion tório na reação com o metano em fase gasosa [76], cálculos adicionais foram realizados para esse elemento.

### 3.1 Detalhes computacionais

Todas as estruturas moleculares, energias livres de Gibbs de reação ( $\Delta G$ ) e de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ) foram obtidas através de cálculos HF e DFT. Os cálculos de camada aberta foram realizados usando métodos de camada aberta restrito (em inglês *Restricted Open Shell*), RO-HF e RO-DFT. O funcional híbrido corrigido pelo gradiente da densidade eletrônica, B3LYP, que combina o termo de Becke [45, 46] e as contribuições de correlação de Lee, Yang e Parr [47], foi empregado nos cálculos correlacionados. Nenhuma restrição de grupo de simetria de ponto molecular foi imposta nos cálculos de otimização de geometrias, para os quais um grupo de ponto  $C_1$  foi usado. Após a conclusão de cada processo de otimização, a estrutura molecular final foi identificada como uma estrutura estável correspondendo a um mínimo ou um estado de transição na superfície de energia potencial  $\text{Ln}/\text{CH}_4$ . Para isto as frequências vibracionais harmônicas calculadas numericamente, assim como os respectivos modos normais de vibração foram analisados. A contribuição vibracional entrópica para as energias livres de Gibbs e as correções de energia do ponto zero (em inglês *Vibrational Zero Point Energy*, (VZPE)) foram calculadas usando a aproximação harmônica e as frequências vibracionais não escalonadas. As energias livres de Gibbs foram obtidas para uma temperatura de 298,15 K. Todos cálculos foram realizados utilizando o programa GAMESS-US [83].

Pseudo-potenciais efetivos (ECP) quasi-relativísticos foram usados na descrição do ambiente eletrônico dos átomos lantanídeos nos cálculos HF e DFT. Um pseudo-potencial escalar, particularmente útil, desenvolvido pelo grupo de Stuttgart-Dresden foi empregado para todos os átomos lantanídeos [84, 85]. Esse pseudo-potencial, conhecido como grande ECP (G-ECP), foi otimizado de modo que os efeitos relativísticos e eletrostáticos dos elétrons de camadas mais internas  $[\text{Ar}]4s4p4d$  bem como daqueles elétrons ocupando os orbitais  $4f$  fossem todos absorvidos pelo ECP. Consequentemente, somente os elétrons em orbitais de valência  $5s5p6s5d$  são explicitamente considerados nos cálculos de estrutura eletrônica. Estudos prévios demonstraram que esses G-ECPs são adequados para descrever as estruturas eletrônicas dos complexos lantanídeos [96-98]. Isto porque os orbitais  $4f$  são fortemente estabilizados e permanecem localizados na região de valência mais interna, não participando, portanto, das ligações químicas de complexos lantanídeos.

Três tipos de G-ECPs são disponíveis. O primeiro, G-ECP Q10, foi otimizado para a descrição adequada de um átomo lantanídeo como 10 elétrons na camada de valência ( $5s^25p^66s^25d^0$ ) e os elétrons  $4f^{n+1}$  ( $n = 0 - 13$ ) sendo absorvidos pelo potencial efetivo; O segundo, G-ECP Q11, foi designado para os casos, onde 11 elétrons estão distribuídos na sub-configuração de valência  $5s^25p^66s^25d^1$  e o efeito eletrostático dos elétrons  $4f^n$  ( $n = 0 - 14$ ) sendo descrito pelo ECP e, finalmente, G-ECP Q12, relevante para os cálculos das densidades eletrônicas de átomos lantanídeos em um ambiente molecular tetravalente, considera 12 elétrons nos orbitais  $5s^25p^66s^25d^2$  e os elétrons remanescentes em orbitais  $4f^{n-1}$  ( $n = 1 - 14$ ) são substituídos pelo pseudo-potencial efetivo.

A escolha apropriada do G-ECP a ser empregado na presente aplicação depende em grande parte do estado eletrônico de interesse do metal. Especificamente, para a descrição do átomo lantanídeo em seu estado fundamental,  $[4f^n]6s^25d^1$  para La, Ce, Gd e Lu, e  $[4f^{n+1}]6s^25d^0$  para todos os demais lantanídeos [87, 88], é necessário o uso do G-ECP Q11 e Q10, respectivamente. Alternativamente, as configurações eletrônicas dos estados excitados com configuração  $\text{Ln}^*([4f^{n+1}]6s^25d^0)$  (Ln= La, Ce, Gd e Lu) e  $\text{Ln}^*([4f^n]6s^25d^1)$  (Ln= Pr-Eu, Tb-Yb), obtidas através de uma excitação eletrônica do tipo  $5d \rightarrow 4f$  ou  $4f \rightarrow 5d$ , são adequadamente descritas pelos Q10 e Q11 G-ECPs. Neste trabalho, a reatividade de ambos os estados eletrônicos fundamental e excitado de baixa energia foi considerada. Isto porque essas reações podem acontecer seguindo por caminho de reação não adiabático através do qual as superfícies de energia potencial associadas a esses estados eletrônicos podem se aproximar e interagir uma com a outra em algum ponto do caminho de reação. Somente os estados de spin singletos Q10 e dupletos Q11 foram considerados no presente estudo.

Os átomos pesados como os lantanídeos seguem preferencialmente o acoplamento de momento angular JJ devido à forte interação spin-órbita presente nesses elementos. Será admitida, entretanto, como uma aproximação de primeira ordem, que as energias de acoplamento entre as sub-configurações  $4f^m$  e  $6s^p5d^q$  são consideravelmente pequenas [85, 86] de modo que somente um pequeno erro é introduzido nos cálculos de estrutura eletrônica desses elementos quando tais termos são ignorados. As contribuições de interação spin-órbita dos elétrons de camadas mais internas são descritas pelo G-ECP quasi-relativístico [84, 85]. Contudo, nenhuma correção

para o acoplamento spin-órbita dos elétrons de camada de valência foi incluída nos presentes cálculos. O efeito desse acoplamento sobre a separação de energia entre as camadas de valência dos lantanídeos é estimado como sendo que 0,1 eV. Esse resultado é baseado na diferença de energia calculada entre o estado eletrônico fundamental e o primeiro estado excitado do cercoeno [85].

Um conjunto de funções de bases atômicas ( $7s6p5d$ )/[ $5s4p3d$ ] [84, 85], aumentado com uma função  $f$  de polarização ( $\alpha_f(\text{Ln})=1.00$ ) [89] foi usado em conjunção com o G-ECP de Dolg e col. para todos os átomos lantanídeos. Para os átomos de carbono e hidrogênio, um conjunto de funções de base duplo- $\zeta$  6-31G\*\*, com funções de polarização,  $\alpha_d(\text{C})=0.8$ ,  $\alpha_p(\text{H})=1.1$ , foi empregado [90]. Nos cálculos utilizando G-ECP Q12, um melhor conjunto de funções de base de qualidade triplo- $\zeta$  6-311G(2df,2pd) foi usado também para os átomos de C e H [91].

Nos cálculos envolvendo o tório, um procedimento em duas etapas foi realizado: primeiro, as geometrias moleculares do metano, estado de transição e produto foram otimizadas utilizando o método de cálculo DFT e o pseudo-potencial de CRENBL [92]. Este ECP modela os efeitos da densidade eletrônica dos elétrons [Xe] $5s5p5d$  do tório via o pseudo-potencial, enquanto os 12 elétrons remanescentes são explicitamente considerados no espaço de valência  $5f6s6p6d7s$ . Um conjunto contraído de funções de bases atômicas [ $5s5p4d3f2g$ ] de Kuechle e col.[93] foi utilizado para o tório, enquanto um conjunto de funções de base 6-31G\*\* de Pople e col. foi usado para os átomos carbono e hidrogênio. Na segunda etapa, os cálculos de energias DFT/B3LYP foram realizados usando um conjunto de funções de base não contraídas ( $5s, 5p, 4d, 4f$ ) para o tório [92], enquanto para os átomos carbono e hidrogênio um conjunto triplo- $\zeta$  6-311G(2df,2pd) foi empregado [91].

## 3.2 Resultados

### 3.2.1 Estruturas moleculares

#### Complexos $\text{Ln}(s^2d^0)$ e $\text{Ln}(s^2d^1)$

Todas as estruturas otimizadas do complexo produto (CP) hidridometil ( $\text{HLnCH}_3$ ) mostram uma mesma conformação geométrica, conforme apresentado na Fig. 3.1(A). Por sua vez, os estados de transição (ET) são estabilizados em dois arranjos geométricos

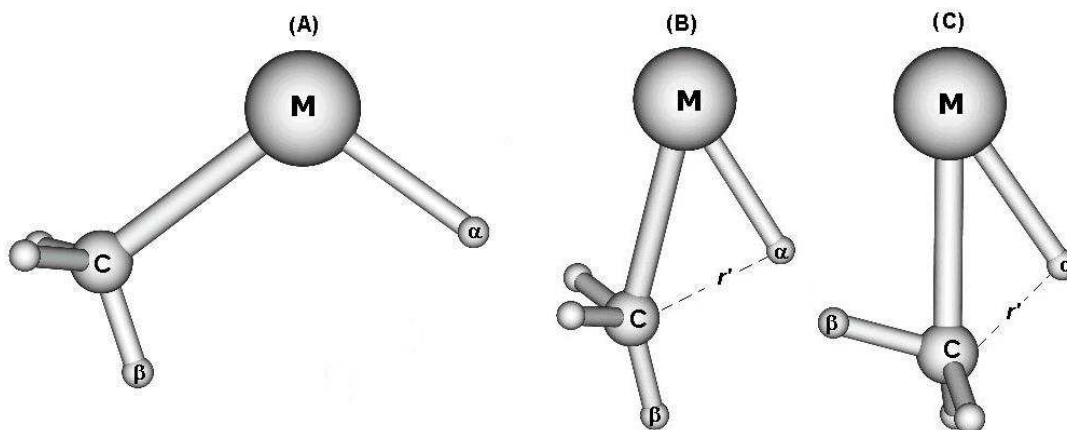


Figura 3.1: Estruturas moleculares otimizadas dos complexos metálicos hidridometil. (a) complexo produto, (b) e (c) estado de transição.

distintos, Figuras 3.1(B) e (C). Os comprimentos e ângulos de ligação desses complexos estão mostrados nas Tab. 3.1 e Tab. 3.2.

Como pode ser visto, os resultados HF e DFT mostram um decréscimo suave nos comprimentos de ligações Ln-C e Ln-H dos complexos CP e ET ao longo das séries dos elementos  $\text{Ln}(s^2d^1)$  e  $\text{Ln}(s^2d^0)$ . Esse resultado é causado pelo efeito conhecido como contração lantanídica [87, 88], que corresponde às seguintes diferenças nos comprimentos de ligações:  $\Delta_X (= [r_{eq}(\text{La-X}) - r_{eq}(\text{Lu-X})]$  ( $X=\text{C}$  or  $\text{H}$ )). Os valores calculados DFT ( e HF) são  $\Delta_C = 0,19 \text{ \AA}$  ( $0,18 \text{ \AA}$ ) e  $\Delta_H = 0,17 \text{ \AA}$  ( $0,17 \text{ \AA}$ ), respectivamente. Experimentalmente [94, 95], uma contração lantanídica de  $0,179 \text{ \AA}$  é observada em óxidos, haletos e calcogênios e valores análogos de  $0,180 \text{ \AA}$  e  $0,190 \text{ \AA}$  foram calculados, através de métodos MP2 e DFT [89], para o comprimento de ligação Ln-N em compostos  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiR}_3)_2]_3$ . A taxa de redução nos comprimentos de ligação Ln-C é suavizada quando o metal se aproxima do fim da série lantanídica. Uma razão para isso é que o efeito da contração lantanídica parece competir com a habilidade do metal em formar uma ligação química covalente. Essa habilidade depende da energia de excitação  $6s^25d^m \rightarrow 6s^15d^{m+1}$ , que decresce gradualmente ao longo da série dos lantanídeos e torna mais suave próximo do fim dessa classe de elementos. Uma outra tendência interessante de se notar é que os comprimentos de ligações  $\text{Ln}(s^2d^1)$  Ln-H e Ln-C, em ambas as estruturas CP e ET, são mais curtos que os correspondentes nos complexos  $\text{Ln}(s^2d^0)$ . Isso deve ser interpretado



como uma indicação de uma maior estabilidade de formação dos complexos  $\text{Ln}(s^2d^1)$  quando comparados aos complexos  $\text{Ln}(s^2d^0)$ .

Considerando o ângulo de ligação  $\angle\text{H-Ln-C}$  nos complexos ET e CP, os cálculos HF e DFT mostram que, para cada classe de complexos  $\text{Ln}(s^2d^0)$  e  $\text{Ln}(s^2d^1)$ , esses ângulos tornam-se mais abertos à medida que o número atômico do metal aumenta. Em geral, a inclusão da correlação eletrônica causa um decréscimo significativo de aproximadamente  $12^\circ$ , em média, nos ângulos  $\angle\text{H-Ln-C}$  dos complexos produtos  $\text{Ln}(s^2d^0)$ , enquanto nas estruturas  $\text{Ln}(s^2d^1)$ , essa variação é menor,  $6^\circ$ , em média. Uma variação ligeiramente pequena é, entretanto, observada nos ângulos  $\angle\text{H-Ln-C}$  das estruturas HF e DFT do estado de transição. Comparando os complexos  $\text{Ln}(s^2d^0)$  e  $\text{Ln}(s^2d^1)$ , os ângulos de ligações dos complexos **CP** e **ET**  $\text{Ln}(s^2d^1)$  são

Tabela 3.1: Parâmetros estruturais HF e DFT, comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) dos produtos complexos hidridometil  $\text{HLnCH}_3$ .

Elemento	(a)	HF			DFT		
		Ln-H	Ln-C	$\angle$ H-Ln-C	Ln-H	Ln-C	$\angle$ H-Ln-C
$_{57}\text{La}$	$s^2d^1$	2,168	2,524	112,0	2,138	2,477	106,0
$_{58}\text{Ce}$	$s^2d^1$	2,150	2,503	112,5	2,111	2,455	106,2
$_{64}\text{Gd}$	$s^2d^1$	2,072	2,419	114,9	2,025	2,361	108,3
$_{71}\text{Lu}$	$s^2d^1$	1,995	2,343	116,1	1,960	2,287	111,8
$_{59}\text{Pr}$	$s^2d^0$	2,318	2,657	118,9	2,243	2,582	106,7
$_{60}\text{Nd}$	$s^2d^0$	2,308	2,644	119,8	2,229	2,569	107,2
$_{62}\text{Sm}$	$s^2d^0$	2,277	2,621	122,2	2,203	2,544	108,1
$_{63}\text{Eu}$	$s^2d^0$	2,267	2,612	123,8	2,193	2,534	108,9
$_{65}\text{Tb}$	$s^2d^0$	2,234	2,585	126,4	2,167	2,514	111,5
$_{66}\text{Dy}$	$s^2d^0$	2,224	2,575	128,2	2,157	2,505	111,4
$_{67}\text{Ho}$	$s^2d^0$	2,212	2,564	129,8	2,147	2,496	112,2
$_{68}\text{Er}$	$s^2d^0$	2,203	2,556	132,0	2,138	2,488	113,3
$_{69}\text{Tm}$	$s^2d^0$	2,195	2,550	134,6	2,131	2,483	114,4
$_{70}\text{Yb}$	$s^2d^0$	2,192	2,549	137,7	2,121	2,476	115,6

(a) Configuração do estado eletrônico fundamental.

substancialmente menores do que aqueles calculados para a classe de elementos  $\text{Ln}(s^2d^0)$ . Esse resultado é devido à repulsão eletrostática entre os elétrons das ligações  $\sigma^2(\text{Ln-C})$  e  $\sigma^2(\text{Ln-H})$  e o elétron desemparelhado do orbital do lantanídeo com configuração atômica  $\text{Ln}(s^2d^1)$  e que não ocorre nos complexos lantanídeos  $\text{Ln}(s^2d^0)$ .

Dois arranjos geométricos diferentes foram otimizados para as estruturas correspondentes ao estado de transição. Esses confôrmeros foram identificados prontamente pela presença de apenas uma frequência vibracional imaginária, cujo modo normal associado corresponde à deformação angular H-Ln-CH<sub>3</sub>, que implica em um movimento simultâneo de quebra e formação das ligações C-H e M-H, respectivamente.

Tabela 3.2: Parâmetros estruturais HF e DFT, comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) dos estados de transição hidridometil HLnCH<sub>3</sub>.  $\theta$  é o ângulo  $\angle \text{H-Ln-CH}_3$ ,  $r'$  é a distância C-H <sub>$\alpha$</sub> , como mostrada na Fig. 3.1, e  $\tau$  é o ângulo de torção H <sub>$\alpha$</sub> LnC-H <sub>$\beta$</sub> .

Ln	HF					DFT				
	Ln-H	Ln-C	$\theta$	$r'$	$\tau$	Ln-H	Ln-C	$\theta$	$r'$	$\tau$
<sup>57</sup> La	2,127	2,533	38,0	1,566	24,8	2,141	2,489	37,5	1,561	16,7
<sup>58</sup> Ce	2,112	2,502	38,5	1,565	24,6	2,110	2,490	36,9	1,502	-13,5
<sup>64</sup> Gd	2,050	2,387	41,9	1,618	1,5	2,041	2,380	41,7	1,607	22,3
<sup>71</sup> Lu	2,015	2,693	41,5	1,786	0,0	1,976	2,346	46,4	1,736	24,4
<sup>59</sup> Pr	2,256	2,513	46,6	1,900	0,1	2,225	2,488	47,7	1,919	10,8
<sup>60</sup> Nd	2,239	2,497	47,3	1,914	0,0	2,209	2,472	48,6	1,939	9,9
<sup>62</sup> Sm	2,206	2,474	48,6	1,942	0,0	2,176	2,448	50,2	1,978	9,2
<sup>63</sup> Eu	2,192	2,468	49,3	1,960	0,1	2,162	2,441	51,2	2,003	8,8
<sup>65</sup> Tb	2,160	2,445	50,7	1,989	0,0	2,133	2,420	53,0	2,049	8,3
<sup>66</sup> Dy	2,146	2,439	51,4	2,006	0,1	2,118	2,416	53,9	2,073	8,5
<sup>67</sup> Ho	2,132	2,432	52,1	2,022	0,2	2,104	2,412	54,8	2,097	8,3
<sup>68</sup> Er	2,120	2,428	52,8	2,041	0,2	2,091	2,411	55,8	2,124	8,2
<sup>69</sup> Tm	2,108	2,426	53,5	2,060	0,0	2,078	2,409	56,7	2,151	8,2
<sup>70</sup> Yb	2,099	2,423	54,2	2,086	0,2	2,067	2,409	57,6	2,186	7,4

Para todas as estruturas dos complexos produtos, somente frequências harmônicas reais foram determinadas. As frequências imaginárias DFT variam entre  $1322\text{ cm}^{-1}$  a  $968\text{ cm}^{-1}$  ao longo de toda série lantanídica. A primeira conformação do ET, Fig. 3.1(B), pode ser descrita na reação de inserção como se o átomo lantanídeo estivesse se aproximando perpendicularmente a uma das faces tetraédricas da molécula do metano; na segunda conformação,

Fig. 3.1(C), o átomo lantanídeo está direcionado ao longo do eixo de simetria  $C_2$  que corta perpendicularmente o segmento de eixo que contém a distância  $H_\alpha-H_\beta$ . Nesses dois casos, uma interação metal-hidrogênio do tipo  $\eta^3$  ou  $\eta^2$  surge antes das respectivas estruturas de ET terem sido formadas. As estruturas dos estados de transição assumem então duas conformações distintas, dependendo se a interação  $\eta^3$  ou  $\eta^2$  está envolvida: um conformero *cis*, fig. 3.1(B), ou *trans*, Fig. 3.1(C), é então estabilizado com relação às ligações  $\text{Ln}-H_\alpha$  e  $\text{C}-H_\beta$ . Todas as estruturas dos CPs apresentam uma conformação molecular *cis*. O estado de transição cuja estrutura molecular é *cis* pode ser, portanto, qualificado como um ET atrasado, ou seja, mais próximo em energia ao respectivo produto.

A estrutura *cis* é otimizada para todos os ET dos lantanídeos, independente se o G-ECP Q10 ou Q11 é usado. Os respectivos ângulos de torção  $\tau(H_\alpha\text{LnC}-H_\beta)$  são apresentados na Tab. 3.2. Os resultados HF Q10 mostram o grupo  $H_\alpha\text{LnC}-H_\beta$  aproximadamente plano ( $\tau \approx 0^\circ$ ), exceto para os complexos ET do lantânio e do cério. Os cálculos DFT fornecem uma estrutura ligeiramente torcionada com um ângulo médio de  $\tau \approx 10^\circ$ , com o maior desvio sendo observado para os casos do Gd e Lu. Os estados de transição do La e Ce apresentam estruturas distorcidas já nos cálculos HF,  $\tau \approx 25^\circ$ , e com a inclusão da correlação eletrônica, o ângulo de torção diminui e estabiliza próximo de  $\tau \approx 15^\circ$ .

O ET do cério é um caso especial visto que sua geometria é sensivelmente dependente do G-ECP utilizado e também se os métodos HF ou DFT são usados. Uma estrutura *cis* é otimizada nos cálculos HF e DFT usando G-ECP Q10 assim como no cálculo HF empregando o G-EPC Q11. No cálculo DFT/Q11 uma conformação *trans* é estabilizada. Uma conformação *trans* é também otimizada em ambos os métodos HF e DFT usando o G-ECP Q12. Os complexos de ET do cério Q11 e Q12, obtidos pelos métodos DFT, diferem entre si no valor do ângulo de torção  $\tau(H_\alpha\text{LnC}-H_\beta)$  que no segundo complexo está praticamente no plano ( $\tau = 1^\circ$ .)

**Complexos  $\text{Ln}(s^2d^0)$  e  $\text{Ln}(s^2d^1)$** 

Os resultados DFT das estruturas dos complexos hidridometil de Ce e Th, com a subconfiguração eletrônica de valência  $s^2d^2$ , são mostrados na Fig. 3.2. Como pode ser visto, os comprimentos de ligações Ce-H otimizados do CP e ET Q12 são mais curtos em aproximadamente  $0,1 \text{ \AA}$  que aqueles obtidos nos cálculos Q11, enquanto o ângulo de ligação DFT/Q12 do CP é  $7^\circ$  maior que aquele calculado usando G-ECP Q11. Os parâmetros geométricos,  $r(\text{Ce-H})$ ,  $r(\text{Ce-C})$  e  $\angle\text{H-Ce-CH}_3$ , mostram, portanto, apenas uma ligeira dependência com relação ao G-ECP utilizado.

As estruturas moleculares otimizadas do CP e ET do tório são equivalentes às aquelas obtidas para os correspondentes complexos do cério Q12; sendo que os ângulos e comprimentos de ligações dos complexos de tório são ligeiramente maiores. A estrutura HF de ET do Th estabiliza em uma conformação *trans*,  $\tau = 180^\circ$ , contudo, com a inclusão da correlação eletrônica esse ângulo reduz a  $\tau = 174^\circ$ . Frequências harmônicas imaginárias de  $1170i \text{ cm}^{-1}$  e  $1166i \text{ cm}^{-1}$  foram calculadas para a estrutura de ET do tório e cério, respectivamente.

**3.2.2 Energia de excitação eletrônica  $s - d$ .**

As energias de excitação eletrônica  $s-d$  dos átomos lantanídeos foram calculadas usando G-ECP Q10 e Q11 e o método DFT/B3LYP. Essas energias são usadas como um parâmetro para monitorar a qualidade das previsões teóricas das energias de reações dos átomos lantanídeos e, conseqüentemente, suas reatividades frente à ativação da ligação C-H do metano. Os resultados obtidos são mostrados na Fig. 3.3, onde uma barra de erro de aproximadamente  $0,1 \text{ eV}$  é estimada para as energias de excitação DFT  $s^2d^0 \rightarrow s^1d^1$  e  $s^2d^1 \rightarrow s^1d^2$ .

As energias de excitação  $[f^n]s^2d^1 \rightarrow [f^n]s^1d^2$  experimentais são sistematicamente menores que as energias  $[f^{n+1}]s^2d^0 \rightarrow [f^{n+1}]s^1d^1$  correspondentes [96]. Esse resultado é adequadamente descrito pelos cálculos DFT. O método DFT/B3LYP Q10 superestima, entretanto, as energias de excitação experimentais  $[f^{n+1}]s^2d^0 \rightarrow [f^{n+1}]s^1d^1$  para o conjunto de átomos do La até Dy e subestima as mesmas para todos os elementos lantanídeos do Ho até Yb. Um erro médio de aproximadamente 10% é obtido para essa classe de elementos, com o maior desvio de 30% sendo observado para a energia de excitação do Gd. Considerando a transição eletrônica

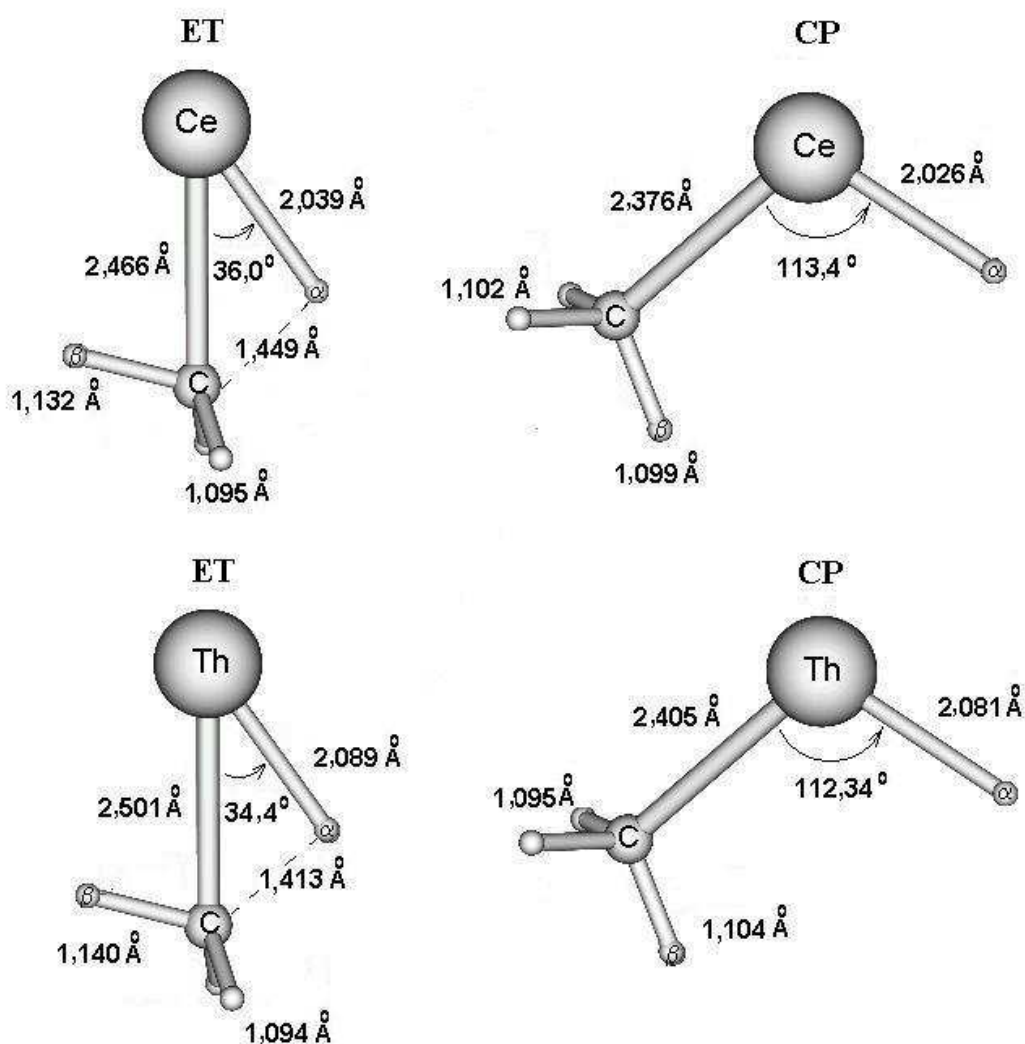


Figura 3.2: Ângulos e distâncias de ligação DFT/B3LYP das estruturas de equilíbrio dos complexos hidridometil, **ET** e **CP**, do cério Q12 e do tório.

$[f^n]s^2d^1 \rightarrow [f^n]s^1d^2$ , as energias de excitação calculadas oscilam um pouco em torno dos valores experimentais. Um maior erro médio de aproximadamente 20% é agora obtido, com os maiores desvios sendo encontrados para os átomos La (55%) e Eu (65%). Esse pior resultado surge em decorrência do valor relativamente menor das energias de excitação  $s^2d^1 \rightarrow s^1d^2$  que são melhor descritas através de metodologias de cálculos de estrutura eletrônica mais robustos. Deve ser notado que as energias

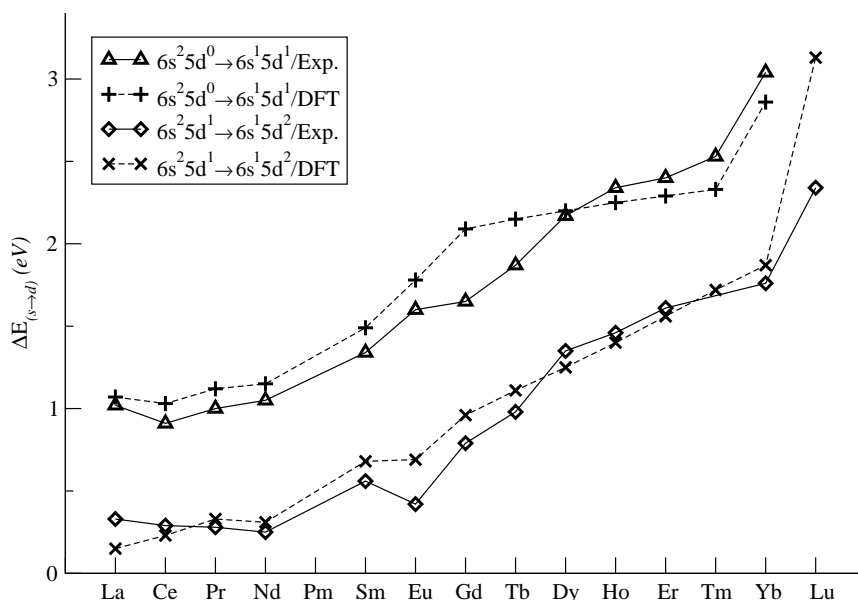


Figura 3.3: Energias de excitação  $s \rightarrow d$  (em eV) experimentais e calculadas DFT dos átomos lantanídeos.

de excitação calculadas são interpretadas como uma média sobre todos os possíveis estados eletrônicos definidos para cada momento angular total  $J$  de uma dada configuração eletrônica, enquanto as energias experimentais selecionadas são aquelas correspondendo a menor energia de um dado estado eletrônico  $J$ . Tipicamente, a diferença entre o valor médio e aquele de menor energia dos subconjuntos dos estados  $J$  está em torno de 0,15-0,25 eV para os átomos lantanídeos [96].

### 3.2.3 Energias livres de reação e ativação

As energias livres de Gibbs de reação  $\Delta G$  e ativação  $\Delta G^\ddagger$  de todos os átomos lantanídeos neutros com o metano são mostradas na Tab. 3.3 e Fig. 3.4. Os resultados HF estão também incluídos nesta figura. As energias foram obtidas usando ambos G-ECP Q10 e Q11 com o objetivo de avaliar as reatividades dos estados eletrônicos fundamental e excitado  $f \rightarrow d$  ou  $d \rightarrow f$  dos átomos lantanídeos neutros. A corre-

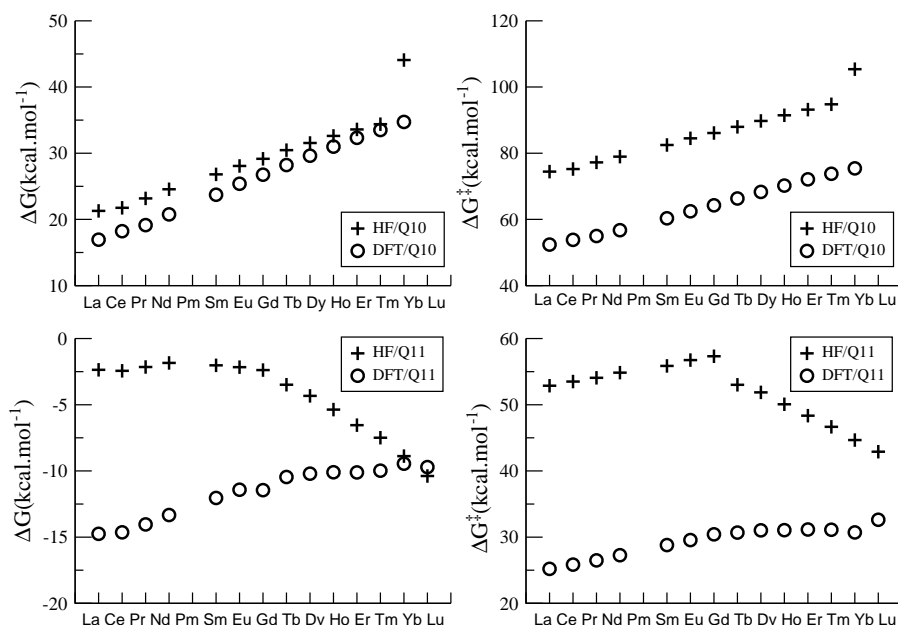


Figura 3.4: Energias de reação e barreiras de ativação HF e DFT/B3LYP ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) para a inserção dos átomos lantanídeos Q10 e Q11 à ligação C-H do metano.

ção de energia do ponto zero vibracional calculada soma um valor aproximadamente constante de  $6 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para todos os lantanídeos e é praticamente cancelada pela correção entrópica que corresponde uma outra contribuição para as energias livres de Gibbs à temperatura de  $273,15 \text{ K}$ .

Da Fig. 3.4, podemos ver que, as energias de inserção são previstas como sendo endoergônicas para qualquer lantanídeo considerado. Os valores de  $\Delta G$  aumentam linearmente através da série dos elementos lantanídeos com uma variação total de energia de aproximadamente  $20 \text{ kcal.mol}^{-1}$  sendo observada entre os metais La - Yb. O método HF/G-ECP Q10 mostra um comportamento aparentemente anômalo para os valores de energia livre de Gibbs do Yb. Isto é provavelmente devido à sua configuração eletrônica mais estável de camada fechada. Uma tendência análoga é verificada para as energias de excitação atômicas  $s^2d^0 \rightarrow s^1d^1$  dos lantanídeos

com subconfiguração atômica  $f^{n+1}$  [84, 96]. Contudo, quando a correção devido à correlação eletrônica é incluída através dos cálculos DFT, a hibridização  $sd$  torna-se melhor representada no campo molecular o que melhora um pouco mais as energias livres de reação e ativação calculadas de todos os átomos lantanídeos inclusive para o Yb.

Diferente do caso Q10, reações exoergônicas são calculadas para todos os lantanídeos quando os métodos HF/Q11 e DFT/Q11 são usados. Na Fig. 3.4, as energias livres HF são observadas como sendo aproximadamente constante, em torno de 3 kcal.mol<sup>-1</sup>, para os átomos do La até o Gd e para os lantanídeos remanescentes, os valores de  $\Delta G$  crescem linearmente alcançando um valor de -9 kcal.mol<sup>-1</sup> para o Lu. Essas tendências distintas para os resultados HF e DFT são interpretadas como cau-

Tabela 3.3: Energias de reação e barreiras de ativação DFT/B3LYP (kcal.mol<sup>-1</sup>) para a inserção dos lantanídeos Q10 e Q11 à ligação C-H do metano.  $\Delta E$  e  $\Delta E^\ddagger$  são as energias eletrônicas corrigidas pelas respectivas energias vibracionais do ponto zero.

Ln	Q10				Q11			
	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta E$	$\Delta G$	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
La	14,71	16,94	49,38	52,40	-18,79	-14,75	20,63	25,20
Ce	15,96	18,22	50,77	53,83	-18,65	-14,64	21,17	25,84
Pr	16,85	19,14	51,92	54,97	-18,06	-14,04	21,80	26,49
Nd	18,46	20,76	53,72	56,75	-17,37	-13,33	22,59	27,26
Sm	21,38	23,72	57,31	60,33	-16,13	-12,04	24,10	28,80
Eu	23,04	25,39	59,44	62,45	-15,54	-11,42	24,87	29,56
Gd	24,36	26,75	61,23	64,27	-15,57	-11,45	25,74	30,42
Tb	25,80	28,22	63,26	66,32	-14,60	-10,46	25,99	30,69
Dy	27,19	29,62	65,21	68,30	-14,33	-10,21	26,28	31,03
Ho	28,54	30,99	67,11	70,21	-14,36	-10,10	26,36	31,05
Er	29,85	32,32	68,99	72,10	-14,29	-10,11	26,22	31,15
Tm	31,04	33,51	70,68	73,80	-14,38	-9,98	26,39	31,11
Yb	32,25	34,72	72,33	75,43	-14,08	-9,45	25,80	30,71
Lu	-	-	-	-	-13,93	-9,71	27,89	32,62



sadas pela contribuição de correlação eletrônica dinâmica, surgindo principalmente da mistura de configurações  $s^1d^2$  e  $s^2d^1$ , que é determinante para os lantanídeos do início da série e decresce em importância para os últimos lantanídeos. Para Yb e Lu, os resultados HF e DFT são praticamente coincidentes.

Na Tab. 3.3 e Fig. 3.4 estão também coletados as energias livres de Gibbs de ativação calculadas para todos os átomos lantanídeos neutros. Como pode ser visto na Fig. 3.4, as barreiras de energia HF são substancialmente altas para todos os lantanídeos,  $\Delta G^\ddagger > 70 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , com os valores de  $\Delta G^\ddagger$  aumentando ao longo da série. Uma variação de energia de aproximadamente  $30 \text{ kcal.mol}^{-1}$  é obtida quando a série dos lantanídeos varia do La ao Tm. A inclusão da correlação eletrônica é fundamental para a avaliação das energias de ativação Q10: uma redução constante de aproximadamente  $20 \text{ kcal.mol}^{-1}$  é observada para todo valor de  $\Delta G^\ddagger$ .

As barreiras de energias HF/Q11 aumentam ligeiramente de  $53 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para o La até  $57 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para o Gd e então elas decrescem gradualmente até  $43 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para o Lu. Essa aparente anomalia é entretanto corrigida pela inclusão correlação eletrônica quando as energias de ativação aumentam suavemente de  $25 \text{ kcal.mol}^{-1}$  a  $33 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ao longo da sequência La – Lu. Claramente, a inclusão da correlação é de maior importância para as energias de ativação  $s^2d^1$  (Q11) que para  $\Delta G^\ddagger$   $s^2d^0$  (Q10). Esse resultado é devido às menores energias de excitação  $\text{Ln}(s^2d^1 \rightarrow s^1d^2)$ , que permitirão uma mistura de configuração acontecer mais efetivamente nas geometrias de ET Q11 que nas estruturas Q10.

Finalmente, a Fig. 3.5 sumariza as energias livres de reação  $\Delta G$  e ativação  $\Delta G^\ddagger$  para os lantanídeos nos seus respectivos estados eletrônicos fundamentais,  $[4f^n]6s^25d^1$  para La, Ce, Gd, Lu e  $[4f^{n+1}]6s^25d^0$  para os átomos Pr–Eu, Tb–Yb. Dessa figura, pode ser visto que, as melhores condições cinéticas e termodinâmicas para a reação de um átomo lantanídeo neutro com metano pertencem aos lantanídeos cuja configuração eletrônica do estado eletrônico fundamental é  $[4f^n]6s^25d^1$ . Dentre esses, o La e o Ce são previstos como sendo os mais eficientes lantanídeos para inserir à ligação C-H do metano. Reações exoergônicas, ( $\Delta G = -16 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) e barreiras de ativação da ordem de  $25 \text{ kcal.mol}^{-1}$  são calculadas para a reação desses lantanídeos com o metano.

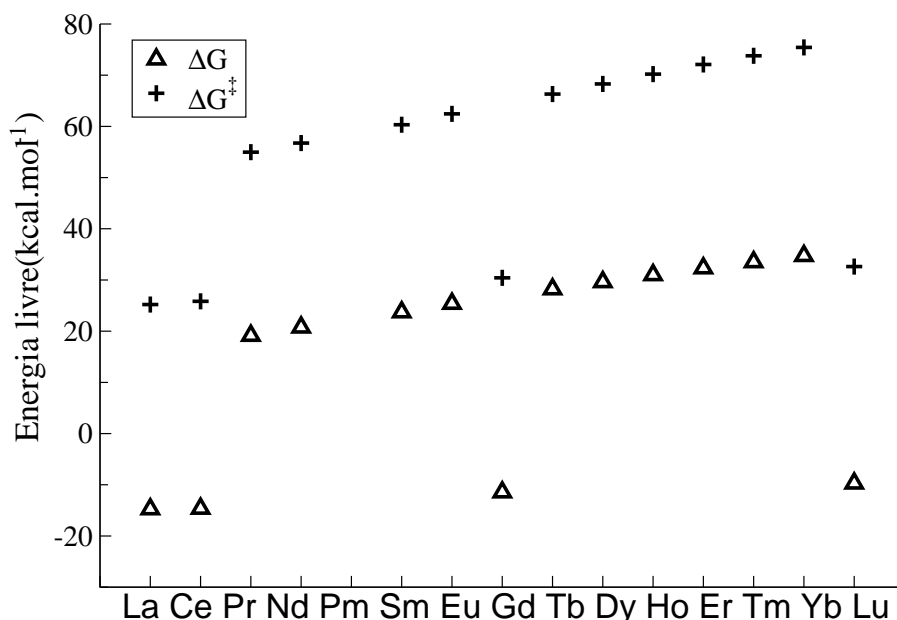


Figura 3.5: Previsão DFT/B3LYP para as energias livres de ativação e reação para a inserção Ln/CH<sub>4</sub> dos átomos lantanídeos neutros  $[4f^n]6s^25d^1$  (La,Ce,Gd,Lu) e  $[4f^{n+1}]6s^25d^0$  (Pr–Eu, Tb–Yb).

### 3.3 Discussões

Os aspectos cinéticos e termodinâmicos da inserção de um metal à ligação C-H do metano dependem da capacidade do centro metálico tem para fazer ligações covalentes fortes com os átomos de hidrogênio e carbono e, conseqüentemente, formar um produto hidridometil estável [97]. Para que isso aconteça, o metal deve ter um estado eletrônico fundamental ou excitado de baixa energia com a configuração eletrônica adequada para promover a formação de duas ligações químicas covalentes, M-H e M-C. Dado que a configuração do estado eletrônico fundamental dos lantanídeos é do tipo  $[4f^{n+1}]s^2d^0$  ou  $[4f^n]s^2d^1$ , a energia necessária para ativar uma ligação C-H do metano deve correlacionar com a energia de excitação (ou hibridização)  $s^2d^m \rightarrow s^1d^{m+1}$  ( $m = 0, 1$ ) do metal. Além disso, o estado eletrônico excitado  $s^1d^{m+1}$  também contribuirá para reduzir a energia requerida para iniciar a reação química. Isto porque os estados eletrônicos tripleto  $s^1d^1$  e quarteto  $s^1d^2$  do metal,

quando comparados aos estados singlete  $s^2d^0$  e duplete  $s^2d^1$ , irão promover uma menor repulsão eletrostática ao alcano de camada fechada.

Um gráfico das energias livres de Gibbs,  $\Delta G$  e  $\Delta G^\ddagger$ , em função das energias de excitação atômica experimentais dos átomos lantanídeos é apresentado na Fig. 3.6. Como pode ser visto nesta figura as energias livres de reação e ativação aumentam, como previsto, com as energias de excitação  $s \rightarrow d$ . Uma correlação quadrática satisfatória é observada entre as energias de excitação  $\text{Ln } 6s^25d^0 \rightarrow 6s^15d^1$  experimentais [96] e os resultados DFT **Q10** de  $\Delta G$  e  $\Delta G^\ddagger$ . Uma correlação equivalente com as energias de excitação  $6s^25d^1 \rightarrow 6s^15d^2$  não é exatamente obtida para as energias livres DFT/Q11. Particularmente, uma pequena oscilação pode ser visualizada para os lantanídeos do início da série, do La ao Sm, com uma correlação suave sendo observada para os demais elementos.

Os resultados DFT/B3LYP para  $\Delta G^\ddagger$  e  $\Delta G$  indicam que os átomos lantanídeos cujas configurações eletrônicas do estado fundamental com três elétrons em orbi-

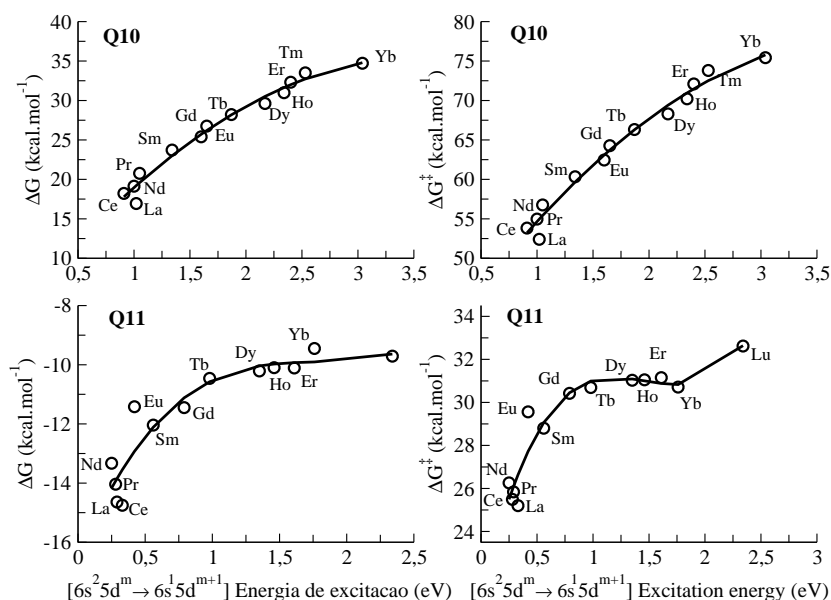


Figura 3.6: Correlação entre as energias de excitação eletrônica  $\text{Ln } s \rightarrow d$  experimentais e as energias livres de Gibbs DFT/Q10 e Q11.

tais de valência  $[f^n]s^2d^1$ , apresentam claramente as melhores condições cinéticas e termodinâmicas para inserir à ligação C-H do metano. Dois fatores são, principalmente, responsáveis pelo melhor desempenho dos lantanídeos  $\text{Ln}([f^n]s^2d^1)$ : (I) a presença de estados eletrônicos excitados  $s^1d^{m+1}$  acessíveis energeticamente, como visto na seção 3.2.2, e (II) o metano, a princípio, somente deve sofrer o processo de inserção oxidativa por centros metálicos ricos em densidade eletrônica de valência. O primeiro fator torna mais fácil a formação das ligações covalentes entre o lantanídeo e o metano e também diminui a barreira de energia para que a reação ocorra. O segunda condição é importante porque somente os metais com uma densidade eletrônica de valência maior do que aquela envolvida nas ligações químicas  $\sigma(\text{M-H})$  e  $\sigma(\text{M-C})$  podem efetivamente promover a retro-doação de densidade eletrônica para o orbital anti-ligante  $\sigma^*(\text{C-H})$  e, assim, induzir a quebra homolítica da ligação C-H. Este último fator pode, dessa maneira, explicar os resultados experimentais de Cornehl e colaboradores [75], que mostram que nenhum dos cátions lantanídeos,  $\text{Ln}^+([f^{n+1}]s^1d^0)$ ,  $\text{Ln}^+([f^n]s^1d^1)$  ou  $\text{Ln}^+([f^n]s^0d^2)$ , reage com o metano em fase gasosa. Baseado nesses argumentos eletrônicos simples, pode ser antecipada uma melhor eficiência dos íons lantanídeos negativos  $\text{Ln}^{-1}$  para ativar a ligação C-H do metano quando comparada à eficiência de seus congêneres  $\text{Ln}$  e  $\text{Ln}^+$ .

A participação dos elétrons  $4f$  nas ligações químicas de alguns complexos de lantanídeos foi avaliada em uma série de trabalhos teóricos [96-99]. Nesses estudos, foi concluído que os orbitais  $4f$  não contribuem para a formação dos orbitais moleculares de ligação, e que, portanto, os átomos lantanídeos fazem suas ligações químicas exclusivamente com os orbitais atômicos híbridos  $6s5d$ . Nenhuma investigação prévia tem, contudo, avaliado o papel dos elétrons  $4f$  na estrutura eletrônica de espécies intermediárias de estado de transição. É interessante notar que os elétrons em orbitais  $4f$  podem contribuir indiretamente para a ligação química dos lantanídeos. Isso porque esses orbitais podem atuar alternativamente como um reservatório de elétrons para gerar a configuração  $[4f^n]6s^25d^1$  a partir da configuração do estado eletrônico fundamental  $[4f^{n+1}]6s^25d^0$  e vice e versa. Aberta essa possibilidade, o par de estados eletrônicos  $f \leftrightarrow d$  pode então ter um papel importante na química dos lantanídeos. Duas situações importantes são esperadas considerando a participação indireta dos orbitais  $f$ . Primeiro, no canal de entrada da reação, a população de Boltzmann dos estados eletrônicos fundamental e excitado  $f \leftrightarrow d$  pode ser compa-

rável de modo que a reação Ln/CH<sub>4</sub> seguirá independentemente duas superfícies de energia potencial (SEP) associadas a esses estados eletrônicos do metal. Esse deve ser provavelmente os casos dos lantanídeos com menores energias de excitação  $f \leftrightarrow d$  (Tb e Pr). Segundo, ao longo do caminho de reação, as duas SEPs adiabáticas dos dois estados eletrônicos Ln  $f \leftrightarrow d$ , dependendo da simetria molecular do sistema Ln/CH<sub>4</sub>, devem se aproximar e interagir eficientemente em um ou mais pontos de modo que uma estrutura de cruzamento evitado será desenvolvida nessa região (ou nessas regiões). Esse é um fenômeno comum observado em reações de vários íons, átomos e moléculas em fase gasosa [75, 102, 103].

A ocorrência de cruzamentos evitados entre as SEPs associadas aos estados eletrônicos fundamental e excitado do metal é um fator importante a ser considerado na avaliação da capacidade dos átomos lantanídeos para ativar a ligação C-H do metano [75]. Uma análise semi-quantitativa para os casos onde os prováveis cruzamentos evitados entre SEPs devem ocorrer ao longo do caminho de reação pode ser dado por um modelo simples de dois-estados onde apenas os estados eletrônicos  $[4f^n]6s^25d^1$  e  $[4f^{n+1}]6s^25d^0$  são considerados. Nesse modelo, uma melhor descrição teórica para função de onda do sistema Ln/CH<sub>4</sub> seria dada por uma função de onda com mistura de configurações eletrônicas. O uso do G-ECP Q10 e Q11 não permite, entretanto, otimizar uma função de onda multi-referencial  $f \leftrightarrow d$ . Também, em razão do número diferente de elétrons tratados explicitamente em cada caso, não é possível considerar os resultados Q10 e Q11 com uma escala de energia comum. Contudo, estas dificuldades podem ser aproximadamente contornadas se as seguintes aproximações forem satisfeitas: (1) as estruturas Q10 e Q11 dos ET e CP estão alinhadas na curva de energia potencial, como indicado pelas distâncias  $r_o, r_o^*$  e  $r_{eq}, r_{eq}$  na Fig. 3.7 e, (2) uma diferença de energia molecular constante

$$\Delta E^{mol}(f \rightarrow d) = E^{mol}([4f^n]5d^{m+1}) - E^{mol}([4f^{n+1}]5d^m) \approx \Delta E^{atm}(f \rightarrow d);$$

$$n = 0, 13; m = 0, 1$$

é válida ao longo do caminho de reação Ln/CH<sub>4</sub>.  $\Delta E^{atm}(f \rightarrow d)$  corresponde a energia de excitação atômica. A primeira dessas condições é satisfeita porque as estruturas otimizadas HLnCH<sub>3</sub> Q10 e Q11 são bastante similares entre si, veja Tab. 3.1 e Tab.3.2. O segundo requerimento é razoavelmente satisfeito porque somente uma pequena superposição deve ocorrer entre os orbitais  $4f$  do metal e os orbitais de

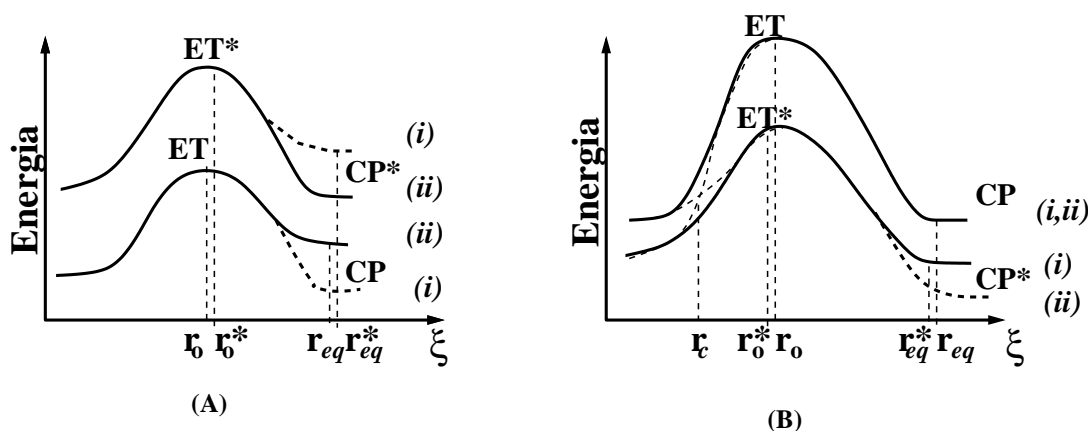


Figura 3.7: Modelo qualitativo de dois estados para a energia da reação ao longo da coordenada de reação ( $\xi$ ) da ativação do metano pelos átomos lantanídeos neutros. (A) (i) La, Ce e Gd; (ii) Sm, Eu e Yb. (B) (i) Nd, Dy—Tm; (ii) Pr e Tb.

valência da molécula de metano. Seguindo essas aproximações, as energias livres de Gibbs  $G'$  e  $G'^{\ddagger}$  e as suas diferenças podem ser, dessa maneira, escritas como,

$$\begin{aligned}\Delta G'(\mathbf{QX}) &= G(\mathbf{QX}) - G_0(\mathbf{QX}) = \Delta G(\mathbf{QX}) \\ \Delta G'^{\ddagger}(\mathbf{QX}) &= G^{\ddagger}(\mathbf{QX}) - G_0(\mathbf{QX}) = \Delta G^{\ddagger}(\mathbf{QX})\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}\Delta G'(\mathbf{QY}) &= [G(\mathbf{QY}) - G_0(\mathbf{QX})] + \Delta E^{atm}(f \rightarrow d) \\ \Delta G'^{\ddagger}(\mathbf{QY}) &= [G^{\ddagger}(\mathbf{QY}) - G_0(\mathbf{QX})] + \Delta E^{atm}(f \rightarrow d).\end{aligned}$$

onde  $\mathbf{QX}=\mathbf{Q11}$  e  $\mathbf{QY}=\mathbf{Q10}$  se aplica para o caso do La, Ce e Gd e o reverso,  $\mathbf{QX}=\mathbf{Q10}$  e  $\mathbf{QY}=\mathbf{Q11}$ , para todos os demais lantanídeos.  $G_0(\mathbf{QX})$  é a soma das energias livres de Gibbs atômica da molécula de metano isolada e de cada átomo lantanídeo em seu respectivo estado eletrônico fundamental. Os resultados de  $\Delta G'$  e  $\Delta G^{\ddagger}$  são apresentados na Tab. 3.4 e esboçados na Fig. 3.7.

Duas conclusões podem ser obtidas da aplicação do modelo de dois estados. Primeiro, a inserção à ligação C-H do metano por qualquer dos estados eletrônicos fundamental e excitado do La, Ce e Gd bem como do Sm, Eu e Yb deve seguir ao longo de suas SEPs não perturbadas, Fig. 3.3(A). Uma interpretação experimental ou um cálculo de estrutura eletrônica usando somente uma única configuração eletrônica deve, portanto, ser adequado para fornecer uma boa previsão qualitativa

e quantitativa para a reatividade desses átomos em ambos os estados eletrônicos  $[4f^{n+1}]6s^25d^0$  e  $[4f^n]6s^25d^1$ . Por outro lado, as SEPs associadas aos estados eletrônicos fundamental e excitado  $f \leftrightarrow d$  dos demais lantanídeos, Pr, Nb, Tb–Tm, devem se aproximar uma da outra e uma estrutura de cruzamento evitado desenvolverá na região indicada por  $r_c$  na Fig. 3.7 (B). Conseqüentemente, as previsões e interpretações qualitativas e quantitativas para a reação desses átomos devem mudar significativamente de características se uma descrição baseada em uma ou duas configurações eletrônicas é empregada. Um decréscimo nas energias de ativação com mudanças significativas nas condições termodinâmicas de reação devem, dessa maneira, ocorrer. Necessariamente, um tratamento com pelo menos dois estados eletrônicos deve ser usado para uma descrição adequada dessas reações.

Tabela 3.4: Energias de excitação  $f \rightarrow d$  experimentais Ln e as energias livres de Gibbs DFT/B3LYP em uma escala de energia comum,  $(\Delta G')$  e  $(\Delta G'^{\ddagger})$  (em kcal.mol<sup>-1</sup>).

Ln	Q11 $\Delta E^{atm}(f \rightarrow d)$	<i>Estado excitado</i>		<i>Estado fundamental</i>	
		$\Delta G'$	$\Delta G'^{\ddagger}$	$\Delta G'$	$\Delta G'^{\ddagger}$
La	-42,35	49,29	94,75	-14,75	25,20
Ce	-13,61	21,83	67,44	-14,64	25,84
Gd	-31,36	38,11	95,63	-11,45	30,42
		<i>Estado fundamental</i>		<i>Estado excitado</i>	
Pr	12,68	19,14	54,97	-1,36	39,17
Nd	19,37	20,76	56,75	6,04	46,63
Sm	52,35	23,72	60,33	40,31	81,15
Eu	79,56	25,39	62,45	68,14	109,17
Tb	0,92	28,22	66,32	-9,54	31,61
Dy	21,68	29,62	68,30	11,47	52,71
Ho	23,98	30,99	70,21	13,88	55,03
Er	20,52	32,32	72,10	10,41	51,67
Tm	37,59	33,51	73,80	27,61	68,70
Yb	66,41	34,72	75,43	56,96	97,12

### 3.4 Ce( $[4f^0]6s^25d^2$ ) e Th( $[5f^0]7s^26d^2$ )

Em solução, o estado de oxidação IV é de grande importância para a química do cério e é também o principal estado de oxidação do tório [87, 88]. Por causa dessa semelhança, um comportamento químico semelhante é esperado para o Ce( $[4f^0]6s^25d^2$ ) e o Th. Com o propósito de se avançar um pouco mais nesse sentido, nós consideramos a reação do metano com os átomos neutros Ce( $[4f^0]6s^25d^2$ ) e Th( $[5f^0]7s^26d^2$ ). Deve ser notado que a configuração eletrônica  $[f^0]s^2d^2$  é referente ao estado eletrônico fundamental do Th, mas ela corresponde, entretanto, a uma configuração eletrônica altamente excitada do cério. Os resultados de energias livres de Gibbs desses elementos são sumarizados na Tab. 3.5.

Primeiramente, as energias para a tríade dos estados eletrônicos Q10, Q11 e Q12 do cério são úteis para verificar a influência da configuração eletrônica do metal na ativação da ligação C-H do metano. O estado eletrônico **Q12**  $[4f^0]6s^25d^2$  do Ce é o mais eficiente para inserir à ligação C-H do metano: sua energia de reação DFT é substancialmente exoergônica,  $\Delta G = -28 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , e a barreira de ativação calculada é a menor encontrada,  $\Delta G^\ddagger = 11 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , entre todos os lantanídeos estudados. Para comparação, as energias livres de Gibbs do Ce preparado no estado eletrônico  $[4f^2]6s^25d^0$  Q10,  $\Delta G = 18 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e  $\Delta G^\ddagger = 54 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , mostra que Ce nesse estado eletrônico dificilmente irá reagir com o metano em condições de energias brandas.

O mais interessante resultado para a inserção de um elemento do bloco- $f$  à ligação C-H do metano é para o tório actínídeo. Um estado de transição com praticamente a mesma energia dos reagentes,  $\Delta G^\ddagger = 0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , formará o complexo produto hidrometil por um caminho de reação altamente exoergônico,  $\Delta G = -38 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Esse bom desempenho do Th é interpretado como uma consequência direta de uma efetiva hibridização atômica  $sd^f$  desenvolvida no ambiente molecular causada pela forte mistura de configurações dos estados eletrônicos fundamental  $[5f^0]7s^26d^2$  e excitados  $[5f^0]7s^16d^3$ , e  $[5f^1]7s^26d^1$ . Experimentalmente, os estados quinteto ( $^5F([5f^0]7s^16d^3)$ ) e tripletos ( $^3H([5f^1]7s^26d^1)$  e  $^3F([5f^1]7s^26d^1)$ ) de menor energia desse átomo estão, respectivamente,  $5563 \text{ cm}^{-1}$  ( $16 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ),  $7795 \text{ cm}^{-1}$  ( $22 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) e  $8243 \text{ cm}^{-1}$  ( $24 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) acima do estado eletrônico fundamental  $^3F([5f^0]7s^26d^2)$  [96]. Os cálculos DFT fornecem o valor de  $5180 \text{ cm}^{-1}$  ( $15$



Tabela 3.5: Energias de reação e de ativação (em kcal.mol<sup>-1</sup>) para a inserção do Ce( $[4f^0]6s^25d^2$ ) e Th( $[5f^0]7s^26d^2$ ) à ligação C-H do metano.  $\Delta E_{\text{EPZ}}$  e  $\Delta E_{\text{EPZ}}^\ddagger$  são as energias eletrônicas corrigidas pelas respectivas energias vibracionais do ponto zero.

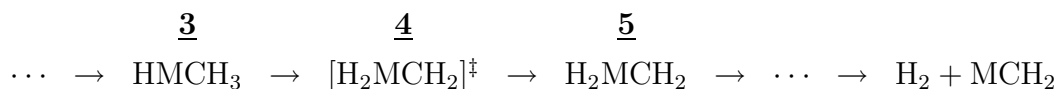
Element	$\Delta E_{\text{EPZ}}$	$\Delta G$	$\Delta E_{\text{EPZ}}^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$
Ce	-30,88	-27,45	8,14	10,82
Th	-43,25	-38,33	-2,10	0,28

kcal.mol<sup>-1</sup>) para a energia de excitação  $[5f^0]7s^26d^2 \rightarrow [5f^0]7s^16d^3$ . Em contraste com todos os elementos lantanídeos, onde os orbitais  $4f$  são consideravelmente contraídos, os orbitais  $5f$  do tório são relativamente difusos, próximos em energia dos orbitais de valência  $7s$  e  $6d$ . Através de uma análise das contribuições atômicas dos orbitais moleculares ocupados do ET e CP HThCH<sub>3</sub>, uma significativa participação dos orbitais  $5f$  é observada nos orbitais de ligação  $\sigma(\text{Th-H})$  e  $\sigma(\text{Th-C})$ . Esses orbitais moleculares contém uma composição híbrida  $s^{0,43}p^{0,03}d^{0,31}f^{0,23}$  relativa ao átomo de Th.

As menores barreiras de ativação DFT/B3LYP foram encontradas para os estados de transição do Th e do Ce Q12, que, notadamente, apresentam uma estrutura molecular estabilizada para uma conformação *trans*, Figure 3.2(C). Isto é um indicativo que um precursor molecular comum é provavelmente formado antes que a estrutura do ET seja de fato alcançada. Um candidato para esse precursor é um complexo- $\sigma$  metal-metano fracamente ligado com uma estrutura tipo- $\eta^2$  análoga àquelas inferidas de dados experimentais para as reações do Rh e Ir com alcanos [104, 105]. Essa estrutura foi também determinada através de cálculos *ab initio* para os cátions e átomos de MT que reagem com o metano [52-56].

Nossos resultados indicam o Th como um metal bastante efetivo na ativação de alcanos em fase gasosa, em particular, o inerte metano. O desempenho do tório para reagir com o metano sobrepõe a performance de qualquer lantanídeo incluindo o Ce na configuração eletrônica  $[4f^0]6s^25d^2$ . Essa habilidade surge principalmente da superposição efetiva dos orbitais de valência  $5f$ ,  $7s$  e  $6d$  do Th de modo que ligações químicas relativamente fortes Th-C e Th-H são formadas, como foi previamente apontado por Crabtree [106]. Após o complexo hidridometil ser obtido na etapa da

adição oxidativa, a eliminação redutiva do H<sub>2</sub> se iniciará [43-53]



até que a reação de desidrogenação do metano seja totalmente completada. Ainda nessa etapa da reação, o Th é previsto como um melhor agente catalisador que qualquer um dos átomos lantanídeos investigados. Isso se deve a sua configuração eletrônica de valência com 4 elétrons,  $[5f^0]7s^26d^2 \leftrightarrow [5f^0]7s^16d^3$ , que irá provavelmente estabilizar favoravelmente os complexos hidrometilideno  $[\text{H}_2\text{ThCH}_2]^\ddagger$  e  $\text{H}_2\text{ThCH}_2$ .

### 3.5 Conclusão

Cálculos Hartree-Fock e DFT/B3LYP foram realizados na investigação da reatividade dos metais neutros do bloco-*f* frente à ativação C-H do metano. A primeira etapa do processo de desidrogenação do metano, que corresponde a inserção de um centro metálico à uma ligação do C-H, foi investigada para todos lantanídeos (exceto Pm) e o tório. O comportamento de ambos os estados eletrônicos fundamental e excitado  $d \leftrightarrow f$  dos lantanídeos foi explorado bem como a participação dos orbitais *f* na reatividade desses metais neutros. As seguintes conclusões podem ser tiradas dos resultados obtidos:

i) Os resultados DFT indicam condições cinéticas e termodinâmicas mais favoráveis para os átomos lantanídeos com configuração eletrônica fundamental  $s^1d^2$ . A presença de três elétrons de valência em orbitais *sd* favorece significativamente o processo de inserção do metal. Entre todos os átomos lantanídeos investigados, somente as reações com os átomos La, Ce, Gd e Lu com o metano são exotérmicas. As menores barreiras de ativação são calculadas para La e Ce, ( $\Delta G^\ddagger = 25 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).

ii) Uma análise semi-quantitativa obtida a partir de um modelo de dois estados mostra que uma participação indireta dos orbitais  $4f$  pode modificar a reatividade dos lantanídeos Pr, Nb, Tb–Tm. Isto deve ocorrer devido à possibilidade de cruzamentos evitados entre as superfícies de energia potencial associados aos estados eletrônicos  $^2D([f^n]s^2d^1)$  e  $[4f^{n+1}]s^2d^0$ .

iii) O resultado mais interessante deste estudo é para a inserção do Th  $[5f^0]7s^26d^2$  à ligação C-H do metano. Uma reação com praticamente nenhuma

---

barreira ( $\Delta G^\ddagger = 0.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) e altamente exoergônica ( $\Delta G = -38 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) é prevista ocorrer. O desempenho do tório supera em muito a performance do lanatânio mais eficiente, Ce na configuração eletrônica  $[4f^0]6s^25d^2$ . O principal fator responsável por esse resultado é superposição eficiente entre os orbitais  $5f$ ,  $7s$  e  $6d$  que otimiza a habilidade do tório para ativar o metano.

## Capítulo 4

# Espectro eletrônico do complexo acetilacetonato de cobre(II)

As estruturas molecular e eletrônica do complexo bis(acetilacetonato)cobre(II),  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , (Fig. 4.1) em diferentes meios, foram investigadas em vários estudos experimentais, cujos resultados e interpretações são bastante divergentes entre si [105-122]. A peculiar ligação química metal-ligante no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é, em parte, responsável pelas controvérsias experimentais existentes sobre esse complexo. As teorias do campo ligante e do campo cristalino [29] produzem a base qualitativa para a interpretação das ligações químicas em complexos quelatos de cobre(II).

O  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  ocupa uma posição especial entre duas classes de compostos denominadas quadráticos planos e beta-acetonatos. A distorção Jahn-Teller presente nesse complexo promove conseqüências significativas no seu espectro eletrônico na região visível e infra-vermelho próximo. A atribuição e interpretação desse espectro têm se mostrado desafiantes e algumas investigações que representam os esforços nessa área já foram realizadas [110-131]. Uma discussão detalhada sobre a interpretação do espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é encontrada em alguns livros textos didáticos [2, 29]. A existência de um estado fundamental  $d_{xy}$  é bem estabelecida [112, 114], mas o ordenamento dos orbitais  $d$  e o número de transições eletrônicas  $d-d$  não-degeneradas no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  são ainda questões definitivamente não resolvidas. Isto é, principalmente, uma conseqüência do fato que o espectro visível do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  não é bem resolvido em solução [116, 124] e o alinhamento das duas moléculas desse composto na célula unitária do cristal é desfavorável para

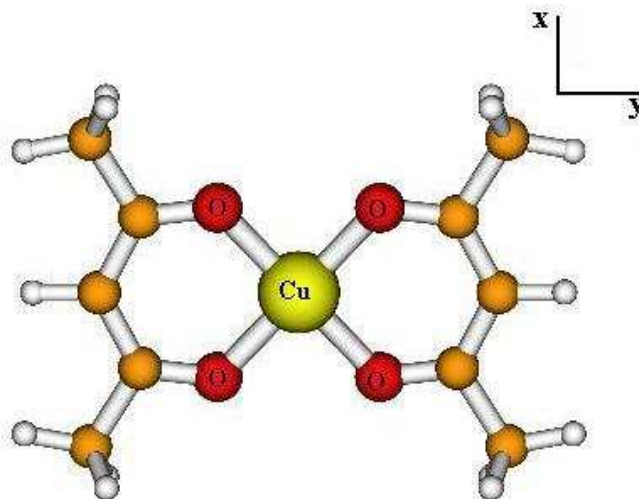


Figura 4.1: Estrutura molecular do complexo bis(acetilacetonato)cobre(II)

medidas com luz polarizada. [113-115]

Fergusson [127], pioneiro na obtenção de espectros eletrônicos de compostos quelatos de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , determinou três transições  $d-d$  no espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em cristal. A interpretação feita por Belford e colaboradores [29, 112, 124], sugere o seguinte ordenamento orbital em energia,  $d_{xy} > d_{x^2-y^2} > d_{z^2} > d_{xz} = d_{yz}$ , para as três transições eletrônicas  $d-d$ . Essa sequência de energia permanece, entretanto, incerta devido ao fato que as regras de seleção para as transições óticas em complexos centro simétricos como o  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  fornecem poucas informações que possam ser usadas para atribuir o espectro eletrônico visível. Dijkgraaf [115], por outro lado, observou quatro transições eletrônicas  $d-d$  no cristal do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Sua interpretação, que tem sido ainda bastante questionada [132-134], é baseada na teoria de excitação molecular e indica que as transições eletrônicas observadas são resultantes da presença de duas moléculas do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  na unidade de célula do cristal.

Para contornar as dificuldades associadas ao empacotamento cristalino especial do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , alguns estudos experimentais foram realizados [126, 130, 133], nos quais o complexo metálico é similar em forma e tamanho ao  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , mas com as duas moléculas do complexo no cristal sendo posicionadas formando um ângulo diferente de  $90^\circ$  entre seus planos moleculares. Todos esses experimentos fornecem

dados que suportam as observações de Dijkgraaf, indicando, dessa maneira, que a absorção no visível do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  deve também ser devida a quatro transições eletrônicas não degeneradas. A atribuição e interpretação desses espectros foram formuladas com base nos resultados de EPR e no efeito do solvente no espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  [130, 133].

Análises teóricas baseadas no método da superposição molecular e na teoria do campo cristalino são os trabalhos mais recentes nessa linha de pesquisa. Nesses estudos, o  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  e uma série de compostos análogos foram considerados. Todas as previsões são para três transições eletrônicas  $d-d$ , favorecendo, dessa maneira, a atribuição de Belford, na qual as duas transições eletrônicas de mais alta energia são originadas dos estados eletrônicos degenerados  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ .

Todos esses resultados falham, entretanto, para fornecer a conclusão desejável e definitiva para a atribuição e interpretação do espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Nesse sentido, é perceptível que muito mais necessita ser aprendido sobre a natureza das ligações equatoriais características dessa classe de compostos antes que um definitivo acordo sobre a interpretação do espectro eletrônico desse complexo seja alcançado. Uma investigação teórica *ab initio*, nesse caso, é bastante útil e eficaz para atribuir, interpretar e, conseqüentemente elucidar o espectro eletrônico de complexos metálicos. Com o objetivo de tentar fornecer informações que possam auxiliar para resolver as divergências experimentais existentes sobre esse espectro eletrônico, uma investigação computacional baseada na teoria de resposta do funcional de densidade, especificamente empregando o funcional híbrido B3LYP, foi realizada. Os resultados obtidos neste trabalho podem fornecer informações importantes para ajudar a resolver as incertezas existentes sobre a estrutura geométrica e o espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ .

## 4.1 Detalhes computacionais

Experimentalmente, várias determinações experimentais para a estrutura molecular do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  foram realizadas por difração de raios-X em fase sólida [108, 109, 111, 112] e por difração de elétrons em fase gasosa [107, 110]. Primeiramente, uma estrutura plana ( $D_{2h}$ ) foi determinada em ambas as fases [107, 108, 109]. Entretanto, em estudos mais recentes desse composto [110, 111, 112], a geometria do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$

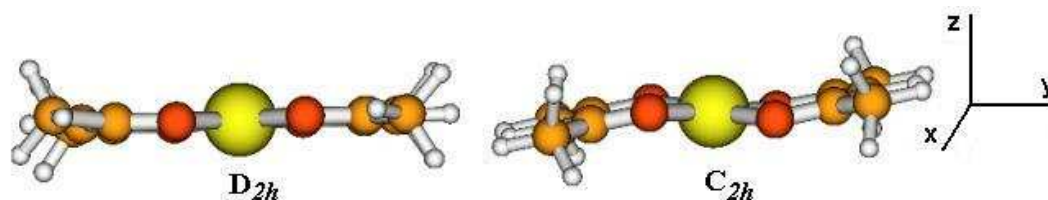


Figura 4.2: Conformação  $D_{2h}$  e  $C_{2h}$  do complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ .

foi determinada como apresentando uma conformação de uma cadeira ( $C_{2h}$ ). Devido a essas divergências, cálculos de otimização de geometrias e do espectro eletrônico do complexo bis(acetilacetonato)cobre(II) foram realizados empregando duas estruturas moleculares pertencentes aos grupos de ponto de simetria  $D_{2h}$  e  $C_{2h}$  (Fig. 4.2). Nesses modelos moleculares, o átomo de cobre e os quatro átomos de oxigênio foram colocados em um mesmo plano.

O método restrito de camada aberta da teoria do funcional de densidade RO-DFT e o funcional híbrido B3LYP, que combina o termo de Becke [45, 46] e as contribuições de correlação de Lee, Yang e Parr [47], foram empregados em todos os cálculos. Um conjunto padrão de funções de bases atômicas de qualidade duplo- $\zeta$  6-31G(d) [137] e outro de qualidade triplo- $\zeta$  6-311G\*\* [138] foram empregados para átomo de cobre e para os átomos de oxigênio e hidrogênio, respectivamente. Após cada processo de otimização de geometria ter sido concluído, a estrutura molecular final foi identificada como uma estrutura estável. Esse procedimento foi realizado através da análise das frequências harmônicas calculadas numericamente e também dos respectivos modos normais de vibração. Os cálculos de otimizações de geometria e frequências vibracionais foram realizados empregando o pacote de programas GAMESS-US [83], enquanto os espectros eletrônicos foram obtidos usando o formalismo da teoria de resposta do funcional de densidade implementado no conjunto de programas DALTON 2.0 [139].

## 4.2 Resultados e discussões

### 4.2.1 Geometrias do $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$

Os principais parâmetros geométricos, comprimentos e ângulos de ligação, das

estruturas otimizadas  $D_{2h}$  e  $C_{2h}$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  são mostrados na Tab. 4.1. As duas estruturas otimizadas foram identificadas através das análises das frequências harmônicas calculadas como sendo estruturas estáveis de mínimo. Somente frequências reais foram obtidas para os dois complexos. Como pode ser visto na Tab. 4.1, os comprimentos e ângulos de ligação experimentais medidos em diferentes fases não apresentam mudanças significativas entre si. Somente uma variação de aproximadamente um grau é observada entre os ângulos de ligação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Esse resultado indica, portanto, que a estrutura molecular desse complexo não deve significativamente modificar com uma mudança da fase sólida para a fase gasosa. Uma comparação entre os resultados experimentais e DFT/B3LYP mostra que um excelente acordo é observado entre os comprimentos de ligações medidos em fase gasosa e aqueles otimizados nos cálculos DFT. Considerando os ângulos de ligação, o melhor acordo dos resultados correlacionados é novamente obtido com os resultados experimentais em fase gasosa, com uma diferença de um grau observada para o ângulo  $\angle \text{Cu-O-C}$ . Os resultados DFT obtidos para as duas estruturas  $D_{2h}$  e  $C_{2h}$  otimizadas são praticamente coincidentes, com uma variação de 0,17 Å observada no ângulo  $\angle \text{Cu-O-C}$ . A principal diferença entre essas estruturas otimizadas está, entretanto, no ângulo diedro ( $\theta$ ), que é formado entre os planos constituídos pelo ligante quelato e pelo fragmento metálico  $[\text{O}_2\text{CuO}_2]$ . O valor DFT calculado para  $\theta$  na estrutura  $C_{2h}$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é 6,55 graus e está em bom acordo com o valor experimental de 7,05 graus medido por difração de raios-X em fase sólida [112]. Contudo, um valor de  $18,0 \pm 3,2$  foi relatado por Shibata e colaboradores [110] para o ângulo diedro nesse complexo em fase gasosa.

Uma vez que o espectro de absorção eletrônica de complexos metálicos é sensível à estrutura geométrica do sistema molecular, pequenas distorções moleculares podem ocasionar um efeito marcante sobre as transições eletrônicas  $d-d$  desses compostos. Em razão disso, a descrição e o entendimento adequados do desvio da planaridade observado no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  são de grande importância para investigar o espectro eletrônico desse complexo. Nesse sentido, um fato bastante interessante de ser notado é que a não-planaridade verificada no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é também observada em alguns outros complexos acetilacetonatos e também em outros compostos de cobre(II) [140], que, a princípio, deveriam ser completamente planos. Fazendo uso dessa característica, alguns parâmetros geométricos experimentais de quatro com-



Tabela 4.1: Parâmetros estruturais experimentais e calculados DFT/B3LYP, comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ .

Parâmetros	$D_{2h}$	$C_{2h}$	Exp. <sup>1</sup>	Exp. <sup>2</sup>
Cu-O	1,914	1,913	$1,914 \pm 0,004$	$1,914 \pm 0,002$
C-O	1,272	1,272	$1,272 \pm 0,004$	$1,273 \pm 0,002$
C-CH	1,402	1,402	$1,400 \pm 0,004$	$1,402 \pm 0,003$
C-CH <sub>3</sub>	1,512	1,516	$1,482 \pm 0,004$	$1,512 \pm 0,004$
$\angle$ Cu-O-C	127,0	127,1	$125,9 \pm 0,6$	$124,8 \pm 0,4$
$\angle$ O-C-CH	115,7	115,5	$114,4 \pm 0,8$	$115,7 \pm 1,0$
$\angle$ O-C-CH <sub>3</sub>	124,9	124,9	$124,4 \pm 0,8$	-
$\angle$ O-Cu-O	92,7	92,5	$93,02 \pm 0,2$	$92,2 \pm 0,9$
$\angle$ O'-Cu-O'	87,4	87,6	-	-

<sup>1</sup> Resultados experimentais de difração de raios-X da ref. [112].

<sup>2</sup> Resultados experimentais de difração de nêutrons da ref. [110].

plexos acetatos de cobre(II) (Fig. 4.3) são mostrados na Tab. 4.2, com o objetivo de fornecer uma interpretação do mecanismo operante para o desvio da planaridade observado no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ ,

Como pode ser visto na Tab. 4.2, existe uma relação evidente entre o ângulo  $\angle$  O-Cu-O e o grau de não-planaridade dessas moléculas. À medida que o ângulo  $\angle$  O-Cu-O diminui ao longo da série de compostos, um maior desvio da planaridade é então observado para esses complexos. Menos óbvia é, entretanto, a relação existente entre a natureza dos grupos moleculares ligados aos anéis quelatos e o desvio da planaridade observado nesses compostos. Esta última relação torna-se evidente quando a seguinte linha de raciocínio é considerada: quando um desvio da planaridade ocorre nesses complexos, a hibridização dos átomos de oxigênio dos complexos acetatos tende a passar de  $sp^2$  para  $sp^3$ . Essa mudança de hibridização implica, necessariamente, em um aumento da densidade de eletrônica sobre os átomos de oxigênio, que deve, a princípio, ter origem nos grupos substituintes ligados aos anéis quelatos. Este argumento é satisfatoriamente válido considerando o fato que a única diferença entre esses complexos acetatos é o tipo de grupo substituinte ligado aos

anéis quelatos desses complexos (veja Fig. 4.3). Baseado nesses argumentos eletrônicos, pode ser concluído que as conformações geométricas nesses compostos devem estar intimamente relacionadas com a densidade eletrônica mantida sobre os átomos dos anéis quelatos originada de seus grupos substituintes, principalmente, sobre os átomos de oxigênio doadores devido, principalmente, à diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio e carbono.

Considerando os grupos substituintes conectados aos anéis quelatos dos complexos acetatos, três fatores devem ser considerados em relação aos desvios da planaridade observados nesses complexos: (1) a densidade de elétrons doada pelos grupos substituintes ligados aos anéis quelatos dos complexos acetatos tem um efeito global sobre a estereoquímica desses compostos, que é manifestada em pequenas mudanças geométricas relacionadas ao desvio da planaridade desses complexos; (2) a extensão dessa doação de densidade eletrônica deve estar relacionada com a magnitude do efeito indutivo elétron doador dos grupos substituintes, que mostra a seguinte ordem de crescimento  $H < \text{fenil} < \text{CH}_3 < \text{C}(\text{CH}_3)_3$  para a série de compostos mostrados na Fig. 4.3. (3) outro mecanismo possível para a redistribuição de densidade eletrônica dos grupos substituintes para os anéis quelatos é aquele promovido pelo processo de hiper-conjugação, que é particularmente um mecanismo mais eficiente que processo de indução eletrônica para a redistribuição de densidade eletrônica.

Tendo em mente os argumentos acima mencionados, as estruturas dos quatro complexos de cobre podem ser melhor racionalizadas. O  $[\text{Cu}(\text{hfacac})_2]$  (veja Tab. 4.2) apresenta uma geometria completamente plana. Essa planaridade é devido à presença de grupos substituintes elétron-receptores  $\text{CF}_3$ , que retiram densidade eletrônica dos anéis quelatos. Os átomos de oxigênio, nesse caso, permanecem com uma hibridização preferencialmente  $sp^2$ , favorecendo, dessa maneira, a geometria perfeitamente plana do complexo. A planaridade observada também no complexo  $[\text{Cu}(\text{DMP})_2]$  confirma, portanto, que apesar dos grupos  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  serem melhores centros doadores de densidade eletrônica que os grupos  $\text{CH}_3$ , a interação hiperconjugativa entre os grupos metilas e os anéis quelatos do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  e do  $[\text{Cu}(\text{phacac})_2]$  é um mecanismo mais eficiente para a redistribuição de carga eletrônica para os átomos de oxigênio nesses compostos. Além disso, o efeito estérico ocasionado pelos grupos *ter*butil volumosos no  $[\text{Cu}(\text{DMP})_2]$  deve também contribuir para planaridade

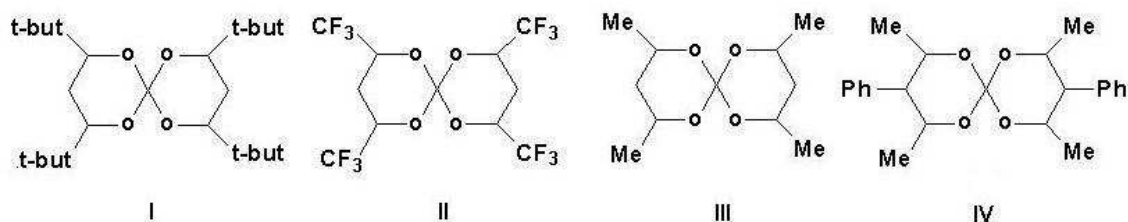


Figura 4.3: Estruturas moleculares de alguns complexos acetatos de cobre(II).

observada nesse complexo. Finalmente, a presença dos grupos fenil conectados na posição 3 dos anéis quelatos do [Cu(phacac)<sub>2</sub>], quando comparado ao átomo de H no [Cu(acac)<sub>2</sub>], aumentam ainda mais a doação de densidade eletrônica para os átomos de oxigênio, favorecendo, dessa maneira, o maior desvio da planaridade observado no [Cu(phacac)<sub>2</sub>].

Uma vez estabelecida a relação entre a natureza dos grupos substituintes e os desvios da planaridade observados nos complexos acetatos, nós podemos retornar à primeira relação mencionada sobre o ângulo  $\angle$  O-Cu-O dos complexos acetatos, Tab. 4.2. Como mencionado anteriormente, quanto maior o desvio da planaridade observado nos complexos acetatos, mais próximo de  $90^\circ$  é valor do ângulo  $\angle$  O-Cu-O. Essa relação pode ser explicada em termos da conjugação eletrônica nos anéis quelatos. Em complexos completamente planos, a conjugação eletrônica sobre o sistema  $\pi$  dos ligantes acac é estendida até o átomo de cobre, através da interação entre os orbitais  $p_z(\pi)$  dos átomos de oxigênio com os orbitais  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$  do metal. Com a re-hibridização dos átomos de oxigênio de  $sp^2$  para  $sp^3$ , uma interrupção da conjugação eletrônica com o átomo de cobre irá ocorrer em razão da mudança na sobreposição dos orbitais ligantes de  $p_z(\text{O})-p_z(\text{C})$  para  $sp^3(\text{O})-p_z(\text{C})$  e também de  $p_z(\text{O})-d_{xz}(\text{Cu})/p_z(\text{O})-d_{yz}(\text{Cu})$  para  $sp^3(\text{O})-d_{xz}(\text{Cu})/sp^3(\text{O})-d_{yz}(\text{Cu})$ . Nos complexos com maior distorção da planaridade, a interação  $sp^3(\text{O})-p_z(\text{C})$  torna-se favorecida enquanto as interações  $sp^3(\text{O})-d_{xz}(\text{Cu})$  ou  $sp^3(\text{O})-d_{yz}(\text{Cu})$  tornam-se enfraquecidas. O resultado final dessa mudança de interação orbital é o deslocamento dos ligantes acac, um para cima e o outro para abaixo do plano contendo o fragmento [O<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>], com uma concomitante aproximação da geometria local do fragmento metálico [O<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>] para uma conformação quadrática, ou seja, com o ângulo  $\angle$  O-Cu-O se aproximando de  $90^\circ$ .

Tabela 4.2: Parâmetros estruturais experimentais, comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) de alguns complexos acetonatos de cobre(II).

Complexos	Estruturas	Cu-O	$\angle$ O-Cu-O	$\theta^*$	Ref.
[Cu(DMP) <sub>2</sub> ]	I	1,916	94	0,0	Exp. <sup>1</sup>
[Cu(hfacac) <sub>2</sub> ]	II	1,916	94	0,0	Exp. <sup>2</sup>
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	III	1,916	93	7,1	Exp. <sup>3</sup>
[Cu(phacac) <sub>2</sub> ]	IV	1,916	91	10,2	Exp. <sup>4</sup>

\* ângulo entre o plano contendo um dos ligantes quelatos e o plano do o fragmento metálico OCuO <sup>1</sup> Resultados de raios-X do bis(dipivaloilmetanato)cobre(II) da ref. [130]. <sup>2</sup> Resultados de difração de nêutrons do bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadionato)cobre(II) da ref. [136]. <sup>3</sup> Resultados de raios-X do bis(acetilacetonato)cobre(II) da ref. [112]. <sup>4</sup> Resultados de raios-X da bis(3-fenil-2,4-pentadionato)cobre(II) da ref. [141].

Considerando todos as relações discutidas sobre as estruturas moleculares dos compostos acetonatos, o valor do ângulo diedro de  $18,0 \pm 3,2$  graus reportado por Shibata e colaboradores[110] para o [Cu(acac)<sub>2</sub>] em fase gasosa é bastante questionável. Essa afirmação é, em primeiro lugar, motivada pelos dados experimentais dos demais parâmetros geométricos, comprimentos e ângulos de ligação do [Cu(acac)<sub>2</sub>] (veja Tab. 4.1), que mostram diferenças realmente pouco significativas entre a estrutura molecular do [Cu(acac)<sub>2</sub>] em fase sólida e gasosa. Em segundo lugar, como discutido previamente, existe uma relação evidente entre a magnitude do ângulo  $\angle$  O-Cu-O e o desvio da planaridade observado nos compostos acetonatos. Um grande desvio da planaridade implica em um valor de ângulo O-Cu-O bem próximo de 90°. Comparando os valores de  $\angle$  O-Cu-O medidos experimentalmente em diferentes fases (Tab. 4.1), nós podemos ver que uma variação realmente pequena, menor que um grau, é observada entre esses ângulos. Essa diferença não fornece suporte para a variação de 7,1° (em fase sólida) para 18,0° (em fase gasosa) para o ângulo  $\theta$  do [Cu(acac)<sub>2</sub>] em diferentes meios. Finalmente, comparando as diferenças nos ângulos diedros ( $\theta$ ) e nos ângulos  $\angle$  O-Cu-O dos complexos [Cu(acac)<sub>2</sub>] e [Cu(phacac)<sub>2</sub>]

(Tab. 4.2), uma mudança de dois graus no valor de  $\angle$  O-Cu-O está associada a uma variação de três graus no valor do ângulo diedro nesses dois complexos. Com base nesses fatos, uma variação de aproximadamente  $11^\circ$  para o  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em diferentes fases não parece razoável.

Os resultados DFT/B3LYP identificam a conformação  $C_{2h}$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  como a estrutura molecular do complexo bis(acetilacetonato)cobre(II). Nessa metodologia de cálculo, a estrutura  $C_{2h}$  é ligeiramente mais estável em energia que a estrutura  $D_{2h}$  por apenas  $2,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . A qualidade dos resultados geométricos para esse complexo é bastante satisfatória quando os resultados experimentais disponíveis são considerados. Contudo, as duas estruturas foram usadas na investigação do espectro eletrônico com o objetivo de avaliar o efeito das pequenas diferenças geométricas para a previsão das transições eletrônicas  $d-d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ .

## 4.2.2 Espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$

### Transições eletrônicas $d-d$

As transições eletrônicas  $d-d$  foram calculadas para as estruturas  $D_{2h}$  e  $C_{2h}$  otimizadas do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Os resultados DFT/B3LYP são mostrados na Tab. 4.3, onde também são coletados alguns resultados experimentais do espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em cristal e em solução de clorofórmio. Quatro transições eletrônicas  $d-d$  não-degeneradas foram calculadas para as estruturas  $D_{2h}$  e  $C_{2h}$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Para analisar a qualidade dos resultados obtidos, vamos primeiramente comparar separadamente os resultados experimentais disponíveis em diferentes meios.

Em solução de cloróformio, a determinação das posições das transições eletrônicas  $d$  no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  depende intrinsecamente do modelo (número de gaussianas) empregado para descrever e interpretar a banda eletrônica observada experimentalmente. Uma modificação realmente expressiva das posições das transições eletrônicas é observada quando diferentes modelos de deconvolução de gaussianas são empregados. Uma exceção é observada para a transição de maior energia que é determinada em  $18800 \text{ cm}^{-1}$  independente do modelo utilizado. Esse fato demonstra, portanto, que as determinações das posições experimentais das demais transições eletrônicas apresentam uma grande incerteza.

No ambiente cristalino, devido ao fato que a célula unitária é composta por duas

Tabela 4.3: Transições eletrônicas  $d$  calculadas DFT/B3LYP e experimentais ( em  $\text{cm}^{-1}$  ) do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ .

$d - d$	DFT				Experimental			
	$D_{2h}$	Est.*	$C_{2h}$	Est.**	Sol. <sup>1</sup>	Sol. <sup>2</sup>	Crist. <sup>3</sup>	Crist. <sup>4</sup>
I	15833	$B_{2g}$	15730	$A_g$	-	14100	14500	15600
II	16970	$A_g$	16915	$A_g$	15200	14900	16000	16100
III	18437	$B_{3g}$	18436	$B_g$	18300	17400	18000	18000
IV	19216	$A_g$	19133	$A_g$	18800	18800	-	18500

\* Estados excitados dentro do grupo de simetria  $D_{2h}$ . \*\* Estados excitados dentro do grupo de simetria  $C_{2h}$ . <sup>1</sup> Espectro experimental do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em solução de clorofórmio utilizado três gaussianas para representar as transições eletrônicas  $d - d$  da ref. [124]; <sup>2</sup> Espectro experimental do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em solução de clorofórmio utilizado o modelo de quatro gaussianas para descrever as transições eletrônicas  $d - d$  da ref. [116]; <sup>3</sup> Espectro experimental do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em cristal da ref. [114]; <sup>4</sup> Espectro experimental do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em cristal da ref. [115].

moléculas do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  posicionadas quase perpendicularmente entre si [113, 115]. As medidas com luz polarizada não fornecem informações precisas para uma determinação acurada das posições das transições eletrônicas  $d$ . Uma variação de aproximadamente  $900 \text{ cm}^{-1}$  é observada para a posição da primeira transição eletrônica nas duas determinações experimentais do espectro eletrônico em solução. A quarta transição eletrônica é deslocada ( $300 \text{ cm}^{-1}$ ) em relação à transição eletrônica correspondente determinada em solução de clorofórmio. Essa é uma consequência do empacotamento do ambiente cristalino, que deve exercer um efeito sobre as transições eletrônicas  $d - d$ , deslocando essa transição para menores energias.

O melhor acordo dos resultados DFT é obtido para a estrutura otimizada  $C_{2h}$  com os resultados experimentais com quatro transições eletrônicas resolvidas em cristal. As menores diferenças entre os valores calculados e experimentais são observados para as transições I ( $\approx 130 \text{ cm}^{-1}$ ) e III ( $\approx 440 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto as maiores diferenças são obtidas para as transições II ( $800 \text{ cm}^{-1}$ ) e IV ( $750 \text{ cm}^{-1}$ ). Observe, entretanto, que a diferença para a transição IV DFT diminui para aproximadamente  $350 \text{ cm}^{-1}$  quando o resultado em clorofórmio é considerado para comparação. No-

vamente, esses desvios em relação aos resultados experimentais devem ser causados, em princípio, pelo efeito do ambiente cristalino que deve modificar as posições das transições eletrônicas  $d$ . As transições eletrônicas calculadas para as estruturas  $D_{2h}$  e  $C_{2h}$  diferem pouco entre si. Esse é um resultado esperado baseado no fato que os parâmetros geométricos dessas estruturas são bastante próximos entre si. Um erro menor que 5% é, portanto, obtido para os resultados DFT do espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Esse pequeno erro demonstra, portanto, que a metodologia de cálculo empregada no presente trabalho é adequada para prever as transições eletrônicas  $d-d$  do complexo acetilacetonato de cobre(II).

### Atribuição e interpretação do espectro

O estado fundamental do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  corresponde ao estado  $d_{xy}$ , que corresponde ao orbital molecular ocupado de maior energia onde o elétron desemparelhado se encontra (SOMO em inglês *singly occupied molecular orbital*). Esse resultado foi adequadamente reproduzido nos cálculos da teoria de resposta DFT/B3LYP das duas estruturas  $D_{2h}$  e  $C_{2h}$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Os resultados TR-DFT/B3LYP fornecem o seguinte ordenamento energético dos orbitais  $d$  no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ :  $d_{xy} > d_{xz} > d_{x^2-y^2} > d_{yz} > d_{z^2}$ . Essa atribuição foi feita baseada nos resultados dos estados excitados envolvidos nas transições eletrônicas  $d-d$  (Tab, 4.3), e também na análise dos orbitais moleculares do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Na Fig. 4.4 são mostrados os orbitais moleculares DFT/B3LYP ocupados de maior energia, que apresentam uma contribuição expressiva dos orbitais  $d$  do átomo de cobre. Como pode ser visto na Fig. 4.4, um caráter anti-ligante é observado para as combinações entre os orbitais  $d$  do átomo de cobre e os orbitais  $p$  dos átomos de oxigênio do acac.

O complexo bis(acetilacetonato)cobre(II) é considerado um caso extremo de compostos tetragonalmente distorcidos, onde os ligantes axiais foram completamente removidos (Fig. 4.5(c)). De acordo com a teorias do campo cristalino e do campo ligante [29], o seguinte ordenamento energético  $d_{xy} > d_{x^2-y^2} > d_{z^2} > d_{xz} = d_{yz}$  é esperado para os orbitais  $d$  em complexos quadráticos planos. Esse ordenamento é dado considerando que os átomos de oxigênio dos ligantes acac estão posicionados nas diagonais do eixos  $x$  e  $y$  do sistema de referência cartesiano. Pelos argumentos semi-quantitativos dessas teorias, os orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  devem ser degenerados em energia porque o ambiente em torno do centro metálico é considerado como sendo

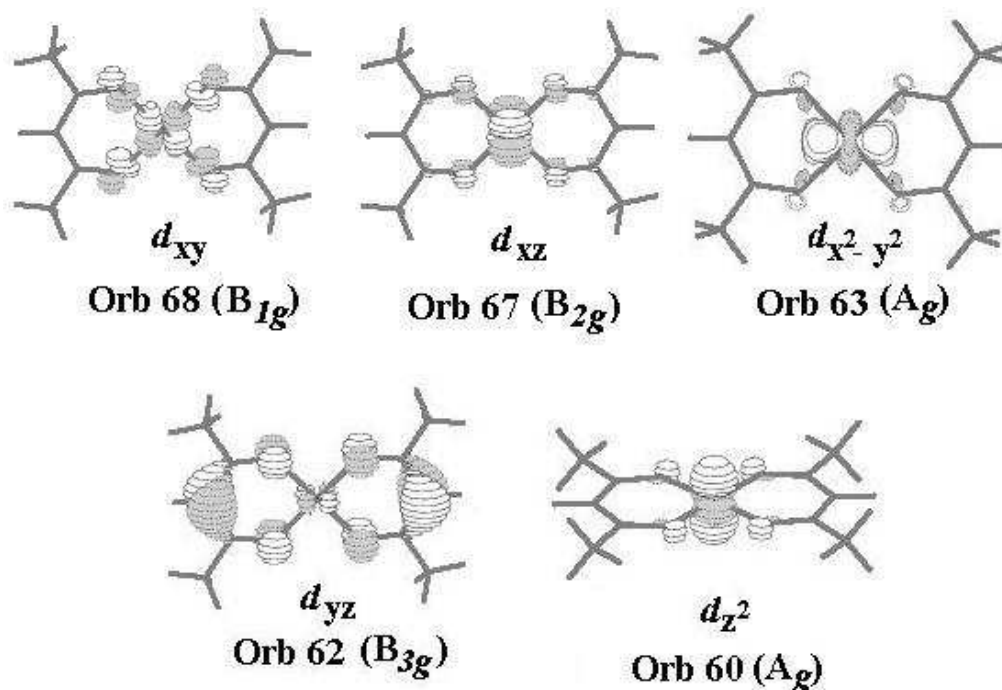


Figura 4.4: Orbitais moleculares DFT/B3LYP envolvidos nas transições eletrônicas  $d - d$  da estrutura  $D_{2h}$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ .

perfeitamente quadrático nessas teorias. A interpretação para esse ordenamento é que, devido à remoção dos ligantes coordenados na posição axial do complexo metálico, os orbitais  $d$  com componente "z" ( $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ) devem deixar de experimentar a repulsão eletrostática ocasionada pelo campo axial dos ligantes. Estes orbitais, por sua vez, são estabilizados em relação aos orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$ , que, a princípio, não são afetados com a retirada dos ligantes axiais.

Contudo, para o caso específico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , as pequenas distorções geométricas verificadas nesse complexo modificam significativamente a estabilidade energética dos seus orbitais moleculares com um caráter atômico "d". Baseada na distribuição energética dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas  $d - d$  (Fig. 4.4), uma interpretação para o espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  pode ser formulada. Primeiramente, a transição eletrônica de maior energia envolve o orbital molecular ocupado com caráter atômico " $d_{z^2}$ ". A maior estabilização energética desse orbital é uma decorrência do fato que entre os cinco orbitais  $d$  do cobre, o orbital " $d_{z^2}$ " não apresentará uma combinação linear efetiva com nenhum dos orbitais  $p$



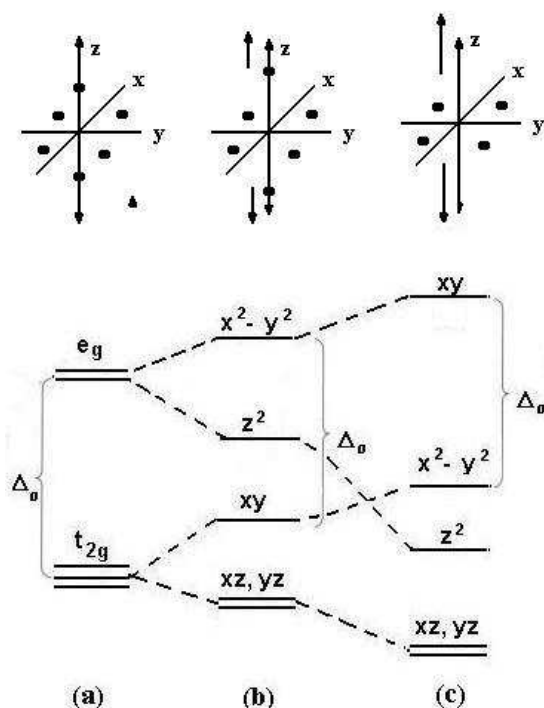


Figura 4.5: Distribuição energética dos orbitais  $d$ : (a) complexo octaédrico; (b) complexo tetragonal: caso intermediário de distorção tetragonal; (c) complexo quadrático plano: caso intermediário de distorção tetragonal.

dos átomos de oxigênio para a formação das ligações químicas Cu-O do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Além disso, este orbital é o mais estabilizado em energia, devido à ausência de ligantes na posição axial do complexo metálico. Esse resultado é também confirmado na investigação realizada por Atanasov e colaboradores [121].

O fato de os ângulos  $\angle \text{O-Cu-O}$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  não serem exatamente iguais a  $90^\circ$  tem um papel decisivo para a estabilidade dos orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  com a formação das ligações químicas nesse complexo. Devido à geometria retangular dos átomos de oxigênio em torno do centro metálico, uma interação orbital diferenciada dos orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  com os orbitais  $p_z$  dos átomos de oxigênio dará origem a quebra de degenerescência desses orbitais. Como o orbital  $d_{xz}$  está envolvido na conjugação

eletrônica com o sistema  $\pi$  dos ligantes acac, uma maior estabilização energética desse orbital é esperada com a formação das ligações químicas. Conseqüentemente, o par anti-ligante desse orbital estará em maior energia quando comparado com o orbital molecular anti-ligante " $d_{yz}$ " (Veja Fig. 4.4). A quebra de degenerescência desses orbitais faz com que o orbital  $d_{x^2-y^2}$ , que apresenta uma interação antiligante com o orbital  $p_y$  dos átomos de oxigênio, esteja em menor energia que o orbital  $d_{xz}$ .

Finalmente, devido ao fato que as ligações químicas estão posicionadas ao longo das bissetrizes dos eixos x e y, o orbital molecular com caráter  $d_{xy}$  é energeticamente mais estabilizado com a formação das ligações químicas. Em contra partida, o par anti-ligante desse orbital deve corresponder ao orbital de mais alta energia envolvendo a combinação dos orbitais atômicos  $d$  do átomo de cobre, ou seja, o orbital molecular ocupado no qual o elétron desemparelhado se encontra.

### 4.3 Conclusões

Cálculos DFT/B3LYP foram realizados para investigar a estrutura molecular e o espectro eletrônico do bis(acetilacetato)cobre(II). As primeiras transições eletrônicas na região visível do espectro foram determinadas para dois modelos geométricos da estrutura molecular do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . As seguintes conclusões podem ser tiradas dos resultados obtidos:

i) A metodologia de cálculo DFT/B3LYP mostrou-se adequada para determinar a estrutura molecular do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Uma conformação ligeiramente distorcida da planaridade ( $C_{2h}$ ) foi determinada para o  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Nessa geometria, os ligantes acac estão movidos um para cima e o outro para baixo do plano que contém o fragmento  $[\text{O}_2\text{CuO}_2]$ . Um ângulo diedro de  $6,55^\circ$  foi calculado entre os planos dos ligantes e o plano contendo o átomo de cobre. Uma análise das relações existentes entre os principais parâmetros geométricos de alguns complexos acetatos mostra que o desvio da planaridade observado no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  tem origem na densidade eletrônica doada pelos seus grupos substituintes  $\text{CH}_3$ , através de um mecanismo de hiperconjugação.

ii) Os resultados DFT mostram que o espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  consiste de quatro transições eletrônicas  $d-d$  não-degeneradas, centradas em  $15730 \text{ cm}^{-1}$ ,  $16915 \text{ cm}^{-1}$ ,  $18436 \text{ cm}^{-1}$  e  $19133 \text{ cm}^{-1}$ . A atribuição dessas transições ele-

trônicas que é baseada nos estados excitados calculados e nos orbitais moleculares do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  mostra o seguinte ordenamento para os orbitais  $d$  no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ :  $d_{xy} > d_{xz} > d_{x^2-y^2} > d_{yz} > d_{z^2}$ . Um ordenamento diferente dos orbitais  $d$  no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é previsto pelos argumentos semi-quantitativos da teoria do campo cristalino, que não considera as distorções geométricas presentes nesse complexo. Uma análise dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas  $d-d$  mostra o papel importante que distorções geométricas têm sobre a estabilidade e ordenamento dos orbitais moleculares com caráter  $d$  no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Os resultados obtidos neste trabalho fornecem informações importantes sobre a atribuição e interpretação do espectro eletrônico do bis(acetilacetonato)cobre(II), que contribuem para resolver as divergências experimentais existentes sobre o espectro eletrônico desse complexo.

## Capítulo 5

# Espectro eletrônico do íon cobre(II) em solução aquosa

Os complexos hidratados dos íons de metais de transição (MT) são considerados como sistemas modelos para investigações experimentais e teóricas de sistemas moleculares mais complexos onde o mesmo íon metálico está presente [142, 143]. Suas simplicidades comparativas com outros complexos de MT permitem investigações detalhadas de suas estruturas eletrônicas, que podem ser usadas na investigação de sistemas mais complexos como aqueles encontrados em sistemas biológicos. Em particular, esses complexos fornecem informações valiosas sobre as estruturas eletrônicas de sítios ativos em enzimas, e são, portanto, considerados por experimentalistas e teóricos como modelos protótipos de tais sistemas [144]. Várias investigações experimentais e teóricas têm sido realizadas para determinar as estruturas eletrônica e molecular, assim como as propriedades relacionadas de complexos hidratados [145, 146].

Os íons Cu(II) estão envolvidos em vários processos químicos que ocorrem em sistemas biológicos [147]. O entendimento adequado do processo de hidratação desse íon é, portanto, de grande importância, considerando o fato que uma grande parte dos processos biológicos ocorre em meio aquoso. Contudo, a estrutura eletrônica e o comportamento químico desse complexo hidratado em diferentes meios permanecem ainda não totalmente esclarecidos. A descrição convencional da hidratação do íon Cu(II) prevê uma primeira esfera de solvatação constituída por seis moléculas de água em torno do centro metálico [148]. Entretanto, essa visão foi, recentemente,

contestada por Pasquarello e colaboradores [149], que com base em experimentos de difração de nêutrons e em simulações de dinâmica molecular Car Parrinello, determinaram que em solução aquosa cinco moléculas de água estão diretamente coordenadas ao íon cobre(II). Também foi mostrado que experimentos anteriores de absorção de raios-X [150] e de ressonância magnética nuclear [151], que foram usados para fornecer suporte à hipótese de seis moléculas água coordenadas ao íon  $\text{Cu}^{2+}$ , poderiam ser re-interpretados de maneira consistente com a característica de uma estrutura penta-coordenada. Investigações mais recentes da estrutura geométrica da primeira esfera de solvatação do cátion  $\text{Cu(II)}$ , usando análises teóricas de espalhamento múltiplo da absorção de raios-X de cobre (NEXAFS) [152] e experimentos da estrutura fina estendida do espectro de raios-X (EXAFS) [153], fornecem também evidências para uma coordenação do íon  $\text{Cu(II)}$  a cinco moléculas de água em solução aquosa. Entretanto, alguns experimentalistas e teóricos defendem ainda a coordenação de seis moléculas de água ao íon  $\text{Cu(II)}$  [154, 155, 156], indicando, dessa maneira, que a questão do número de moléculas de água na primeira camada de solvatação permanece ainda como uma questão em aberto.

O espectro eletrônico do íon  $\text{Cu}^{2+}$  hidratado foi investigado neste trabalho por meio de metodologias de cálculos baseados na teoria do funcional de densidade. A espectroscopia eletrônica na região do infra-vermelho próximo e do visível é uma ferramenta útil e valiosa para se investigar a estrutura molecular, bem com as distorções geométricas verificadas em complexos metálicos. As transições eletrônicas  $d-d$  que ocorrem na região do visível são sensíveis ao ambiente de coordenação do íon metálico e dependem intrinsecamente do campo ligante em torno do MT. Devido a essas características e com objetivo de obter informações das possíveis diferenças existentes entre os espectros eletrônicos do íon  $\text{Cu}^{2+}$  hidratado com cinco ou seis moléculas de água em sua primeira camada de solvatação, um estudo computacional baseado na teoria de resposta do funcional de densidade foi conduzido para fornecer evidências adicionais para a resolução das divergências experimentais existentes sobre o processo de hidratação do íon  $\text{Cu}^{2+}$ .

## 5.1 Detalhes computacionais

As investigações dos espectros eletrônicos do complexo de cobre(II) hidratado

foram realizadas empregando dois modelos moleculares distintos para a primeira camada de solvatação do íon metálico. No primeiro modelo, nós adotamos a descrição

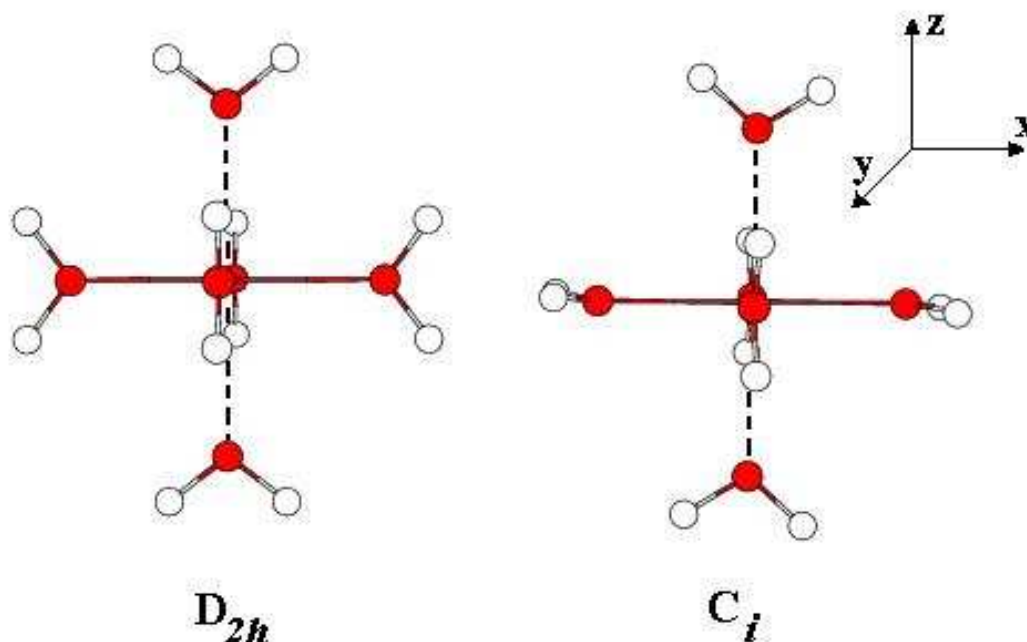


Figura 5.1: Estruturas moleculares otimizadas DFT/B3LYP dos complexos dos íons cobre(II) hidratados,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

convencional de uma coordenação a seis moléculas de água do íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Para isto duas estruturas pertencentes aos grupos de ponto de simetria  $D_{2h}$  e  $C_i$  (Fig. 5.1) foram construídas. A primeira estrutura corresponde a uma configuração de ligantes octaédrica distorcida Jahn-Teller, com três conjuntos de ligações Cu-O diferentes, onde os maiores comprimentos de ligações estão dispostos na porção axial do íon metálico. Na segunda estrutura do complexo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , a restrição do grupo de ponto de simetria foi relaxada para se estimar a influência da orientação relativa das moléculas de água na estabilização desse complexo.

No segundo modelo de hidratação, que é baseado nos resultados de Pasquarello e colaboradores [149], a hidratação do  $\text{Cu}^{+2}$  foi descrita por uma primeira camada de solvatação com cinco moléculas de água diretamente coordenadas ao íon Cu(II). Cinco estruturas geométricas pertencentes ao mesmo grupo de ponto de simetria  $C_{2v}$  foram construídas para descrever esse modelo de solvatação (Fig. 5.2). As estruturas

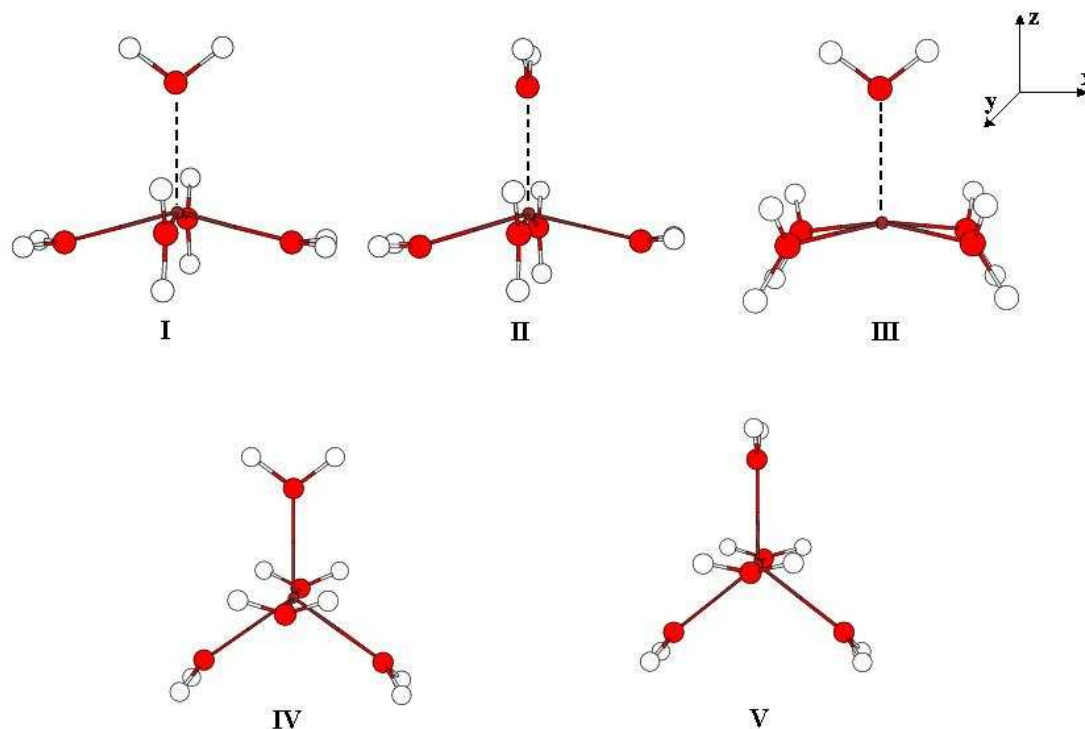


Figura 5.2: Estruturas otimizadas DFT/B3LYP dos complexos hidratados com cinco moléculas água coordenadas ao íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$ .

I, II e III correspondem a um arranjo geométrico de uma pirâmide de base quadrada, enquanto as estruturas IV e V apresentam uma conformação do tipo bipirâmide trigonal para as moléculas de água coordenadas ao íon cobre(II). As orientações das moléculas de água ligadas ao centro metálico diferenciam os arranjos geométricos das estruturas desses dois subconjuntos moleculares. A estrutura II difere da estrutura I por apenas uma rotação de  $90^\circ$  da molécula de água coordenada na posição axial do centro metálico, enquanto as diferenças entre as estruturas I e III são que as moléculas de água equatoriais da estrutura III estão rodadas em torno do eixo z de  $45^\circ$  em relação as moléculas de água da estrutura I e também todas as moléculas de água "equatoriais" na estrutura III estão posicionadas paralelamente entre si. As estruturas IV e V, cujas conformações geométricas são do tipo bipirâmide trigonal, apresentam apresentam uma rotação de  $90^\circ$  em torno do eixo z quando comparada a estrutura III. Uma rotação de  $90^\circ$  da molécula de água do eixo z é a única diferença entre as estruturas IV e V. Os cálculos de otimização das geometrias de todas es-

truturas dos complexos penta e hexa-coordenados foram realizados empregando um conjunto funções de bases atômicas padrão de qualidade duplo- $\zeta$  6-31G(d) [137] para átomo de cobre e de qualidade triplo- $\zeta$  6-311G\*\* [138] para os átomos de oxigênio e hidrogênio. Todos os cálculos foram realizados empregando o pacote de programas GAMESS-US [83]. Os cálculos dos espectros eletrônicos foram realizados usando o formalismo da teoria de resposta da teoria do funcional de densidade implementado no programa DALTON 2.0 [139]. O método restrito de camada aberta da teoria do funcional de densidade foi usado juntamente com o funcional B3LYP de troca e correlação de Becke, Lee, Yang e Parr [45, 46, 47] em todos os cálculos realizados neste trabalho.

## 5.2 Resultados e discussões

### 5.2.1 Geometrias: Complexos do íon Cu(II) penta e hexa-hidratados

O espectro de absorção eletrônica de complexos metálicos na região visível é relativamente sensível às disposições dos ligantes em torno do centro metálico. Esse fato viabiliza a utilização do espectro eletrônico como uma ferramenta útil na elucidação da estrutura geométrica de moléculas. Por sua vez, uma investigação teórica adequada utilizando essa espectroscopia somente é possível se a geometria calculada corresponde a uma descrição acurada da estrutura molecular real do sistema. Portanto, antes de apresentar os resultados e a discussão do espectro eletrônico do íon  $\text{Cu}^{2+}$  hidratado, vamos certificar da qualidade das geometrias obtidas nos cálculos DFT/B3LYP.

#### Complexos de cobre(II) hidratados: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Os comprimentos de ligação Cu-O calculados para o complexo de Cu(II) hexa-coordenado são mostrados na Tab. 5.1. Nessa tabela estão também colocados alguns outros valores calculados de investigações anteriores empregando outras metodologias de cálculos assim como alguns resultados experimentais disponíveis do íon cobre(II) hidratado. Experimentalmente, os comprimentos de ligação Cu-O equatoriais dos complexos de Cu(II) hidratados são bem estabelecidos e seus valores variam



Tabela 5.1: Comprimentos de ligação Cu-O (em Å) do complexo hidratado de cobre(II).

Método	$R_{eq}$ (Cu-O)	$R_{ax}$ (Cu-O)	Método	$R_{eq}$ (Cu-O)	$R_{ax}$ (Cu-O)
B3LYP( $D_{2h}$ )	1,97/2,05	2,30	MP2/MM <sup>d</sup>	2,07	2,35
B3LYP( $C_i$ )	2,00/2,00	2,26	QM/MM <sup>e</sup>	2,07	2,24
B3LYP <sup>a</sup>	2,00/2,03	2,28	QM/MM <sup>f</sup>	2,07	2,20
B3LYP <sup>b</sup>	2,02	2,29	Exp. <sup>g</sup>	1,95	2,29
HF <sup>b</sup>	2,03	2,15	Exp. <sup>h</sup>	1,95/1,98	2,36
HF/MM <sup>c</sup>	2,07	2,20	Exp. <sup>h</sup>	1,98/2,01	2,33

<sup>a</sup> Cálculos B3LYP/6-31+G(d) da ref. [154], <sup>b</sup> Cálculos B3LYP e HF da ref. [156].

<sup>c</sup> Resultados de simulações híbridas envolvendo métodos de cálculos de mecânica quântica e de modelagem molecular (QM/MM) da ref. [156]. Região quântica tratada através de cálculos HF. <sup>d</sup> Resultados de simulações QM/MM da ref. [156]. Região quântica tratada no nível de cálculo MP2. <sup>e</sup> Resultados de simulações QM/MM da ref. [157]. <sup>f</sup> Resultados de simulações QM/MM da ref. [155]. Região quântica tratada no nível de cálculo HF. <sup>g</sup> Resultados experimentais de difração de raios-X da ref. [158].

<sup>h</sup> Resultados experimentais de difração de raios-X da ref. [145].

entre 1,95 Å a 2,01 Å. Entretanto, a determinação do comprimento de ligação axial nesse complexo é bastante imprecisa e estimativas são feitas variando de 2,13 Å a 2,39 Å quando métodos diferentes de análises são utilizados, incluindo os métodos de difração de raios-X e difração de nêutrons [145, 149, 150, 152, 153, 158].

Como pode ser visto na Tab. 5.1, uma comparação direta dos resultados mostra que os comprimentos de ligações Cu-O calculados pelo método DFT/B3LYP concordam muito bem com os resultados teóricos obtidos anteriormente bem como com aqueles determinados experimentalmente por raios-X [158, 145]. As diferenças notadas experimentalmente nos três comprimentos de ligação Cu-O foram reproduzidas adequadamente pelo método DFT/B3LYP. Os comprimentos de ligação Cu-O equatoriais são mais curtos que aqueles localizados na posição axial do íon Cu(II). O comprimento de ligação Cu-O axial é, por sua vez, o parâmetro de ligação mais sensível à metodologia de cálculo utilizada. Os resultados dos parâmetros geométricos obtidos nos cálculos DFT/B3LYP para o complexo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  estão entre

as melhores previsões teóricas para esse composto. O melhor acordo com os dados experimentais disponíveis é obtido para a estrutura otimizada do  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  com grupo de ponto de simetria  $D_{2h}$ .

Na Tab. 5.2 estão novamente apresentados os comprimentos de ligação Cu-O calculados DFT/B3LYP e os resultados experimentais de vários complexos com seis moléculas de água coordenadas diretamente ao íon Cu(II), que são encontrados em sais (cristais) de Tutton, cuja a fórmula geral é  $(\text{Cátion})_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Uma geometria octaédrica distorcida é verificada experimentalmente para complexo hidratado  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , com os três comprimentos de ligações variando com o tipo cátion presente no cristal. A comparação com esses resultados experimentais em fase sólida tem como objetivo determinar a acuracidade da metodologia de cálculo empregada quando comparada com estruturas experimentais determinadas em fase sólida.

A partir dos dados apresentados na Tab. 5.2, pode ser visto que os resultados DFT/B3LYP para a estrutura  $D_{2h}$  do  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  reproduzem bem o modelo de três ligações Cu-O diferentes em cristais, enquanto na estrutura  $C_i$ , os comprimentos de ligações Cu-O equatoriais são praticamente coincidentes. O melhor acordo entre os comprimentos de ligação Cu-O calculados e experimentais é, portanto, observado para a estrutura  $D_{2h}$  do  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Esse resultado contraria, a princípio, os resultados experimentais, que identificam uma estrutura molecular  $C_i$  para o complexo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [145, 158]. A presença de interações de hidrogênio entre os grupos sulfatos e as moléculas de água do  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  nos cristais é provavelmente responsável pela inadequacidade da previsão teórica para a estrutura  $C_i$ , uma vez que as ligações de hidrogênios presentes no ambiente cristalino devem significativamente influenciar o modo de coordenação dos ligantes ao íon metálico.

Entre os sais de Tutton, o melhor acordo é observado com os comprimentos de ligações calculados para a estrutura  $D_{2h}$  e os valores experimentais determinados no sal de amônio. Para os demais sais de Tutton, que devem, a princípio apresentar um mais forte efeito do ambiente cristalino (interações de hidrogênio), um pior acordo é observado. Uma maneira de contornar esse problema seria incluir explicitamente a segunda camada de solvatação de modo a melhor descrever o ambiente de coordenação existente em cada cristal. Este modelo não foi entretanto empregado nesse estudo. Baseados nos resultados obtidos, a estrutura  $D_{2h}$  representa melhor o mo-

Tabela 5.2: Comprimentos de ligação Cu-O (em Å) experimentais e calculados DFT/B3LYP do complexo hidratado de cobre(II),  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Composto	$R_{eq}(\text{Cu-O}_x)$	$R'_{eq}(\text{Cu-O}_y)$	$R_{ax}(\text{Cu-O}_z)$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [C_i]$	1,998	2,001	2,255
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [D_{2h}]$	1,968	2,047	2,296
$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$	1,966	2,073	2,230
$\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$	1,943	2,069	2,278
$\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$	1,957	2,031	2,307
$\text{Tl}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$	1,957	2,017	2,317
$\text{K}_2\text{Cu}(\text{ZrF}_6)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^a$	1,967	2,024	2,327

<sup>a</sup> Resultados experimentais de difração de raios-X da ref. [159].

delo de complexo de cobre(II) hidratado por seis moléculas de água. Contudo, o espectro eletrônico na região do visível será obtido para as duas estruturas  $C_i$  e  $D_{2h}$  do complexo hidratado  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  de modo a permitir uma melhor comparação com os dados experimentais disponíveis. Além disso, o uso de diferentes geometrias permite estimar a influência de pequenas alterações geométricas nos espectros eletrônicos calculados.

### Complexos de cobre(II) hidratados $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$

Os comprimentos de ligação Cu-O das estruturas otimizadas do complexo pentahidratado do íon cobre(II) são mostrados na Tab. 5.3. As estruturas otimizadas I, II e III permaneceram com uma conformação do tipo de uma pirâmide de base quadrada, com os comprimentos de ligações equatoriais,  $R_{eq}(\text{Cu-O}_x)$  e  $R'_{eq}(\text{Cu-O}_y)$ , otimizados para ser praticamente iguais. Nos modelos IV e V, as comprimentos de ligações axiais,  $R_{ax}(\text{Cu-O}_z)$  tornaram praticamente do mesmo tamanho dos comprimentos de ligações  $R_{eq}(\text{Cu-O}_x)$ , com seus valores calculados sendo maiores do que aqueles obtidos para a distância de ligação  $R'_{eq}(\text{Cu-O}_y)$ . Nesse caso, uma estrutura do tipo bipirâmide trigonal comprimida foi otimizada para esses complexos.

Apesar que o melhor acordo com os dados experimentais é observado para as distâncias de ligação calculadas das estruturas I e II, o comprimento de ligação  $R_{ax}(\text{Cu-O}_z)$  é subestimado pelos cálculos DFT para qualquer geometria considerada.

Tabela 5.3: Comprimentos de ligação Cu-O (em Å) DFT/B3LYP e experimental dos complexos hidratado de cobre(II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

Cu-O	Estruturas					Teóricos		Experimentais	
	I	II	III	IV	V	a	b	c	d
$R_{eq}(x)$	1,975	1,967	1,988	2,078	2,088	1,974	1,96	1,95	1,96
$R'_{eq}(y)$	1,995	2,016	1,988	1,971	1,979	2,013	2,00	1,98	...
$R_{ax}(z)$	2,162	2,169	2,161	2,052	2,006	2,170	2,13	2,35	2,36

<sup>a</sup> Resultados B3LYP/6-31+G(d) da ref. [154] <sup>b</sup> Resultados com o funcional B(38HF)P86 da ref. [152] <sup>c</sup> Resultados derivados das análises de raios-X com qualidade de ajuste de  $R_{sq} = 1.32$  da ref. [145]. <sup>d</sup> Resultados experimentais de raios-X da ref. [158].

Esse é um resultado também observado nas outras investigações teóricas realizadas anteriormente. A descrição inadequada do caráter eletrostático dessa ligação constitui o principal problema das metodologias de cálculos empregadas na otimização desses complexos.

Os resultados DFT obtidos nesse trabalho mostram que as estruturas penta-coordenadas do tipo pirâmide de base quadrada (I, II e III) são mais estáveis que as estruturas com conformação bipirâmide trigonal (IV e V). A estrutura I é uma conformação mais estável, em aproximadamente  $8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , que as estruturas penta-coordenadas IV e V, enquanto uma menor diferença de energia é verificada ( $\approx 3$  e  $4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) para as estruturas II e III. Além disso, os comprimentos de ligação Cu-O da estrutura I apresentam o melhor acordo com os dados experimentais disponíveis em solução. Dessa maneira, a estrutura I é então caracterizada como o modelo que melhor representa a estrutura penta-coordenada do íon cobre(II) hidratado e será, portanto, utilizada para o cálculo do espectro eletrônico desse complexo.

## 5.2.2 Espectro eletrônico

### Transições eletrônicas $d-d$ nos complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Poucos resultados experimentais são disponíveis para o espectro eletrônico do íon cobre(II) hidratado [159, 160]. Portanto, antes de fazer a comparação dos espectros eletrônicos das estruturas hidratadas com seis moléculas de água coordenadas

ao íon Cu(II), vamos assegurar da qualidade da metodologia de cálculo empregada para prever o espectro eletrônico de um complexo metálico. Para isso, na Tab. 5.4, as transições eletrônicas  $d - d$  calculadas para a estrutura  $D_{2h}$  e  $C_i$  do complexo

Tabela 5.4: Resultados teóricos DFT/B3LYP e experimentais<sup>a</sup> para os comprimentos de ligação Cu-O (Å) e para as energias das transições eletrônicas  $d - d$  ( $\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ ) do complexo hidratado  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Composto	Cu-O			<i>Transições eletrônicas</i>			
	x	y	z	I	II	III	IV
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6] [C_i]$	2,00	2,00	2,26	11,48	10,90	8,85	4,07
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6] [D_{2h}]$	1,97	2,05	2,30	11,71	11,18	9,77	5,68
$(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,97	2,07	2,23	12,35	11,76	$\approx 10,65$	$\approx 6,40$
$\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,94	2,07	2,28	12,27	b	10,00	7,14
$\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,96	2,03	2,31	12,35	b	10,00	7,63
$\text{Tl}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,96	2,02	2,31	12,50	b	10,20	8,00
$\text{K}_2\text{Cu}(\text{ZrF}_6)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,97	2,02	2,33	12,74	b	9,76	$\approx 7,80$

<sup>a</sup> Resultados experimentais da ref. [159]. <sup>b</sup> Transições eletrônicas não determinadas experimentalmente na ref. [159].

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  são comparadas com os resultados experimentais disponíveis dos espectros eletrônicos de cristais de Tutton. Como pode ser visto nesta tabela, quatro transições eletrônicas  $d - d$  não degeneradas foram obtidas para as duas estruturas otimizadas  $D_{2h}$  e  $C_i$  do íon  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Esse resultado é somente verificado experimentalmente para o sal de  $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Para os demais sais, apenas três transições eletrônicas foram resolvidas utilizando luz polarizada. O melhor acordo entre os resultados experimentais e teóricos é novamente observado para a estrutura otimizada  $D_{2h}$  e o complexo hidratado encontrado no sal de amônio. Esse é um resultado já esperado lembrando que a estrutura  $D_{2h}$  reproduziu melhor as distâncias interatômicas (Cu-O) determinadas para o íon hidratado encontrado nesse sal. Uma diferença média de  $700 \text{ cm}^{-1}$  é observada entre as transições eletrônicas calculadas e experimentais, com os maiores desvios observados para as transições eletrônicas III ( $\approx 850 \text{ cm}^{-1}$ ) e IV ( $\approx 700 \text{ cm}^{-1}$ ). Dois fatores poderiam ser responsáveis por esses desvios: primeiro, uma grande incerteza nas determinações experimentais des-

As transições deve ocorrer devido à presença de duas moléculas do  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  por unidade de célula do cristal, que estão posicionadas perpendicularmente entre si [159]. Isto dificulta a determinação precisa das transições eletrônicas individuais através das medidas feitas com luz polarizada. Segundo, as transições eletrônicas III e IV foram calculadas com uma precisão numérica menor do que aquela empregada para as transições I e II.

Uma comparação entre os resultados obtidos para as estruturas  $C_i$  e  $D_{2h}$  do  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  mostra que as transições eletrônicas calculadas são bastante sensíveis às pequenas variações geométricas na estrutura do íon hidratado. Esse resultado reafirma a necessidade de uma boa reprodução da geometria para obter transições eletrônicas acuradas. A partir dos resultados experimentais (Tab. 5.4), é verificado que o ambiente cristalino no qual o íon  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  está inserido tem um efeito marcante sobre as transições eletrônicas  $d - d$ , afetando, principalmente, a transição eletrônica de menor energia. Um deslocamento dessas transições eletrônicas para maiores energias do espectro é observado experimentalmente em resposta à variação do ambiente cristalino nos vários sais de Tutton. Esse fato fornece suporte para a boa qualidade dos resultados teóricos obtidos para as transições eletrônicas  $d - d$ , que apresentam todos seus valores deslocados para menores energias quando comparados aos resultados experimentais em cristais. Isto é uma consequência do modelo geométrico empregado nas previsões teóricas do complexo hidratado com seis moléculas de água coordenadas ao íon metálico que não considera as interações de hidrogênio entre as moléculas de água do  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  e os contra-íons presentes no cristal. Baseado nos resultados e análises discutidas, pode-se concluir que a metodologia de cálculo empregada nesse trabalho é capaz de prever satisfatoriamente o espectro eletrônico do complexo metálico de cobre(II)  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

### Transições eletrônicas $d - d$ nos complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$

As transições eletrônicas  $d - d$  calculadas DFT/B3LYP com suas respectivas forças do oscilador para os complexos  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (estrutura I) e  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (estrutura  $D_{2h}$ ) de cobre(II) estão mostrados na Tab. 5.5. Como pode ser visto, a presença de uma ou duas moléculas de água na posição axial do íon  $\text{Cu}^{2+}$  modifica substancialmente as posições de cada transição eletrônica  $d - d$ . A transição eletrônica IV da estrutura penta-coordenada, quando comparada à estrutura hexa-coordenada, é

deslocada de  $970\text{ cm}^{-1}$  para maiores energias do espectro eletrônico, enquanto as transições I, II e III sofrem, respectivamente, um deslocamento de  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $250\text{ cm}^{-1}$  e  $970\text{ cm}^{-1}$  para regiões do visível de mais baixa energia. Esse é um resultado da estabilização diferente dos orbitais  $d$  quando submetidos a presença de um campo ligante axial modelado por uma ou duas moléculas de água coordenadas ao íon metálico (veja discussão na próxima seção).

De modo geral, a banda eletrônica que integra as quatro transições eletrônicas do íon  $\text{Cu}^{2+}$  hidratado com cinco e seis moléculas de água apresentam seus máximos de absorção localizados praticamente na mesma região de energia. Experimentalmente, o espectro visível do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa mostra uma banda alargada centrada em aproximadamente  $11500\text{ cm}^{-1}$  [160]. Como uma resolução experimental adequada não é possível para discriminar as quatro transições eletrônicas  $d-d$  em solução, os resultados teóricos obtidos para as transições eletrônicas  $d$  das estruturas penta e hexa-hidratada são compatíveis e mostram, portanto, um bom acordo com o espectro experimental do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em solução. Esse resultado foi também obtido por Pasquarelo e colaboradores [149], que utilizaram as densidades eletrônicas dos orbitais  $d$  dos complexos penta e hexa-hidratado de  $\text{Cu}^{2+}$  para simular os espectros eletrônicos desses complexos. Nessas simulações, foi mostrado que as energias das transições eletrônicas  $d-d$  não são significativamente afetadas por um ambiente de hidratação penta ou hexa-coordenado ao íon  $\text{Cu}^{2+}$ . As posições das transições eletrônicas  $d-d$  não dariam, portanto, informações suficientes para ser usadas na distinção do ambiente de coordenação penta ou hexa-hidratado do íon cobre(II).

Contudo, o argumento de Pasquarelo e colaboradores [149] que os espectros eletrônicos dos complexos penta e hexa-hidratado do  $\text{Cu}^{2+}$  são essencialmente indistinguíveis não é de todo correto se as diferenças nas intensidades das transições eletrônicas para as estruturas penta e hexa-coordenadas são consideradas. De acordo com os resultados DFT da Tab. 5.5, as forças de oscilador das transições eletrônicas II e III do complexo penta-hidratado são significativamente maiores que as intensidades correspondentes das transições I e IV. Para a estrutura hexa-coordenada  $D_{2h}$ , entretanto, as intensidades (força de oscilador) das quatro transições eletrônicas foram todas calculadas com valores iguais a zero, devido às regras de seleção de dipolo elétrico para simetria molecular  $D_{2h}$  que indicam que todas transições eletrônicas  $d-d$  são proibidas.

Tabela 5.5: Transições eletrônicas  $d-d$  (em  $\text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ ) com as respectivas forças de oscilador (em  $\text{cm}^3 \times 10^{-5}$ ) dos complexos hidratados  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  e  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 

Estruturas	Transições eletrônicas/ força do oscilador			
	I	II	III	IV
<i>Complexo penta-hidratado de cobre(II)</i>				
I	12,01 (0,73)	10,94 (14,8)	9,19 (7,77)	6,65 (0,69)
<i>Complexo hexa-hidratado de cobre(II)</i>				
$D_{2h}$	11,71 (0,0)	11,18 (0,0)	9,77 (0,0)	5,68 (0,0)

Portanto, de acordo com a teoria de grupo e os resultados obtidos de força de oscilador mostram que uma diferença considerável de intensidade deve ser observada para os espectros de absorção eletrônica das estruturas penta e hexa-coordenada do íon cobre(II) hidratado. Esse resultado é confirmado pelos espectros eletrônicos experimentais do íon cobre(II) hidratado em solução aquosa e em cristal que foram simultaneamente determinados por Holmes e colaboradores em 1956 [160]. Os dois espectros eletrônicos são mostrados em uma mesma escala. As duas bandas eletrônicas nesses espectros apresentam praticamente uma mesma largura e seus máximos de absorção estão centrados em aproximadamente  $11500 \text{ cm}^{-1}$ . As intensidades relativas das duas bandas eletrônicas nesses espectros são bem distintas. Notadamente, a intensidade da banda absorção eletrônica do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em solução é três vezes maior do que aquela medida no espectro eletrônico do cristal.

Uma explicação para as diferenças observadas nas intensidades dos dois espectros pode ser formulada da seguinte maneira: as transições eletrônicas  $d-d$  no centro metálico isolado são proibidas por regra de seleção do dipolo elétrico. Contudo, em um ambiente molecular, essas transições eletrônicas podem se tornar permitidas se alguma perturbação causada pelos ligantes é capaz de quebrar a simetria esférica do sistema atômico. No íon hexa-hidratado, o ambiente molecular em torno do centro metálico é, a princípio, modelado por uma conformação octaédrica, contendo um centro de simetria molecular. As funções de onda dos estados eletrônicos envolvendo elétrons em orbital  $d$ , nesse caso, são todos pares (g) com relação à operação de inversão do centro de simetria. Logo, para que uma transição eletrônica  $d-d$  ocorra



o centro de simetria do sistema deve ser removido por alguma perturbação.

O acoplamento vibrônico, isto é a interação de um ou mais estados eletrônicos de uma molécula com os movimentos dos núcleos atômicos, pode ser o mecanismo responsável pela perturbação que torna possível as transições  $d-d$  no  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Experimentalmente, uma confirmação para esse mecanismo foi obtida nos espectros eletrônicos de vários sais de Tutton. Esses espectros foram determinados sob condições variadas de temperatura. Como resultado, as intensidades máximas das bandas de absorção foram sistematicamente reduzidas com a diminuição da temperatura, mostrando, dessa maneira, que o mecanismo vibrônico é de fato responsável pelas intensidades observadas no espectro desses complexos.

Por outro lado, no caso do complexo penta-hidratado do íon  $\text{Cu}^{2+}$ , as estruturas distorcidas  $C_{2v}$  determinadas experimentalmente [154, 145, 158] assim como aquelas otimizadas nos cálculos DFT não apresentam um centro de simetria molecular. Portanto, por argumentos de simetria, as transições eletrônicas  $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  e  $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  são permitidas pelas regras de seleção do dipolo elétrico. Nesse caso, uma perturbação geométrica de caráter permanente deve então dar origem a uma maior intensidade observada para a banda de absorção eletrônica do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em solução. Nesse caso, uma variação de temperatura na solução aquosa do íon  $\text{Cu}(\text{II})$  não deve promover modificações significativas na intensidade no seu espectro eletrônico, confirmando, dessa maneira a não ocorrência do mecanismo vibrônico como sendo responsável pela intensidade observada no espectro. Esse fato pode, portanto, ser usado para identificar a estrutura do complexo iônico de cobre(II) e, conseqüentemente, distinguir o seu ambiente de coordenação em solução aquosa.

### Atribuição e interpretação do espectro

- Complexo de cobre(II) hidratado  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

O estado fundamental  $A_g$  (para o grupo  $D_{2h}$ ) do íon  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  é bem estabelecido experimentalmente. O elétron desemparelhado encontra-se localizado sobre orbital molecular SOMO com caráter  $d_{x^2-y^2}$ . Esse resultado é adequadamente reproduzido nos cálculos DFT para as estruturas otimizadas  $D_{2h}$  e  $C_i$  do  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Na Fig. 5.3 são mostrados os orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas  $d-d$  da estrutura  $D_{2h}$  do  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Como pode ser visto, o orbital molecular

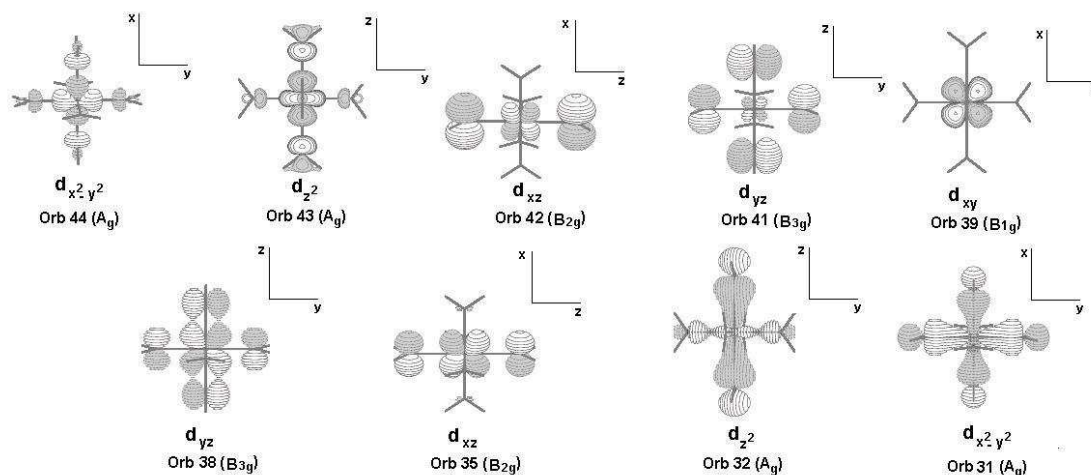


Figura 5.3: Orbitais moleculares DFT/B3LYP do complexo hexa-hidratado do íon  $\text{Cu}^{2+}$ .

SOMO (orbital 44), apresenta um caráter anti-ligante entre o orbital  $d_{x^2-y^2}$  do átomo de cobre e os orbitais  $\sigma$  das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_{eq}$  coordenadas ao centro metálico.

Os resultados DFT obtidos neste trabalho, fornecem o seguinte ordenamento para os orbitais  $d$  do  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ :  $d_{xy} < d_{yz} < d_{xz} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$ . Esse resultado é baseado na simetria dos estados excitados obtidos para as transições eletrônicas  $d-d$ , e também na análise dos orbitais moleculares dos complexos hexa-hidratados (Fig. 5.3). Através de uma análise dos orbitais moleculares DFT mostrados na Fig. 5.3, uma interpretação para o espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  pode ser formulada. A estabilização energética dos orbitais moleculares formados a partir da combinação linear dos orbitais  $d$  do átomo de cobre com os orbitais das moléculas de água deve ser ligeiramente diferenciada daquela prevista pelas teorias do campo ligante e do campo cristalino, que assumem que as distâncias de ligação Cu-O equatoriais como sendo todas iguais [29]. A Fig. 5.4 mostra de forma esquemática como deve acontecer a formação dos orbitais moleculares (Fig. 5.3) no  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Os cinco orbitais atômicos degenerados  $d$  do cobre devem combinar linearmente com os orbitais moleculares  $\sigma$  ligante ( $3A_1$ ) ou  $\pi$  anti-ligante, ou seja, orbital molecular perpendicular ao plano molecular ( $1B_1$ ) das moléculas de água de forma a produzir os orbitais moleculares do complexo de cobre hexa-hidratado. Os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ , que estão direcionados ao longo dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , devem combinar os orbitais

moleculares ( $3A_1$ ) das moléculas de águas de modo a formar quatro novos orbitais moleculares. Como os comprimentos de ligação Cu-O equatoriais são menores

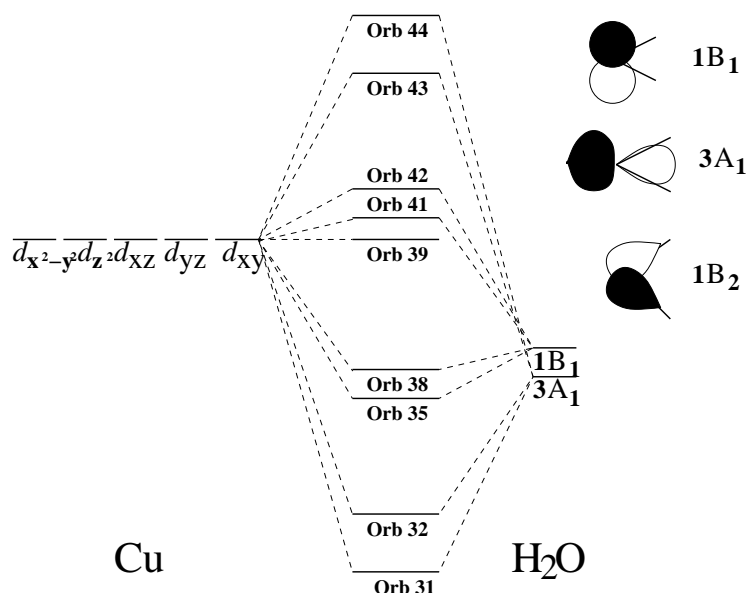


Figura 5.4: Formação dos orbitais moleculares DFT/B3LYP do complexo hexa-hidratado do íon  $\text{Cu}^{2+}$ .

que os comprimentos de ligação axiais correspondentes, o orbital  $d_{x^2-y^2}$  (orbital 31 da Fig. 5.4) deve ser mais estabilizado em energia que o orbital  $d_{z^2}$  (orbital 32 da Fig. 5.4). Consequentemente, o orbital anti-ligante  $d_{x^2-y^2}$  (orbital 44 da Fig. 5.4) será o orbital molecular de maior energia, onde o elétron desemparelhado se encontra. A presença de apenas um elétron no orbital  $d_{x^2-y^2}$  ocasiona uma menor repulsão eletrostática a um maior número de ligantes coordenados na posição equatorial do sistema.

Quando comparados aos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ , os orbitais  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  devem combinar com os orbitais moleculares  $\pi$  anti-ligante das moléculas de água formando orbitais moleculares menos estáveis em energia. Os novos orbitais moleculares  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  não devem ser degenerados em energia, em razão da interação orbital diferenciada desses orbitais com os orbitais  $1B_1$  das moléculas de água. Esse fato é responsável pelas diferenças observadas nos comprimentos de ligação Cu- $O_x$  e Cu- $O_y$ . Finalmente, como pode ser visto na Fig. 5.4, dos três orbitais das moléculas de água que combinam com os orbitais  $d$  do metal com uma boa superposição orbital,

nenhum deles estaria posicionado adequadamente para interagir com o orbital  $d_{xy}$  do cobre. Logo, o orbital atômico  $d_{xy}$  não deve combinar com nenhum dos orbitais das moléculas de água, e dessa maneira, um caráter não-ligante é verificado para esse orbital (Fig. 5.3). Esse resultado justifica a atribuição da transição  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  como sendo a transição eletrônica de maior energia. Um resultado experimental que fornece evidências para essa atribuição é o parâmetro  $10Dq$ , que é definido de acordo com a teoria do campo ligante como sendo o valor de energia da transição eletrônica entre os orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$  [29]. Experimentalmente, o valor de  $10Dq$  para o íon Cu(II) em solução aquosa foi determinado como sendo aproximadamente  $12000 \text{ cm}^{-1}$  [161]. O resultado DFT/B3LYP de  $11700 \text{ cm}^{-1}$  concorda muito bem com esse valor experimental.

O ordenamento energético experimental dos orbitais  $d$  no  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  foi fornecido por Hitchman e Waite [159] como sendo  $d_{yz} < d_{xz} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$ . A principal diferença com os nossos resultados está na estabilidade do orbital  $d_{xy}$ . Como mencionado anteriormente, poucas informações experimentais podem ser usadas para atribuir o espectro eletrônico, o que torna essa tarefa empírica e consequentemente sujeita a erros.

#### - Complexo penta-hidratado de cobre(II)

Na Fig. 5.5, estão mostrados os orbitais moleculares da estrutura I do complexo penta-coordenado do íon cobre(II). Em contraste com os complexos hexa-hidratados, as distorções observadas nos complexos penta-hidratados do íon cobre(II) não têm origem no efeito Jahn-Teller. Isto porque as geometrias esperadas para compostos  $\text{ML}_5$  devem ter uma conformação do tipo de uma bipirâmide trigonal ou de uma pirâmide de base quadrada. As distribuições dos níveis de energia dos orbitais  $d$  para um campo ligante de simetria  $D_{3h}$  e  $C_{4v}$  estão mostradas no diagrama da Fig. 5.6. Como pode ser visto, o orbital molecular de maior energia nas estruturas  $D_{3h}$  e  $C_{4v}$  corresponde a um estado não degenerado em energia, logo nenhuma distorção deve acontecer nesse sistema devido ao efeito Jahn-Teller. Contudo, uma análise utilizando a teoria de grupo mostra que um caminho do arranjo conformacional entre as geometrias alternativas  $D_{3h}$  e  $C_{4v}$  existe e é descrito em termos de um efeito Jahn-Teller de segunda ordem, ou como é mais frequentemente denominado pseudo efeito Jahn-Teller [162]. Os modos vibracionais, que induzem as

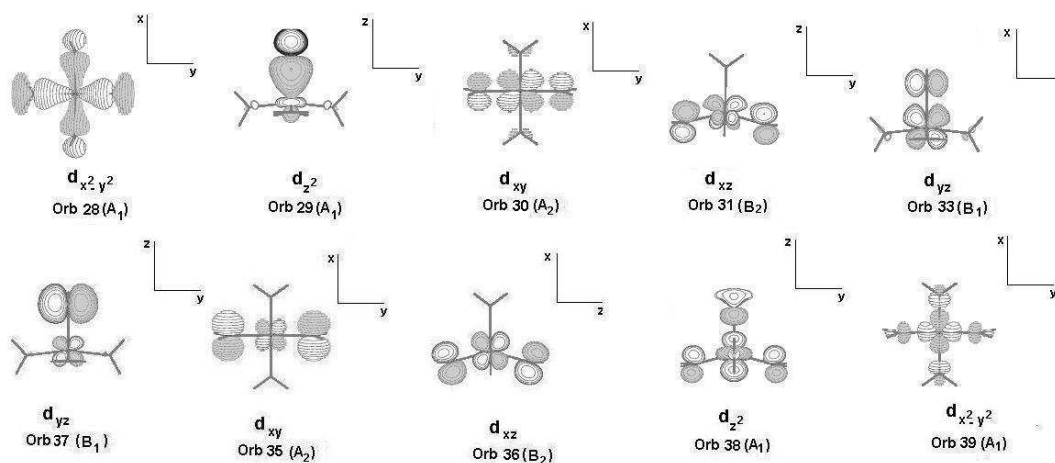


Figura 5.5: Orbitais moleculares DFT/B3LYP da estrutura I do complexo penta-hidratado do íon  $\text{Cu}^{2+}$ .

transições da estrutura  $C_{4v}$  para a estrutura  $D_{2h}$  e vice-versa, apresentam simetrias  $B_1$  e  $A_1'$ , respectivamente. Esses modos vibracionais levam uma geometria distorcida intermediária com simetria  $C_{2v}$ , na qual uma interação de configuração é induzida entre o estado fundamental  $A_1$  e  $B_1$  com um nível excitado próximo em energia de mesma simetria. Essa interação estabiliza o estado fundamental do sistema que sofreu a distorção. Em complexos penta-coordenados de  $\text{Cu(II)}$  em solução, esse efeito manifesta através de rápidas conversões, conhecidas como rotações de Berry, entre as configurações bipirâmide trigonal e pirâmide de base quadrada. Esse fenômeno foi observado nas estruturas do íon hidratado durante as simulações de dinâmica molecular realizadas por Pasquarelo e colaboradores [149].

O seguinte ordenamento dos orbitais  $d$  do  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $d_{yz}(B_1) < d_{xy}(A_2) < d_{xz}(B_2) < d_{z^2}(A_1) < d_{x^2-y^2}(A_1)$ , foi obtido nos cálculos DFT de acordo com as energias dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas  $d-d$  do complexo penta-hidratado. Esta ordem de energia dos orbitais  $d$  difere daquela determinada para o complexo hexa-hidratado de cobre,  $d_{xy} < d_{yz} < d_{xz} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$  (Fig. 5.3). A principal diferença na formação dos orbitais moleculares dos complexos penta e hexa-hidratados está na estabilidade do orbital  $d_{xy}$ . Diferente do caso hexa-hidratado, o orbital  $d_{xy}$  apresenta uma combinação linear com os orbitais  $p\pi$  anti-ligante das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}(y)$  no complexo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , de modo a formar dois novos orbitais moleculares. O orbital anti-ligante envolvendo essa combinação

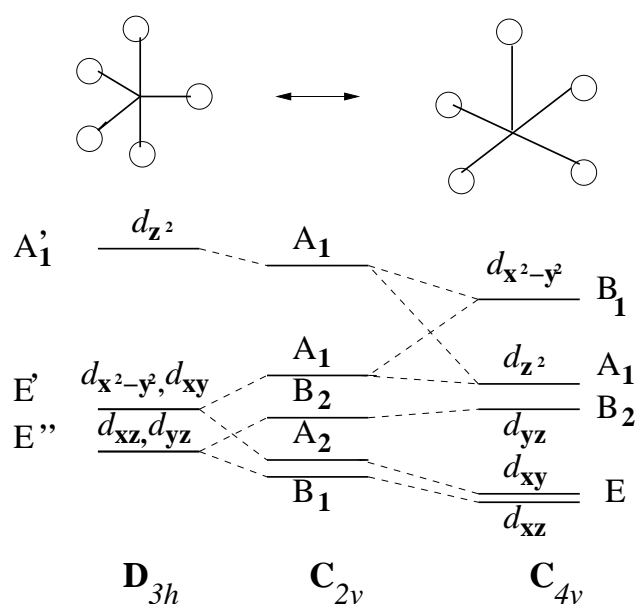


Figura 5.6: Diagrama dos níveis de energia do  $\text{Cu}^{2+}$  em um campo ligante  $D_{3h}$ ,  $C_{4v}$  e uma simetria intermediária  $C_{2v}$  [162].

será mais desestabilizado em energia que o orbital molecular originado da interação entre o orbital  $d_{yz}(\text{Cu})$  e os orbitais anti-ligantes  $p\pi$  da molécula de  $\text{H}_2\text{O}(z)$  (veja Fig. 5.3).

Finalmente, a diferença de energia entre os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  será menor no complexo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  que no complexo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . Ou seja, uma maior energia de excitação eletrônica para a transição  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  é esperada para o complexo penta-coordenado (veja transição IV na tab. 5.5). Esse resultado é uma consequência do número de moléculas de água coordenadas na posição axial do íon metálico. Duas moléculas de água interagem mais eficientemente com o orbital  $d_{z^2}$  do íon cobre(II). Conseqüentemente, uma maior estabilização do orbital molecular ligante com composição  $d_{z^2}$  deve então acontecer, com uma proporcional desestabilização do seu orbital anti-ligante ( veja Fig. 5.3). Isto irá ocasionar uma maior aproximação entre os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  no complexo hexa-hidratado.

## 5.3 Conclusões

Cálculos quânticos baseados na teoria do funcional de densidade DFT/B3LYP foram realizados para investigar os espectros eletrônicos de complexos penta e hexa-hidratados do íon cobre(II). Esta investigação teve como objetivo verificar se a espectroscopia de absorção na região do visível é capaz de distinguir o ambiente de coordenação do íon metálico quando sua primeira esfera de solvatação for formada por cinco ou seis moléculas de água.

Os resultados DFT/B3LYP mostram que quatro transições eletrônicas  $d-d$  não degeneradas são igualmente esperadas para os complexos penta e hexa-hidratados do íon  $\text{Cu}^{2+}$ . As energias das transições eletrônicas  $d-d$  devem diferir pouco entre si, quando o ambiente de coordenação do íon Cu(II) apresentar cinco ou seis moléculas de água. Contudo, um ordenamento diferenciado dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas  $d-d$  foi obtido para  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  ( $d_{yz} < d_{xy} < d_{xz} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$ ) e para  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ( $d_{xy} < d_{yz} < d_{xz} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$ ). Mais interessante é que com base nos resultados obtidos, a intensidade do espectro eletrônico do íon  $\text{Cu}^{2+}$  coordenado a cinco moléculas de água deve ser significativamente maior que aquela esperada para o espectro eletrônico do complexo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Essa diferença de intensidade tem origem na perturbação que faz com que as transições eletrônicas  $d-d$  sejam permitidas no ambiente molecular do complexo hidratado. No complexo hexa-hidratado, o acoplamento vibrônico é o mecanismo responsável pela intensidade observada nas transições eletrônicas  $d-d$  desse complexo, enquanto uma perturbação de caráter permanente (geometria sem centro de simetria) deve dar origem à maior intensidade observada no espectro eletrônico do complexo penta-hidratado.

Baseado nos resultados obtidos nesse trabalho pode-se concluir que o espectro de absorção na região do visível e infra-vermelho próximo pode ser usado como uma ferramenta útil para identificar o ambiente de hidratação do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa. Os resultados DFT obtidos para uma coordenação penta-hidratada do íon  $\text{Cu}^{2+}$  reproduzem melhor o espectro eletrônico experimental em solução aquosa. Estes resultados podem, portanto, contribuir para acabar com as divergências existentes sobre a coordenação do íon Cu(II) hidratado em solução.

## Capítulo 6

# Efeito do solvente no espectro eletrônico do bis(acetilacetonato)cobre(II).

A grande maioria dos processos químicos ocorre em solução, onde as interações com o solvente influenciam significativamente o comportamento químico das moléculas e as suas reações. Um fato experimental bastante explorado é a alteração que ocorre no espectro de absorção ou emissão eletrônica de uma substância em fase gasosa, quando essa é colocada em solução. Em alguns casos a mudança é marcante, mas em outros a forma geral do espectro é praticamente mantida inalterada, sendo o principal efeito observado um ligeiro deslocamento do pico máximo da banda de absorção para diferentes valores de comprimentos de onda. Esse fenômeno é conhecido como solvatocromismo e se refere aos deslocamentos das frequências das linhas de excitação eletrônica de uma molécula provocados pela presença do solvente.

O efeito do solvente tem motivado interesse de experimentalistas e teóricos no decorrer dos anos [163, 164, 165]. Em particular, o efeito do solvente no espectro eletrônico de moléculas de interesse biológico [163]. Nesse sentido, os complexos metálicos de cobre(II) são bastante atraentes, devido ao fato de que o íon Cu(II) está presente em sistemas biológicos diversos [26]. O complexo bis(acetilacetonato)cobre(II), [Cu(acac)<sub>2</sub>], é um caso representativo onde o efeito do solvente apresenta um papel importante sobre o espectro eletrônico na região do visível e infra-vermelho próximo. Vários resultados experimentais mostram um acentuado efeito solvatocrômico nas transições eletrônicas  $d-d$  do [Cu(acac)<sub>2</sub>] [29, 116, 124]. A interpretação do efeito do solvente, nesses trabalhos, é baseada, em particular, na maneira como os espectros eletrônicos são influenciados pelo campo eletrostático introduzido pelas moléculas



## Efeito do solvente no espectro eletrônico do bis(acetilacetato)cobre(II).

---

dos solventes diretamente coordenadas ao complexo [116, 124]. As teorias do campo cristalino e do campo ligante são usadas para atribuir e interpretar o efeito do solvente nesses complexos [29].

As atribuições e interpretações experimentais dos espectros eletrônicos do complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em diferentes solventes são bastante divergentes entre si [29, 116, 124]. Em um estudo realizado por Belford e colaboradores [124] e que está também detalhadamente descrito na referência [29], o espectro eletrônico do acetilacetato de cobre(II) foi medido em várias soluções com basicidades diferentes. As deconvoluções dos espectros foram feitas utilizando um conjunto de três gaussianas para descrever as transições eletrônicas  $d - d$ , cujas intensidades mostraram uma dependência com relação à basicidade do solvente. Nessa interpretação, foi assumido que duas moléculas do solvente interagem com o metal nas posições axiais, formando um composto hexa-coordenado com distorção tetragonal. Por outro lado, uma investigação realizada por Ortolano e Funck [116], mostra que o espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em uma solução básica de piridina deve ser atribuído à coordenação de apenas uma molécula do solvente na posição axial do complexo metálico. Uma análise utilizando uma deconvolução com quatro gaussianas foi alternativamente proposta para representar as transições eletrônicas  $d - d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Esses resultados demonstram, portanto, que a interpretação do efeito do solvente no espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é uma questão ainda não elucidada.

Motivados pelas divergências experimentais existentes do efeito do solvente no espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , um estudo computacional foi realizado neste trabalho para tentar fornecer informações sobre esse problema. Apesar de um progresso ter sido conseguido em investigações teóricas das interações soluto-solvente em sistemas orgânicos [117, 118], o estudo teórico do efeito do solvente em complexos metálicos permanece pouco explorado [165]. Em particular, nenhum trabalho teórico é encontrado até o presente momento na literatura tratando do efeito do solvente sobre o espectro eletrônico de complexos acetatos de cobre(II). Portanto, com o objetivo de investigar e obter informações estruturais e eletrônicas do efeito do solvente nas transições eletrônicas  $d - d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , o espectro eletrônico visível desse complexo em solução de piridina foi obtido através da metodologia de cálculo baseada na teoria de resposta do funcional de densidade. Para isto, o modelo teórico da supermolécula foi utilizado para descrever os efeitos eletrônicos e estruturais do

solvente na primeira camada de solvatação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em solução de piridina.

## 6.1 Detalhes computacionais

Dois sistemas de supermoléculas distintos foram construídos para modelar o efeito do solvente na primeira camada de solvatação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  de piridina. Nestes modelos, uma e duas moléculas de piridina foram explicitamente adicionadas na posição axial do complexo metálico. A idéia do modelo teórico da supermolécula parte do princípio que a contribuição mais significativa do solvente é aquela descrita pelas moléculas mais próximas ao soluto. Especificamente, para os complexos metálicos de cobre, aquelas moléculas de solvente que estão diretamente coordenadas na posição axial do metal.

No primeiro modelo da supermolécula, a solvatação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  foi descrita como sendo modelada por uma primeira camada de solvatação com apenas (Fig. 6.1) uma molécula de piridina coordenada ao complexo metálico. Duas estruturas geo-

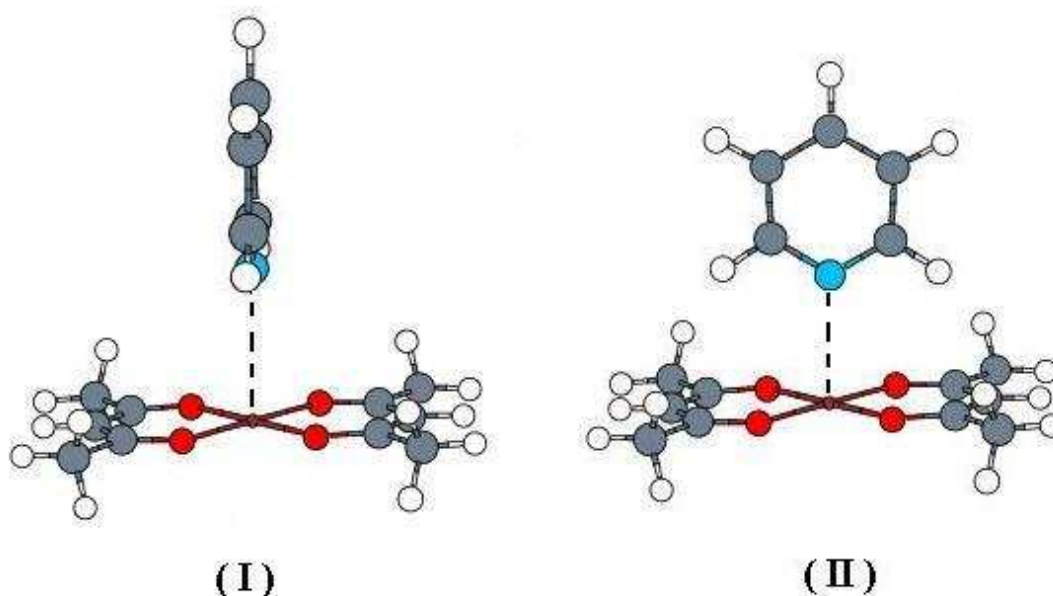


Figura 6.1: Estruturas do complexo piridino-acetilacetato de cobre(II).

métricas diferentes mas pertencente ao mesmo grupo de ponto de simetria ( $C_{2v}$ ) foram construídas para descrever o ambiente de solvatação em torno do complexo metálico. A diferença entre essas duas estruturas corresponde a uma rotação de noventa graus da molécula de piridina coordenada na posição axial do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ .

No segundo modelo de hidratação, duas moléculas de piridina coordenadas diretamente ao  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  foi considerado. Para isto, nós construímos dois complexos hexa-coordenados pertencentes aos grupos de ponto de simetria  $D_{2h}$  e  $C_{2h}$  [45, 46, 47] (Fig. 6.2). A primeira estrutura corresponde a uma configuração octaédrica distorcida, enquanto na estrutura  $C_{2h}$ , o  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  apresenta uma conformação ligeiramente distorcida do tipo de uma cadeira.

Devido à presença de um elétron desemparelhado na estrutura eletrônica do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , o método restrito de camada aberta da teoria do funcional de densidade RO-DFT foi utilizado em todos os cálculos juntamente com o funcional híbrido B3LYP. Um conjunto padrão de funções de bases atômicas de qualidade duplo- $\zeta$  6-

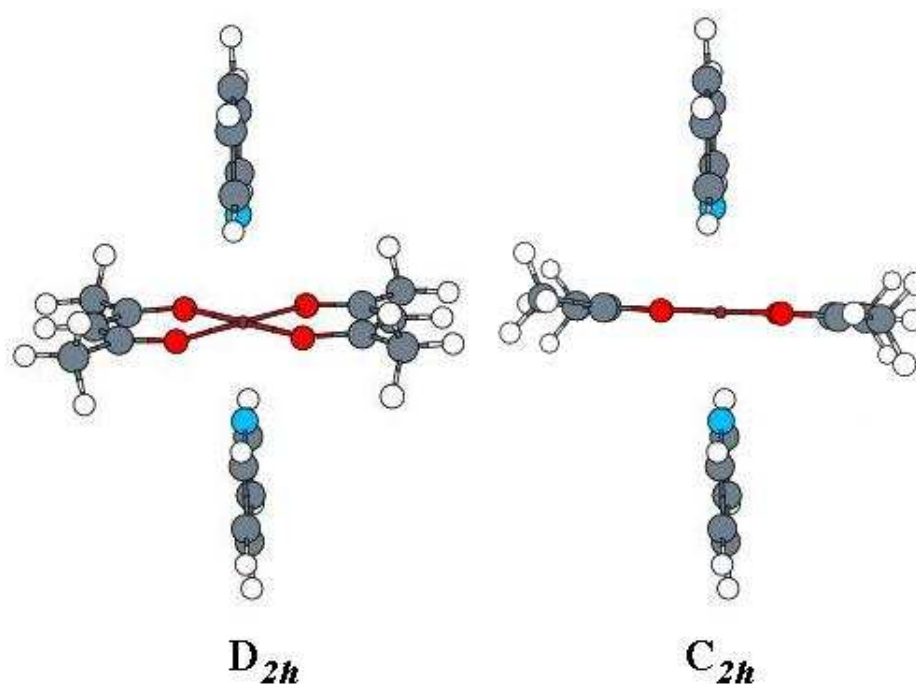


Figura 6.2: Estruturas do complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})_2]$  em piridina.

31G(d) [137] foi empregado para o átomo de cobre enquanto um conjunto de base do tipo triplo- $\zeta$  6-311G\*\* [138] foi usado para os átomos de carbono, oxigênio, ni-

trogênio e hidrogênio. Após cada processo de otimização, cálculos das frequências vibracionais harmônicas foram realizados para identificar a estrutura do complexo otimizado. Os cálculos de otimizações de geometria e frequências vibracionais foram realizados empregando o pacote de programas GAMESS-US [83], enquanto os espectros eletrônicos foram obtidos usando o formalismo da teoria de resposta implementado no programa DALTON 2.0 [139].

## 6.2 Resultados e discussões

### 6.2.1 Geometria do $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ solvatados

As estruturas solvatadas otimizadas  $C_{2h}$  e  $D_{2h}$  do complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})_2]$  convergiram para conformações moleculares bastante similares em energia. Considerando o complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$  (Fig. 6.1), a estrutura I convergiu para a conformação de menor energia em aproximadamente  $10 \text{ kcal.mol}^{-1}$  quando comparada com a energia obtida para estrutura II otimizada. Dos quatro complexos otimizados, apenas as estruturas I e  $D_{2h}$  (veja Fig. (6.3)) dos complexos solvatados do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  foram identificadas como sendo estruturas estáveis, e somente frequências reais foram observadas para essas estruturas. Dessa maneira, apenas as estruturas I e  $D_{2h}$  foram consideradas na investigação do efeito do solvente no espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ .

Os principais parâmetros geométricos, comprimentos e ângulos de ligação, das estruturas otimizadas dos complexos  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  solvatados são mostrados na Tab. 6.1. Nesta tabela são mostrados os parâmetros geométricos otimizados, que foram previamente apresentados e discutidos no Capítulo 4 (veja Tab. 4.1), do complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  não solvatado. Nenhum resultado experimental ou teórico é encontrado na literatura sobre a estrutura solvatada do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em piridina. Devido a esse fato, os parâmetros geométricos dos complexos solvatados são comparados com os resultados teóricos para o  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Esse procedimento teve como objetivo avaliar as modificações estruturais quando diferentes modelos de solvatação em piridina são considerados.

Como pode ser visto na Tab. 6.1, as estruturas dos ligantes nos dois modelos de complexos solvatados não têm seus parâmetros geométricos modificados pela pre-

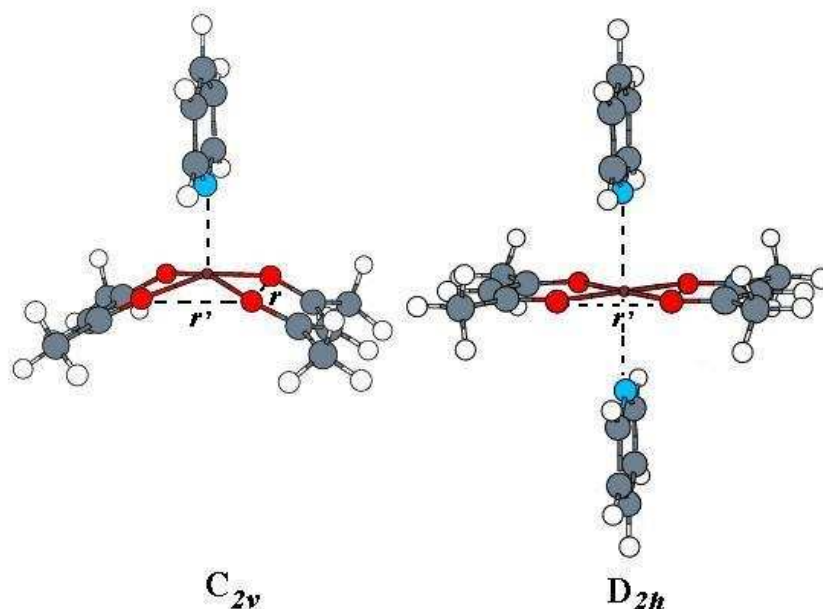


Figura 6.3: Estruturas otimizadas DFT/B3LYP dos complexos  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  solvatados em piridina.

sença do solvente. Os comprimentos de ligações C-O, C-C e os ângulos de ligações  $\angle \text{O-C-C}$  correspondentes permanecem praticamente inalterados quando uma ou duas moléculas de piridina estão coordenadas na posição axial do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Por outro lado, o ambiente geométrico em torno do metal mostra ser pronunciadamente sensível à coordenação das moléculas do solvente. Um aumento de 0,05 Å e 0,08 Å são observados nos comprimentos de ligação Cu-O quando uma e duas moléculas piridinas, representam, respectivamente, o modelo teórico do complexo solvatado. O efeito do campo ligante axial do solvente é responsável pelas modificações observadas nos comprimentos de ligação Cu-O. Uma diminuição do caráter covalente das ligações Cu-O é esperado quando o solvente se coordena na posição axial do complexo metálico. Esse é um resultado previsto pelos argumentos das teorias do campo ligante e do campo cristalino, quando um complexo tetragonalmente distorcido (quadrático plano) é submetido à coordenação de ligantes em sua posição axial [29].

Considerando os ângulos de ligação envolvendo o centro metálico, o ângulo  $\angle \text{Cu-O-C}$  aumenta gradualmente de um grau quando uma e duas moléculas de piri-

Tabela 6.1: Parâmetros estruturais otimizados DFT/B3LYP, comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Os parâmetros  $r$  e  $r'$  correspondem às distâncias oxigênio-oxigênio como mostrados na Fig. 6.3

Parâmetros	$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	$[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$	$[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})_2]$
Cu-O	1,913	1,956	1,981
C-O	1,272	1,268	1,266
C-CH	1,402	1,405	1,406
C-CH <sub>3</sub>	1,516	1,514	1,517
Cu-N	-	2,216	2,397
$r$	2,763	2,780	2,878
$r'$	2,647	2,680	3,724
$\angle$ Cu-O-C	127,1	126,1	124,8
$\angle$ O-C-CH <sub>3</sub>	115,5	115,3	115,7
$\angle$ O-C-CH	124,9	125,2	125,9
$\angle$ O-Cu-O	92,5	90,5	93,2
$\angle$ O'-Cu-O'	87,6	86,3	86,8

dina estão solvatando o complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Uma tendência diferente é observada para o ângulo  $\angle$  O-Cu-O. Um decréscimo de aproximadamente dois graus é observado para esse ângulo quando uma molécula de piridina é coordenada ao complexo metálico, enquanto o mesmo ângulo aumenta de um grau quando duas moléculas de piridina foram a primeira camada de solvatação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Por outro lado o ângulo  $\angle$  O'-C-O' diminui ligeiramente em ambos os modelos de complexos solvatados. Apesar do comportamento observado para os ângulos  $\angle$  O-Cu-O e  $\angle$  O'-C-O', um aumento significativo é observado nas distâncias  $r$  e  $r'$  dos complexos  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  solvatados com uma e duas moléculas de piridina.

Finalmente, as distâncias Cu-N calculadas nos dois complexos solvatados, mostram que um complexo mais fortemente ligado é esperado para o caso onde o modelo com apenas uma molécula de piridina descreve a primeira camada de solvatação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . A distância Cu-N no complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$  é 0,2 Å maior que a ligação correspondente no complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})_2]$ . Uma maior energia de ligação

metal-piridina deve ser, portanto, esperada para a coordenação primeira molécula de piridina coordenada ao complexo metálico. Dessa maneira, a solvatação com apenas uma molécula de piridina coordenada ao complexo metálico deve ser, a princípio, mais favorecido quando comparado com a solvatação com duas moléculas de solvente coordenadas ao  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ .

## 6.2.2 Espectro eletrônico

### Transições eletrônicas d-d do $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ em piridina

Quatro transições eletrônicas  $d - d$  não degeneradas foram determinadas pela metodologia de cálculo da teoria de resposta do funcional de densidade para os dois modelos de supermoléculas do complexo solvatado do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . As posições em energia calculadas para essas transições eletrônicas são mostradas na Tab. 6.2. Os resultados experimentais disponíveis do espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em solução de piridina são também mostrados nesta tabela. Como pode ser visto, o melhor acordo com os resultados experimentais é observado para as transições eletrônicas calculadas para o complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$ . As menores diferenças de energia entre as transições eletrônicas calculadas e experimentais são observadas para as transições II ( $\approx 50 \text{ cm}^{-1}$ ) e IV ( $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$ ), com os maiores desvios sendo verificados para as transições I e III ( $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$ ).

Comparando os resultados DFT das duas estruturas solvatadas do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , pode ser visto que, de modo geral, as transições eletrônicas no complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$  são calculadas com maiores valores de energia em relação àquelas obtidas para o complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})_2]$ . A diferença mais significativa entre esses resultados está, entretanto, na posição da transição eletrônica I de menor energia. Um deslocamento de aproximadamente  $3250 \text{ cm}^{-1}$  é previsto para esta transição quando o modelo teórico empregado para descrever a primeira camada de solvatação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  for representado por uma e duas moléculas de piridina coordenadas ao complexo metálico. Considerando a posição de energia experimental da transição I, um desvio de aproximadamente  $3800 \text{ cm}^{-1}$  é observado com relação à posição calculada desta transição no modelo da supermolécula com duas moléculas de piridinas coordenadas ao  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Contudo, essa diferença diminui drasticamente para  $505 \text{ cm}^{-1}$  quando o modelo com apenas uma molécula de piridina coordenada ao

Tabela 6.2: Transições eletrônicas  $d-d$  (em  $\text{cm}^{-1}$ ) experimentais e calculadas DFT/B3LYP do complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em solução de piridina.

$d-d$	DFT		Experimental	
	$[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$	$[\text{Cu}(\text{acac})_2.(\text{py})_2]$	Sol. <sup>1</sup>	Sol. <sup>2</sup>
I	9695	6441	-	10200
II	12662	11912	12100	12700
III	14476	13815	14800	14900
IV	14996	15066	15100	15200

<sup>1</sup> Espectro experimental do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em solução de piridina utilizando o modelo de deconvolução de três gaussianas para representar as transições eletrônicas  $d-d$  da ref. [124]; <sup>2</sup> Espectro experimental do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em solução de piridina utilizado o modelo de deconvolução de quatro gaussianas para descrever as transições eletrônicas  $d-d$  da ref. [116].

$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é considerado. Esses resultados fornecem, portanto, uma forte evidência para a atribuição do modelo de solvatação com apenas uma molécula de piridina coordenada ao  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  como a melhor descrição da primeira camada de solvatação deste complexo em solução de piridina.

Outro parâmetro que pode ser usado para identificar o ambiente de solvatação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é a intensidade do espectro eletrônico quando a primeira camada de solvatação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  for constituída por apenas uma ou, alternativamente, por duas moléculas de solvente. As forças de oscilador para as transições eletrônicas  $d-d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2.(\text{py})_2]$  foram todas calculadas como sendo iguais a zero. Esse resultado foi também obtido para as transições eletrônicas I e IV do complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$ . Contudo, os valores de  $3,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$  e  $1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$  foram calculados para as forças de oscilador das transições eletrônicas II e III do complexo solvatado  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$ . Esse resultado é uma consequência da ausência de centro de simetria na estrutura  $C_{2v}$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$ , que torna as transições eletrônicas II e III permitidas pela regra de seleção do dipolo elétrico. Com base nos argumentos de simetria e nos resultados obtidos para as forças de oscilador das transições



eletrônicas  $d$  do complexos solvatados do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , uma previsão qualitativa pode ser, dessa maneira, fornecida para a intensidade do espectro eletrônico desse complexo metálico em solução de piridina. Considerando que a primeira camada de solvatação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é constituída por uma ou por duas moléculas de solvente, uma maior intensidade deve ser esperada para o espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  quando apenas uma molécula de piridina estiver diretamente coordenada a esse complexo metálico.

Experimentalmente, uma diferença de intensidade marcante é observada entre os espectros eletrônicos experimentais do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  quando vários solventes são considerados. Em particular, um aumento significativo da intensidade do espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é observado quando o complexo metálico passa de solução de clorofórmio para solução de piridina. O coeficiente de extinção do espectro eletrônico em piridina é duas vezes maior que aquele medido em solução de clorofórmio. Em todos os estudos sobre o efeito solvatocrômico no espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , o espectro obtido em solução de clorofórmio é considerado como sendo o melhor modelo para representar o espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em fase gasosa. Esta consideração parte do princípio que somente solventes com um caráter básico forte, como por exemplo a piridina, devem se coordenar na posição axial do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  [29]. Em decorrência deste fato, o aumento de intensidade observado para espectro eletrônico em piridina pode ser usado como uma evidência da presença de apenas uma molécula de piridina na primeira camada de solvatação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ .

### Atribuição e interpretação do espectro eletrônico do $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ em piridina

O estado fundamental do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  solvatado em solução de piridina, assim como no complexo não solvatado, é representado pelo estado  $d_{xy}$ . Ou seja, o orbital molecular ocupado SOMO de maior energia, onde o elétron desemparelhado se encontra, apresenta um caráter  $d_{xy}$  do átomo de cobre. Esse resultado foi adequadamente reproduzido nos cálculos DFT/B3LYP de ambos os modelos de supermoléculas  $D_{2h}$  e  $C_{2v}$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  solvatado. As atribuições das transições eletrônicas  $d-d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em piridina são mostradas na Tab. 6.3. Essas atribuições foram formuladas com base nos resultados DFT/B3LYP dos estados excitados envolvidos

nas transições eletrônicas  $d-d$  e também na análise dos orbitais moleculares ocupados do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$  e  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})_2]$ . Como pode ser visto na Tab. 6.3, um mesmo ordenamento dos estados excitados envolvidos nas transições eletrônicas  $d-d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é observado quando o  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é solvatado por uma primeira camada de solvatação constituída por uma ou duas moléculas de piridina diretamente coordenadas ao centro metálico.

As previsões experimentais para a atribuição do espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em solução de piridina não concordam entre si. Isso é uma consequência do fato que as atribuições experimentais são baseadas nas teorias do campo ligante e do campo cristalino, que não são capazes de prever o grau de distorção tetragonal presente nos complexos metálicos. Além disso, a atribuição experimental do espectro eletrônico depende do modelo de solvatação utilizado. Contudo, mesmo quando o modelo estiver correto, como é o caso do resultado experimental de Ortolano [116], poucas informações podem ser usadas para atribuir o espectro eletrônico. Nesse sentido, uma investigação computacional tem muito a contribuir para elucidar e interpretar o ordenamento dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas  $d-d$ . Isto porque as metodologias de cálculos disponíveis, que incluem os efeitos de correlação eletrônica, podem fornecer uma boa previsão da separação energética dos orbitais moleculares envolvidos nessas transições. Com base nos resultados mostrados na Tab. 6.3, uma interpretação do espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em solução de piridina pode ser formulada.

Os cinco orbitais atômicos  $d$  do cobre devem combinar com os orbitais  $p$  dos átomos de oxigênio dos ligantes  $\text{acac}$  e também com orbital  $p_z$  do átomo de nitrogênio da piridina para formar os orbitais moleculares dos complexos solvatados do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Apenas o orbital  $p_z(\text{N})$  da piridina, que contém um par de elétrons não-ligantes, apresenta as condições adequadas de orientação e de simetria para interagir com os orbitais  $d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Dessa maneira, na formação dos orbitais moleculares de ligação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  solvatado, os orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{z^2}$  do átomo de cobre, que estão posicionados ao longo das ligações químicas intra-moleculares Cu-O e inter-moleculares Cu-N, devem, então, interagir com os orbitais dos ligantes de modo a formar os orbitais moleculares " $d$ " mais estáveis em energia. Devido à diferença nos comprimentos de ligação Cu-O e Cu-N, o orbital molecular ligante com caráter  $d_{xy}$  deve, portanto, apresentar uma menor energia em relação àquela

Tabela 6.3: Atribuição dos estados excitados  $d$  envolvidos nas transições eletrônicas do do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em piridina.

$d - d$	DFT		Experimental	
	$[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$	$[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})_2]$	sol. <sup>1</sup>	sol. <sup>2</sup>
I	$d_{z^2}$ ( $A_g$ )	$d_{z^2}$ ( $A_g$ )	-	$d_{z^2}$
II	$d_{yz}$ ( $B_2$ )	$d_{yz}$ ( $B_{3g}$ )	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xz}$
III	$d_{xz}$ ( $B_1$ )	$d_{xz}$ ( $B_{2g}$ )	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$
IV	$d_{x^2-y^2}$ ( $A_g$ )	$d_{x^2-y^2}$ ( $A_g$ )	$d_{xz}, d_{yz}$	$d_{yz}$

\* Estados excitados no grupo de simetria  $C_{2v}$ . \*\* Estados excitados no grupo de simetria  $D_{2h}$ . <sup>1</sup> Espectro experimental do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em solução de piridina usando o modelo de deconvolução com três gaussianas para representar as transições eletrônicas  $d - d$  da ref. [124]. <sup>2</sup> Espectro experimental do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em solução de piridina utilizado o modelo de deconvolução de quatro gaussianas para descrever as transições eletrônicas  $d - d$  da ref. [116].

esperada para o orbital molecular com caráter  $d_{z^2}$ . Os pares anti-ligantes desses orbitais, nos quais a primeira transição eletrônica  $d - d$  ocorre, correspondem aos orbitais moleculares ocupados de maior energia.

Comparando a repulsão eletrostática experimentada pelos orbitais  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$  do cobre quando o solvente se aproximar do complexo metálico, um aumento da repulsão eletrostática será preferencialmente sentida pelo orbital  $d_{yz}$ , em razão do fato de que a piridina está paralelamente posicionada no plano YZ. Dessa maneira, o orbital molecular anti-ligante  $d_{yz}$  apresentará uma maior energia do que aquela esperada para o orbital  $d_{xz}$ . Finalmente, comparando as energias de todos orbitais moleculares anti-ligantes  $d$  dos complexos  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  solvatados, o orbital  $d_{x^2-y^2}$  deve ser, a princípio, o orbital menos afetado pela presença do solvente, devido a ausência da componente  $z$  nesse orbital.

Considerando os casos de solvatação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  com uma e duas moléculas de piridina, a diferença de energia entre os orbitais  $d_{xy}$  e todos os outros orbitais  $d$  com componentes  $z$  é maior no complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$  que no complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})_2]$  (veja as três primeiras transições  $d - d$  calculadas na Tab. 6.2).

Esse resultado é uma direta consequência da presença de um número diferente de moléculas de solventes coordenadas na posição axial do complexo metálico. Uma maior desestabilização dos orbitais anti-ligantes com caráter  $d_{z^2}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$  deve ocorrer quando duas moléculas de piridina estiver coordenadas diretamente na posição axial do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Esta interação diferenciada é mais facilmente observada na primeira transição eletrônica ( $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$ ), onde uma diferença de aproximadamente  $3250 \text{ cm}^{-1}$  é observada para esta transição quando os dois modelos de complexo solvatado do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  são considerados.

### Efeito do solvente: deslocamentos solvatocrômicos

As energias DFT das transições eletrônicas  $d-d$  dos complexos do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  isolado e solvatados são apresentadas novamente na Tab. 6.4. Nesta tabela, são também apresentados os deslocamentos solvatocrômicos calculados das transições eletrônicas  $d$ , do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em fase gasosa (complexo isolado) e em solução de piridina (modelo da supermolécula de solvente). Como pode ser visto, todas as transições eletrônicas  $d-d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  não solvatado são deslocadas para menores valores de energia quando o efeito do solvente piridina é considerado. Este resultado é facilmente observado no espectro eletrônico experimental, onde um análogo deslocamento solvatocrômico para o vermelho (deslocamento para menores energias) é observado para todas as transições  $d-d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  quando os espectros eletrônicos do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em soluções de clorofórmio e piridina são comparados. De acordo com os resultados da Tab. 6.4, as posições em energia das transições eletrônicas  $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$  e  $d_{yz} \rightarrow d_{xy}$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  são as mais modificadas pela presença do solvente. O deslocamento calculado para  $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$  apresenta um bom acordo com o deslocamento de  $8600 \text{ cm}^{-1}$  relatado por Ortolano e Funck [116]. Devido ao fato que as atribuições experimentais para as demais transições eletrônicas são diferentes daquela obtida nesse trabalho, os deslocamentos solvatocrômicos experimentais e calculados das outras três transições  $d-d$  não podem ser diretamente comparados. Considerando as transições  $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$  e  $d_{xz} \rightarrow d_{xy}$ , os resultados DFT com a inclusão do efeito do solvente mostram que as posições dessas transições devem ser as menos afetadas com a coordenação do solvente na posição axial do complexo metálico. Contudo, o valor calculado de  $1919 \text{ cm}^{-1}$  para o deslocamento da transição  $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$  supera a expectativa experimental que assegura que essa transição é

Tabela 6.4: Energias DFT e os deslocamentos solvatocrômicos (em  $\text{cm}^{-1}$ ) calculados das transições eletrônicas  $d$  no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  isolado e em piridina,  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$ 

$[\text{Cu}(\text{acac})_2]^*$		$[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]^{**}$		Desl. solvatocrômico	
Energia	Estado	Energia	Estado	DFT	Transição $d$
15730	$d_{xz}$	9695	$d_{z^2}$	1919	$d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$
16915	$d_{x^2-y^2}$	12662	$d_{yz}$	5774	$d_{yz} \rightarrow d_{xy}$
18436	$d_{yz}$	14476	$d_{xz}$	1254	$d_{xz} \rightarrow d_{xy}$
19133	$d_{z^2}$	14996	$d_{x^2-y^2}$	9438	$d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$

a menos afetada pelo efeito do solvente. O alto valor calculado de deslocamento pode ser atribuído aos erros de  $850 \text{ cm}^{-1}$  e  $500 \text{ cm}^{-1}$  que foram, respectivamente, observados para essa transição calculada no complexo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  isolado e solvatado quando comparado aos resultados experimentais disponíveis. De acordo com os resultados experimentais para o espectro do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em cristal [115] e em solução de piridina [116] um deslocamento de aproximadamente  $1000 \text{ cm}^{-1}$  é esperado para essa transição eletrônica devido ao efeito do solvente piridina. Baseado nesse resultado experimental, um erro de aproximadamente  $900 \text{ cm}^{-1}$  é observado para a previsão teórica do deslocamento solvatocrômico dessa transição ( $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$ ). Uma possível solução para melhorar a previsão teórica dessa transição seria empregar um funcional que descrevesse melhor o caráter covalente das ligações Cu-O. Nesse sentido, Solomons e colaboradores[50] propuseram algumas modificações no funcional B3LYP, que corrigem as deficiências desse funcional em descrever o caráter covalente e iônico das ligações metal-ligante em complexos de cobre(II). Investigações para tentar melhorar a descrição teórica dessa transição estão sendo encaminhadas neste sentido.

## 6.3 Conclusões

Cálculos DFT/B3LYP foram realizados com o objetivo de investigar o efeito do solvente piridina no espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . As transições eletrônicas  $d-d$  desse complexo em uma solução modelo de piridina foram determinadas utilizando a

metodologia de cálculo baseada na teoria de resposta do funcional de densidade. Dois modelos teóricos distintos de supermolécula com uma ou duas moléculas de solvente diretamente coordenadas ao complexo metálico foram utilizados para representar a primeira camada de solvatação do complexo metálico. Esse procedimento teve como objetivo contribuir para resolver as divergências experimentais existentes sobre o processo de solvatação do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . As seguintes conclusões podem ser tiradas da presente investigação.

i) Os resultados geométricos dos complexos solvatados de  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  mostram que somente o ambiente estrutural em torno do centro metálico é sensivelmente modificado com a inclusão explícita do solvente piridina. Os resultados de comprimentos de ligação Cu-N (soluto-solvente) indicam que um sistema  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{Piridina}$  mais fortemente ligado ( maior energia de ligação Cu-N) será formado quando apenas uma molécula de piridina se coordenar ao  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em sua primeira camada de solvatação.

ii) O espectro eletrônico DFT do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em solução modelo de piridina consiste de quatro transições eletrônicas  $d-d$  não-degeneradas. O melhor acordo com os resultados experimentais disponíveis é obtido para o modelo de solvente constituído por apenas uma molécula de piridina coordenada ao complexo metálico. Os resultados de energia da primeira transição eletrônica  $d-d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  descartam a possibilidade de uma solvatação desse complexo com duas moléculas de solvente presentes em sua primeira camada de solvatação. Os parâmetros de força do oscilador para essas transições fornecem também suporte para esse resultado. A atribuição das transições eletrônicas  $d-d$ , que é baseada nos estados excitados e nos orbitais moleculares dos complexos solvatados do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , mostra um mesmo ordenamento energético para os orbitais  $d$  no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em piridina:  $d_{xy} > d_{z^2} > d_{yx} > d_{xz} > d_{x^2-y^2}$ . A análise dos orbitais moleculares do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{py})]$  fornece informações adequadas para a atribuição e interpretação do espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em solução de piridina.

iii) Os resultados de deslocamentos solvatocrômicos, mostram que todas as energias das transições eletrônicas  $d-d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  são deslocadas para menores valores. As posições das transições  $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$  e  $d_{yz} \rightarrow d_{xy}$  são as mais afetadas pelo efeito do solvente, deslocamentos para o vermelho de aproximadamente  $9700 \text{ cm}^{-1}$  e  $5800 \text{ cm}^{-1}$  são previstos, respectivamente para essas transições. A transição

$d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$  deve apresentar o menor deslocamento solvatocrômico.

O modelo teórico da supermolécula mostrou-se bastante adequado para descrever o efeito do solvente no espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Um erro menor que 5% é encontrado para os valores calculados das transições eletrônicas  $d-d$  quando comparado com os resultados experimentais disponíveis. Os resultados obtidos neste trabalho fornecem informações importantes das interações intermoleculares presentes em sistemas moleculares de cobre(II). Em particular, informações que podem contribuir para resolver as controvérsias experimentais existentes sobre o efeito do solvente no espectro eletrônico do complexo bis(acetilacetato)cobre(II),

## Capítulo 7

# Considerações Finais

Esta tese foi realizada com o objetivo de investigar a atividade catalítica dos átomos neutros do bloco-*f* na ativação da ligação C-H do metano e também para determinar as propriedades espectroscópicas na região do infra-vermelho próximo e visível de alguns complexos moleculares de cobre(II). As presentes investigações foram realizadas através, principalmente, da metodologia de cálculo da teoria do funcional de densidade (DFT).

Os sistemas estudados na investigação da ativação da ligação C-H do metano foram os átomos neutros de lantanídeos La-Lu (com exceção do Pm, devido à sua baixa abundância isotópica) e também o actínio tório. Nas investigações dos espectros eletrônicos na região do infra-vermelho e do visível de sistemas moleculares de cobre(II), o íon Cu(II) em solução aquosa  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$   $n=5,6$  foi considerado para análise. O complexo bis(acetilacetato)cobre(II),  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ , foi o segundo sistema considerado na investigação do espectro eletrônico, assim como no estudo do efeito do solvente nas transições eletrônicas *d – d* desse complexo. Para isso foi utilizado o modelo teórico da supermolécula,  $[\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot (\text{py}_m)]$   $m=1,2$ , para descrever os efeitos eletrônicos e estruturais do solvente piridina.

Na primeira parte desse trabalho, a primeira etapa do processo de desidrogenação do metano, que corresponde a inserção de um centro metálico à uma ligação do C-H, foi investigada para todos lantanídeos ( exceto Pm) e o tório. O comportamento de ambos os estados eletrônicos fundamental e excitado  $d \leftrightarrow f$  dos lantanídeos foi explorado bem como a participação dos orbitais *f* na reatividade desses metais neutros. Os resultados DFT indicam condições cinéticas e termodinâmicas mais fa-



## Considerações Finais

---

voráveis para os átomos lantanídeos com configuração eletrônica fundamental  $s^1d^2$ . A presença de três elétrons de valência em orbitais  $sd$  favorece significativamente o processo de inserção do metal. Entre todos os átomos lantanídeos investigados, somente as reações com os átomos La, Ce, Gd e Lu com o metano são exoergônicas. As menores barreiras de ativação são calculadas para La e Ce, ( $\Delta G^\ddagger = 25 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).

Uma análise obtida a partir de um modelo de dois estados mostra que uma participação indireta dos orbitais  $4f$  pode modificar a reatividade do lantanídeos Pr, Nb, Tb–Tm. Isto deve ocorrer devido à possibilidade de cruzamentos evitados entre as superfícies de energia potencial associados aos estados eletrônicos  ${}^2D([f^n]s^2d^1)$  e  $[4f^{n+1}]s^2d^0$ . Por outro lado, a inserção do actínídeo Th/ $[5f^0]7s^26d^2$  à ligação C-H do metano é um processo cineticamente e termodinamicamente mais favorecido. Uma reação com praticamente nenhuma barreira ( $\Delta G^\ddagger = 0.3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) e altamente exoergônica ( $\Delta G = -38 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) é prevista para esse átomo neutro. O desempenho do tório supera em muito a performance do lantanídeo mais eficiente, Ce na configuração eletrônica  $[4f^0]6s^25d^2$ . O principal fator responsável por esse resultado é a direta participação dos orbitais  $5f$  na ligação química do complexo hidridometil de tório. Uma superposição eficiente entre os orbitais  $5f$ ,  $7s$  e  $6d$  do metal otimiza a habilidade do tório para ativar o metano.

Os resultados obtidos nessa parte do trabalho representam uma contribuição para a química em fase gasosa dos átomos lantanídeos e actínídeos. Os resultados obtidos fornecem informações inéditas sobre o papel que os orbitais  $4f$  e  $5f$  podem apresentar na reatividade desses átomos em fase gasosa. Esse assunto é um campo pouco explorado, principalmente, do ponto de vista teórico. A presente investigação aponta o Th como um agente catalisador promissor na ativação da ligação C-H do metano, mostrando que os orbitais  $5f$  podem ter um papel importante para a química dos actínídeos.

Na segunda parte desse trabalho, cálculos quânticos baseados na teoria de resposta do funcional de densidade DFT/B3LYP mostram que a espectroscopia eletrônica na região do infra-vermelho próximo e visível pode ser usada como uma ferramenta eficaz para caracterizar o ambiente de hidratação do íon Cu(II) em solução aquosa. Esta investigação verificou que a espectroscopia de absorção na região do visível é capaz de distinguir o ambiente de coordenação do íon Cu(II) quando sua primeira esfera de solvatação é constituída por cinco ou seis moléculas de água.

## Considerações Finais

---

Os resultados DFT/B3LYP mostram que quatro transições eletrônicas  $d-d$  não degeneradas são igualmente esperadas para os complexos penta e hexa-hidratados do íon  $\text{Cu}^{2+}$ . As energias das transições eletrônicas  $d-d$  devem diferir pouco entre si quando o ambiente de coordenação do íon  $\text{Cu(II)}$  apresentar cinco ou seis moléculas de água. A intensidade do espectro eletrônico do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em solução aquosa deve ser o principal parâmetro espectroscópico para caracterizar o ambiente de hidratação em torno do íon metálico. O espectro eletrônico do íon  $\text{Cu}^{2+}$  coordenado a cinco moléculas de água deve apresentar uma intensidade significativamente maior do que aquela observada no espectro eletrônico do complexo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Essa diferença de intensidade tem origem na perturbação que faz com que as transições eletrônicas  $d-d$  sejam permitidas no ambiente molecular do complexo hidratado. No complexo hexa-hidratado, o acoplamento vibrônico é o mecanismo responsável pela intensidade observada nas transições eletrônicas  $d-d$  desse complexo, enquanto uma perturbação de caráter permanente (geometria sem centro de simetria) deve dar origem à maior intensidade observada no espectro eletrônico do complexo penta-hidratado.

Na investigação do complexo bis(acetilacetato)cobre(II), os resultados da teoria de resposta do funcional de densidade mostraram que o espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é devido a quatro transições eletrônicas  $d-d$  não degeneradas. A metodologia de cálculo empregada nesta investigação mostrou-se bastante adequada para determinar a estrutura molecular e as transições eletrônicas  $d-d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . A atribuição dessas transições eletrônicas mostra o seguinte ordenamento para os orbitais  $d$  no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ :  $d_{xy} > d_{xz} > d_{x^2-y^2} > d_{yz} > d_{z^2}$ . Um ordenamento diferente dos orbitais  $d$  no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  é previsto pelos argumentos semi-quantitativos da teoria do campo cristalino, que não considera as distorções geométricas presentes nesse complexo. Uma análise dos orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas  $d-d$  mostra o papel importante que distorções geométricas têm sobre a estabilidade e ordenamento dos orbitais moleculares com caráter  $d$  no  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ .

O efeito do solvente no espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  foi investigado utilizando o modelo teórico da supermolécula. Os resultados obtidos mostram que o ambiente estrutural em torno do centro metálico é sensivelmente modificado com a inclusão explícita do solvente piridina. Os resultados dos comprimentos de ligação Cu-N (soluto-solvente) indicam que um sistema  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{Piridina}$  mais fortemente ligado ( maior energia de ligação Cu-N) será formado quando apenas

---

uma molécula de piridina se coordenar ao  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  em sua primeira camada de solvatação.

As quatro transições eletrônicas  $d-d$  apresentam um efeito solvatocrômico marcante. O melhor acordo com os resultados experimentais disponíveis é obtido para o modelo de solvente constituído por apenas uma molécula de piridina coordenada ao complexo metálico. Os resultados de energia da primeira transição eletrônica  $d-d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  descartam a possibilidade de uma solvatação desse complexo com duas moléculas de solvente presentes em sua primeira camada de solvatação. Os parâmetros de força do oscilador para essas transições fornecem também suporte para esse resultado.

Os resultados de deslocamentos solvatocrômicos, mostram que todas as energias das transições eletrônicas  $d-d$  do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  são deslocadas para menores valores de energia. As posições das transições  $d_{z^2} \rightarrow d_{xy}$  e  $d_{yz} \rightarrow d_{xy}$  são as mais afetadas pelo efeito do solvente, deslocamentos para o vermelho de aproximadamente  $9700 \text{ cm}^{-1}$  e  $5800 \text{ cm}^{-1}$  são previstos, respectivamente para essas transições. A transição  $d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy}$  deve apresentar o menor deslocamento devido ao efeito do solvente.

O modelo teórico da supermolécula descreveu satisfatoriamente o efeito do solvente no espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Um erro menor que 5% é encontrado para os valores calculados das transições eletrônicas  $d-d$  quando comparado com os resultados experimentais disponíveis. Os resultados obtidos neste trabalho fornecem informações importantes para elucidação do espectro eletrônico do  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  bem como das interações intermoleculares presentes em sistemas moleculares de cobre(II). Em particular, informações que podem contribuir para resolver as controvérsias experimentais existentes sobre o espectro eletrônico e o efeito do solvente nas transições eletrônicas do complexo bis(acetilacetato)cobre(II).

Os resultados obtidos nessa segunda parte do trabalho fornecem informações inéditas sobre a espectroscopia eletrônica de alguns complexo de cobre(II). Essas investigações representam uma contribuição importante para essa área de pesquisa devido à escassez de resultados teóricos disponíveis para espectro eletrônico de compostos de cobre(II). Além disso, as informações estruturais e eletrônicas obtidas por essa espectroscopia é de grande relevância, devido ao fato que elas podem fornecer informações úteis sobre processos químicos importantes que ocorrem em sítios ativos de enzimas envolvendo esse íon metálico.

## Referências Bibliográficas

- [1] A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, Inter science publications, (1930) 1-10.
- [2] G. Wilkinson Sir, F. G. A. Stone e E. W. Abel, *Comprehensive organometallic chemistry*, Pergamon Press Ltd, Vol. 1, 1ª Ed. (1982) 21.
- [3] N. J. Long, *Angew. Chem. Inter. Edit.* , **34**, (1985) 826.
- [4] K. Tollner, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, D. Milstein, *Science*, **278**, (1997) 2100.
- [5] A. K. Kakkar, *Chem. Rev.* , **102**, (2002) 3579.
- [6] A. D. Pomagailo, *Kinet. and Catal.*, **45**, (2004) 61.
- [7] A. Pasc-Banu, C. Sugisaki e T. Gharsa, *Angew. Chem. Inter. Edit.*, **43**, (2004) 6174.
- [8] T. Belser, M. Stohr e A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005) 8720.
- [9] K. Angermund, G. Fink, V. R. Jesen e R. Kleinschmidt, *Chem. Rev.*, **100**, (2000) 1457.
- [10] A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset e M. Ystenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, (2001) 9724.
- [11] R. M. kasi, E. B. Ccoughlin, *Organometallics*, **22**, (2003) 3792.
- [12] a) J. R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today* **63**, 159 (2000). b) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **63**, 165 (2000).
- [13] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh e H. Fujii, *Science*, **280**, (1998) 560.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [14] J. A. Labinger e J. E. Bercaw, *Nature*, **417**, (2002) 507.
- [15] R. A. Periana, O. Mironov, D. Taube, G. Bhalla e C. J. Jones, *Science*, **301**, (2003) 814.
- [16] a) B. M. Trost, *Science*, **254**, (1991) 1471. b) B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, (1995) 259.
- [17] a) R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **107** (1996) 75. a) R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.*, **72** (2000) 1233.
- [18] J. C. Wasilke, S. J. Obrey, R. T. Baker e G. C. Bazan, *Chem. Rev.*, **105**, (2005) 1001.
- [19] S. Ming-Der, C. San-Yan, *Inter. Quant. Chem.*, **70**, (1998) 961.
- [20] M. Svensson, P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 4313.
- [21] a) J. R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today*, **63** (2000) 159. b) J. H. Lunsford, *Catal. Today*, **63** (2000) 165.
- [22] T. V. Choudhary, E. Aksoylu, D. W. Goodman, *Catal. Rev.*, **45** (2003) 151.
- [23] D. Astruc, *New J. Chem.*, **29** (2005) 42.
- [24] E. C. Sherer, C. J. Cramer, *Organometallics*, **22** (2003) 1682.
- [25] L. Maron, L. Perrin, O. Eisenstein, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, **4** (2002) 534.
- [26] H. Ohno, *Science*, **281** (1998) 951.
- [27] a) J. V. Burda, J. Sponer, P. Hobza, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 7250. b) J. V. Burda, J. Sponer, P. Hobza, M. Sabat, J. Leszczynski, B. Lippert, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **4** (1999) 537.
- [28] R. L. Lieberman, A. C. Rosenzweig, *Nature*, **434** (2005) 177.
- [29] J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure an Reactivity*, 3<sup>a</sup> Ed. (1983) Cap. 9.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [30] H. Bethe, *Ann. Phys.*, **3** (1929) 135.
- [31] J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **3** (1935) 807.
- [32] A. Szabo e N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc. (1996).
- [33] K. J. de Almeida *Dissertação de mestrado: Estudo teórico do efeito do solvente em processos químicos e físicos* (2002).
- [34] R. G. Parr e W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, (1989).
- [35] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev. B.*, **136** (1964) 864.
- [36] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23** (1927) 542.
- [37] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei.*, **6** (1926) 602.
- [38] T. L. Gilbert, *Phys. Rev. B.*, **12** (1975) 2111.
- [39] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **76** (1979) 6062.
- [40] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140** (1965) 1133.
- [41] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26** (1930) 376.
- [42] S. H. Vosko, L. Wilk e M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58** (1980) 1200.
- [43] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **84** (1986) 4524.
- [44] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5648.
- [45] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, (1993) 5648.
- [46] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, (1988) 3098.
- [47] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, (1988) 785.
- [48] U. von Barth, e L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State*, **5**, (1972) 1629.
- [49] T. Ziegler, *Chem. Rev.*, **91** (1991) 651.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [50] R. K. Szilagyi, M. Metz, E. I. Solomon *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 2994.
- [51] J. Olsen, P. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 3235.
- [52] T. R. Cundari, M. Y. Benson, M. L. Lutz, e S. O. Sommerer, *Rev. Comp. Chem.* **8**, (1996) 145.
- [53] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, newblock *Nature*, **417** (2002) 507.
- [54] J. J. Carroll, J. C. Weisshaar, P. E. M. Siegbahn, C. A. M. Wittborn, M. R. A. Blomberg, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 14388.
- [55] J. J. Carroll, K. L. Haug, J. C. Weisshaar, P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, M. Svensson, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 13955.
- [56] M. Svensson, P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 7076.
- [57] a) M. Svensson, P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 6095. b) M. Svensson, P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 2062.
- [58] A. M. C. Wittborn, M. Costas, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, *J. Phys. Chem.*, **107** (1997) 4318.
- [59] a) D. Ritter, J. J. Carroll, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 10636. b) J. J. Carroll, J. C. Weisshaar, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 6962. c) J. J. Carroll, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 12355.
- [60] M. L. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 5984.
- [61] M. L. Campbell, *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997) 9377.
- [62] M. L. Campbell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94** (1998) 353.
- [63] M. L. Campbell, *Chem. Phys. Lett.*, **365** (2002) 361.
- [64] H. -Q. Yang, Y. -Q. Chen, C. -W. Hu, M. -C. Gong, H. -R. Hu, A. -M. Tian, N. -B. Wong, *Chem. Phys. Lett.*, **355** (2002) 233.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [65] M. R. Sievers, C. L. Haynes, Y. M. Chen, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.*, **195** (2000) 149.
- [66] a) Y. M. Chen, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 10775. b) Y. M. Chen, M. R. Sievers, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.*, **167** (1997) 195. c) F. Liu, X. G. Zhang, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.*, **7** (2005) 1054.
- [67] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 2769.
- [68] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 8344.
- [69] S. W. Buckner, T. J. McMahon, G. D. Byrd, B. S. Freiser, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 3511.
- [70] Y. A. Ranasinghe, T. J. McMahon, B. S. Freiser, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 7721.
- [71] A. Simon, L. MacAleese, P. Boissel, P. Maitre, *Int. J. Mass Spectrom.*, **219** (2002) 457.
- [72] a) C. Heinemann, R. Wesendrup, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.*, **39** (1995) 75. b) U. Achatz, M. Beyer, S. Joos, B. S. Fox, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999) 8200. c) X. G. Zhang, R. Liyanage, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 5563.
- [73] a) M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, M. Svensson, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 2062. b) M. Pavlov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, R. Wesendrup, C. Heinemann, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997) 1567. c) J. Westerberg, M. R. A. Blomberg, *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 7303.
- [74] G. B. Zhang, S. H. Li, Y. S. Jiang, *Organometallics*, **22** (2003) 3820.
- [75] H. H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics*, **14** (1995) 992.
- [76] J. Marçalo, J. P. Leal, A. P. Matos, *Int. J. Mass Spect. and Ion Proc.*, **158** (1996) 265.
- [77] P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.*, **22** (1989) 315.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [78] P. B. Armentrout, M. R. Sievers, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 4396.
- [79] J. K. Gibson, *Organometallics*, **16** (1997) 4214.
- [80] J. K. Gibson, *Radiochimica Acta*, **84** (1999) 135.
- [81] J. K. Gibson, *Inter. J. Mass Spectrosc.*, **214** (2002) 1.
- [82] H. H. Cornehl, R. Wesendrup, M. Diefenbach, H. Schwarz, *Chemistry-A European Journal*, **3** (1997) 1083.
- [83] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jesen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14** (1993) 1347.
- [84] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin e A. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* **75** (1989) 173.
- [85] M. Dolg, P. Fulde, W. Kuchle, C. S. Neumann e H. Stoll. *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 3011.
- [86] *in Enc. of Comp. Chem. (ECC)*, M. Dolg, John Wiley & Sons, (1988).
- [87] *Advanced Inorganic Chemistry*, F. A. Cotton, G. Wilkinson, 5th edition, John Wiley & Sons, (1988).
- [88] *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, 1th Ed., New York, (1973).
- [89] L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.*, **41** (2002) 4355.
- [90] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 2257. a) J. D. Dill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **62** (1975) 2921.
- [91] a) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 650.
- [92] W. C. Ermler, R. B. Ross, P. A. Christiansen, *Int. J. Quant. Chem.*, **40** (1991) 829.
- [93] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.*, **74** (1991) 1245.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [94] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B*, **25** (1969) 925.
- [95] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, **32** (1976) 751.
- [96] W. C. Martin, R. Zalubas, L. Hagan, Atomic energy levels - the rare earth elements. NSRDS-NBS, National Bureau of Standards, U Dept of Commerce
- [97] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 987.
- [98] C. Adamo, P. Maldivi, *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 6812.
- [99] M. Dolg, W. Liu, S. Kalvoda, *Int. J. Quant. Chem.*, **76** (2000) 359.
- [100] a) L. Maron, O. Eisenstein, *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 7140. b) L. Maron, O. Eisenstein, *New J. Chem.*, **25** (2001) 255.
- [101] J. K. Gibson, *Inter. J. Phys. Chem.*, **107** (2003) 7891.
- [102] a) P. A. M. Van Koppen, M. T. Bowers, E. R. Fischer, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 3780. b) K. Koszinowski, M. Schlangen, D. Schroder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.*, **237** (2004) 19.
- [103] J. K. Perry, G. Ohanessian, W. A. Goddard, *Organometallics*, **13** (1994) 1870.
- [104] R. A. Periana, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 7332.
- [105] J. M. Buchanan, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 1537.
- [106] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **85** (1985) 245.
- [107] S. Shibata, K. Sone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29** (1956) 852.
- [108] E. E. Lingafelter, R. L. Braun, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 2951.
- [109] Z. A. Starikova, S. A. Shugam, *Zh. Strukt. Khim.*, **10** (1969) 290.
- [110] S. Shibata, R. Sasase, M. Ohta, *J. Molec. Sctruc.*, **96** (1983) 347.
- [111] P. C. Lebrun, W. D. Lyon, H. A. Kuska, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **16** (1986) 889.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [112] T. S. Piper, L. Belford, *Molec. Phys.*, **5** (1962) 169.
- [113] J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 1609.
- [114] J. Ferguson, R. L. Belford, T. S. Piper, *J. Chem. Phys.*, **37** (1962) 1569.
- [115] C. Dijkgraaf, *heoret. Chim. Acta.*, **3** (1965) 38.
- [116] T. R. Ortolano, L. L. Funck, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 537.
- [117] N. D. Coggeshall, E. M. Lang, *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 3283.
- [118] J. Seng, J. S. Graw, N. S. Hush, J. R. Reimers, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 1482.
- [119] G. S. T. Nikolov, M. A. Atanasov, *Inorg. Chim. Acta.*, **72** (1983) 95.
- [120] R. J. Deeth, M. J. Duer, M. Gerloch, *Inorg. Chem.*, **26** (1987) 2578.
- [121] M. A. Atanasov, M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.*, **32** (1993) 3973.
- [122] M. A. Hitchman, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II*, **68** (1972) 846.
- [123] A. Ceulemans, M. Dendooven, L. G. Vanquickenborne, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 1153.
- [124] R. L. Belford, M. Calvin, G. Belford, *J. Chem. Soc. A*, **26** (1957) 1165.
- [125] B. J. Hathaway, D. E. Billing, R. J. Dudley, *J. Chem. Soc. A*, **9** (1970) 1420.
- [126] M. A. Hitchman, R. L. Belford, *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 984.
- [127] a) J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 611. b) J. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 2206.
- [128] J. Ferguson, *Theor. Chem. Acta*, **3** (1965) 287.
- [129] R. L. Belford, G. G. Belford, *Theor. Chem. Acta*, **3** (1965) 465.
- [130] F. A. Cotton, J. J. Wise, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 917.
- [131] F. A. Cotton, J. J. Wise, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 3451.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [132] F. A. Cotton, C. B. Harris, J. J. Wise, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 909.
- [133] F. A. Cotton, J. J. Wise, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 915.
- [134] R. L. Belford, J. W. Carmichael, *J. Chem. Phys.*, **46** (1967) 4515.
- [135] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **98** (1994) 11623.
- [136] B. G. Thomas, M. L. Morris, R. L. Hilderbrant, *J. Molec. Struct.*, **35** (1976) 241.
- [137] M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **76** (1980) 163.
- [138] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 650.
- [139] DALTON, a molecular electronic structure program, Release 2.0, see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>
- [140] H. S. Maslen, T. N. Waters, *Coord. Chem. Rev.*, **17** (1975) 137.
- [141] J. W. Carmichael, L. K. Steinrauf, R. L. Belford, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 3959.
- [142] B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*; Interscience: New York, NY (1976) pp. 217.
- [143] J. S. Griffith, newblock *The theory of Transition Metal Ions*; Cambridge University Press: New York, NY (1964); 301.
- [144] H. Sigel, *Metal Ions in Biological Systems*; M. Dekker: New York, NY (1974) Vol. 1, 238.
- [145] H. Ohtaki, H., T. Radnai, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 1157.
- [146] D. T. Richens, *The Chemistry of Aqua Ions*; Wiley: Chichester, UK (1997) 509.
- [147] L. Q. Hatcher, M. A. Vance, A. A. N. Sarjeant, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.*, **45** (2006) 1157.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [148] R. Åkesson, L. G. M. Pettersson, M. Sandström, U. J. Wahlgren, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 150.
- [149] A. Pasquarello, I. Petri, P. S. Salmon, O. Parisel, R. Car, É. Tóth, H. D. Powell, H. E. Fischer, L. Helm, A. E. Merbach, *Science*, **291** (2001) 856.
- [150] M. Nomura, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 6157.
- [151] D. H. Powell, L. Helm, A. E. Merbach, *J. Chem. Phys.*, **95** (1991) 9258.
- [152] P. Frank, M. Benfatto, R. K. Szilagyi, P. D'Angelo, S. D. Longa, K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **44** (2005) 1922.
- [153] M. Benfatto, P. D'Angelo, S. D. Longa, N. V. Pavel, *Phys. Rev. Bi*, **65** (2002) 174205.
- [154] J. V. Burda, M. Pavelka, M. Šimánek *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **683** (2004) 183.
- [155] C. F. Schwenk, B. M. Rode, *ChemPhysChem*, **4** (2003) 931.
- [156] C. F. Schwenk, B. M. Rode, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 12786.
- [157] G. W. Marini, K. R. Liedl, B. M. Rode, *J Phys. Chem. A*, **103** (1999), 11387.
- [158] I. Persson, P. Persson, M. Sandström, A. S. Ullström, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (2002) 1256.
- [159] T. D. Waite, M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 2155.
- [160] O. G. Holmes, D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **26** (1957) 1686.
- [161] J. Bissey, *Solid State Communications*, **89** (1994) 569.
- [162] D. Reinen, C. Friebel, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 791.
- [163] M. Orozco, F. J. Luque, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 4187.
- [164] M. Orozco, F. J. Luque, *Chem. Rev.*, **101** (2001) 203.
- [165] N. S. Hush, J. R. Reimers, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 775.