



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**Desenvolvimento e Aplicação de Métodos
Quânticos a Complexos com Íons Lantanídeos**

Ana Carolina Roma

Recife-PE Brasil

Novembro / 2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Desenvolvimento e Aplicação de Métodos Quânticos a Complexos com Íons Lantanídeos

Ana Carolina Roma*

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

Co-Orientador: Prof. Dr. Hélcio José Batista

***Bolsista CNPq/ FACEPE**

Recife-PE Brasil

Novembro / 2009

Roma, Ana Carolina.

Desenvolvimento e aplicação de métodos
quânticos a complexos com íons lantanídeos / Ana
Carolina Roma. - Recife: O Autor, 2009.

xiv, 97 folhas. il. fig. tab.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química, 2009.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Metais de terras raras. 2. Luminescência. I. Título.

546.41

(22.ed.)

FQ 2010-028

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

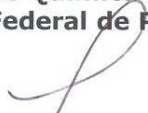
Aprovada:



Prof. Ricardo Luiz Longo
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Alfredo Mayall Simas
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Nivan Bezerra de Costa Junior
Departamento de Química
Universidade Federal de Sergipe



Prof. Gerd Bruno da Rocha
Departamento de Química
Universidade Federal da Paraíba

"Desenvolvimento e Aplicação de Métodos Quânticos a Complexos com Íons Lantanídeos"

por

Ana Carolina Roma

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
16 de novembro de 2009

Resumo

Compostos com íons lantanídeos foram estudados, com métodos de química quântica, sob diferentes aspectos: i) inclusão dos orbitais 5s e 5p no modelo INDO/S e ii) propriedades estruturais e espectroscópicas aplicadas à luminescência e catálise. Na parte (i), modificou-se o programa ZINDO para incluir os orbitais 5s e 5p explicitamente no modelo INDO/S, uma vez que, em trabalho anterior, mostrou-se que o modelo original era inadequado para descrever as transições *f-f*, pois as energias apresentavam variações de até 3.000 cm⁻¹ em função de pequenas modificações estruturais no complexo [Eu(H₂O)₈]³⁺, provavelmente, devido aos elétrons 5s² e 5p⁶ terem sido parametrizados implicitamente no modelo e, portanto, não exercerem efeitos de blindagem sobre os elétrons 4f. Os resultados mostram que foi obtido um efeito expressivo de blindagem com a inclusão explícita dos elétrons 5s² e 5p⁶, com variações menores que 500 cm⁻¹ para o novo conjunto de parametrização. Estes resultados promissores levam à perspectiva de uma parametrização mais abrangente e generalização para a série completa dos lantanídeos. A parte (ii) tem quatro seções: **1)** foi testada uma nova metodologia, utilizando métodos quânticos, para a obtenção das energias dos estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT). Resultados semiquantitativos foram obtidos para os complexos criptatos [Eu ⊂ (2.2.1)]³⁺ (2.2.1 = 4,7,13,16,21-penta-oxo-1,10-diazo-biciclo[8.8.5]tricosano) e [Eu ⊂ (2.2.2)]³⁺ (2.2.2 = 4,7,13,16,21,24-hexa-oxo-1,10-diazo-biciclo[8.8.8]hexacosano), bem como os complexos [Eu(H₂O)_n]³⁺ e [Eu(H₂O)_{9-n}(OH)_m]^{3-m}; **2)** foram estudados, com métodos *ab initio* e INDO/S-CIS, complexos de Eu(III) com os ligantes *o*-fenantrolina e éter 12-coroa-4, e a possibilidade de coordenação dos contra-íons F⁻, Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻ e SCN⁻; além de H₂O, pois observou-se experimentalmente mudanças espectrais em função do contra-íon utilizado. Os cálculos das estruturas moleculares e níveis de energia tripleto indicaram correlações com as variações espectrais observadas; **3)** estudos similares de complexos de Eu(III) e Tb(III) com ligantes derivados da 2-hidroxi-isoftalamida (IAM) substituídos com: H, F, Cl, Br, OCH₃, NO₂, SO₃H, OH e (C=O)NHCH₃, foram realizados, contudo, não foi possível estabelecer correlações entre as energias dos estados excitados dos ligantes e os diferentes rendimentos quânticos observados experimentalmente e calculados; **4)** a hidrólise do éster de fosfato 8-quinolil hidrogenofosfato mediada por íons Ln(III) foi estudada com métodos quânticos levando à determinação da origem da ação catalítica desses íons através da análise dos estados de transição. **Palavras-chave:** *Lantanídeos, Luminescência, Espectroscopia, Modelo INDO/S, LMCT, Modelagem Molecular.*

Abstract

Compounds with lanthanide ions were studied using quantum chemistry methods, under different aspects: *i*) inclusion of 5s and 5p orbitals in the INDO/S model and *ii*) structural and spectroscopic properties applied to luminescence and catalysis. Regarding the first part, *i*), the ZINDO program was modified to include the 5s and 5p orbitals explicitly in the INDO/S model, since in a previous study showed that the original model was inadequate to describe *f-f* transitions, because the energies showed variations up to 3,000 cm⁻¹ due to small structural changes in [Eu(H₂O)₈]³⁺ complex, probably due to the lack of the 5s² e 5p⁶ electrons in model and thus do not exert shielding effects on the 4f electrons. The results showed that a significant shielding effect was obtained with the explicit inclusion of the 5s² e 5p⁶ electrons, with variations smaller than 500 cm⁻¹ for the new set of parameterization. These promising results lead to the prospect of a more comprehensive parameterization and generalization to the full range of lanthanides. The second part, *ii*), has four sections: **1)** new methodology, using quantum chemical methods to obtain ligand to metal charge transfer (LMCT) state energies, was implemented and tested. Promising semiquantitative results were obtained for the cryptate complexes [Eu ⊂ (2.2.1)]³⁺ (2.2.1 = 4,7,13,16,21-pentaoxa-1,10-diazabicyclo[8,8,5]tricosane) and [Eu ⊂ (2.2.2)]³⁺ (2.2.2 = 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8,8,8]hexacosane), and the complexes [Eu(H₂O)_n]³⁺ and [Eu(H₂O)_{9-n}(OH)_m]^{3-m}; **2)** *ab initio* and INDO/S-CIS methods were used to study complexes of Eu(III) with ligands o-phenanthroline and 12-crown-4 ether, and the possibility of coordination of F⁻, Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻ e SCN⁻; in addition to H₂O, because it was observed experimentally some spectral changes depending upon the counter-ion used. Calculations of molecular structures and triplet energy levels showed correlations with the observed spectral variations, **3)** similar studies of Eu(III) and Tb(III) complexes with ligands derived from 2-hydroxyisophthalamide (IAM) substituted with: H, F, Cl, Br, OCH₃, NO₂, SO₃H, OH and (C=O)NHCH₃, were performed, however, it was not possible to establish correlations between the ligand excited states and the calculated and experimental quantum yields, **4)** hydrolysis of 8-quinolyl phosphate monoester mediated by Ln(III) ions was studied with quantum methods allowing the determination of the origin of the catalytic action of these ions from the analysis of the transition states. **Keywords:** *Lanthanide ions, Luminescence, Spectroscopy, INDO/S Model, LMCT, Molecular Modeling.*

Ao meu eterno amor, Marcos, dedico todos os meus pensamentos.

*“Longe de ti são ermos os caminhos,
Longe de ti não há luar nem rosas,
Longe de ti há noites silenciosas,
Há dias sem calor, beirais sem ninhos!”
(Florbelá Espanca)*

Agradecimentos

- Ao meu orientador, Ricardo Longo, por toda dedicação, incentivo e paciência no desenvolvimento deste trabalho, também, pela generosidade e amizade.
- Ao meu co-orientador, Hécio, pelas discussões valiosas e pelo estímulo, empenho e amizade.
- Aos professores do DQF, por tudo que me ensinaram. Aos funcionários do DQF, sempre gentis e prestativos, especialmente aos secretários da Pós-Graduação Maurílio e Patrícia.
- Aos colegas do Grupo de Química Teórica e Computacional, pelo companheirismo e ambiente de trabalho agradável. Especialmente ao Victor, Sidney, Renaldo e Eduardo, pela ajuda com os problemas computacionais. Aos demais colegas do DQF.
- Aos queridos amigos de Recife: Daniela, Elisa, Juliana, Flávia, Máira, Ana Paula Teixeira, D. Dedé e família, Dilma, Edite, Boaz, Jorgete, Helena e Mariela, pelo carinho.
- Aos professores e amigos da Universidade Federal de Sergipe. Aos meus orientadores na iniciação científica, professores Carlos Alexandre, Marcos Couto, em especial ao Nivan pelo incentivo e por me apresentar o DQF.
- Ao CNPq e FACEPE, pela bolsa concedida.
- À minha querida família:
Meu amado Marcos, pelos momentos mais marcantes da minha vida e pelo infinito amor que sempre nos unirá.
Minha mãe Maria José e meus irmãos, Frederico e Samira. Meus tios, Lucimar, Edmilton, Samuel, Édila, Lélis, Silvina, Batuira, Sulamita; meus primos Luiza, Tiago, Henrique, Ana Paula, Guilherme, Raquel e à minha avó Geralda (*in memoriam*). Aos cunhados, Viviane e Jorge. À minha segunda família, meus sogros, Maria e Sérgio, e minha cunhada Luciane, por me acolherem com todo amor.
- Aos amigos queridos de Aracaju: Vitor, Fabiane, Luciana, Ruskaja, Johny, Daniel, Milena, Michella, Noélia, Euler, Rogério, Ronaldo, Adelma, Liu, Ana Paula, Ricardo Freire e família, Nine e família, Izabel e família e Ednalva. Aos amigos da Petros e do CEPE: Alberto, Marcos Aurélio, Deícuro, Assunção, Gislene, José Augusto, Clara, Ana Paula, Tiana, Abaeté, Reinaldo, Rivelino, Francinete e família, Gilson, Messias, Floriano, Da Luz e Jorge. Aos amigos do edifício Pituba.
- Às pessoas maravilhosas que citei e àquelas que porventura eu tenha esquecido de citar, agradeço imensamente pelo carinho e apoio, sem os quais eu jamais teria chegado até aqui.

Siglas, Abreviaturas, Notações e Símbolos

12C4	Éter 12-coroa-4
2.2.1.	4,7,13,16,21-penta-oxo-1,10-diazo-biciclo[8.8.5] tricosano
2.2.2.	4,7,13,16,21,24-hexa-oxo-1,10-diaza-biciclo[8.8.8]hexacosano
5Li-IAM	Ligante derivado da 2-hidroxi-isoftalamida
C.N.	Número de coordenação
CI	Método de interação de configurações
CIS	Interação de configuração com substituições simples
CID	Interação de configuração com substituições duplas
CIT	Interação de configuração com substituições triplas
CT	Transferência de carga
DMCL	Dispositivo Molecular Conversor de Luz
EA	Eletroafinidade
ECP	Potencial efetivo de caroço
EI	Energia de ionização (potencial de ionização)
INDO	Método de desprezo intermediário de diferentes recobrimentos "Intermediate Neglect of Differential Overlap"
INDO/S	Método INDO com parametrização espectroscópica
LMCT	Estados de transferência de carga ligante-metal
Ln(III)	Íons lantanídeos trivalentes
OM	Orbital Molecular
phen	1,10-fenantrolina (<i>o</i> -fenantrolina)
RHF	Método de Hartree-Fock restrito
ROHF	Método de Hartree-Fock restrito para camada aberta
SOCI	Método de interação de configurações com acoplamento spin-órbita
STO	Função de base do tipo Slater (Slater Type Orbital)
$U_{\mu\mu}$	Integral de caroço de um centro
UHF	Método de Hartree-Fock irrestrito
ZDO	Recobrimento nulo entre diferentes orbitais
$\zeta(n,l)$	Constante de acoplamento spin-órbita
ζ	Expoente da função de base do tipo Slater
χ	Orbital atômico

Lista de Figuras

	<u>página</u>
Figura 1.3.1: Diagrama de níveis de energia para íons lantanídeos trivalentes. Adaptada das refs. 12(a) e 12(b).	08
Figura 1.3.2: Ilustração do efeito antena em complexos de lantanídeos.	11
Figura 1.3.3: Diagrama de Jablonski para os processos básicos de migração de energia envolvidos na fotoluminescência. TE e RTE denotam processos de transferência e retro-transferência de energia. <i>F</i> corresponde à fluorescência, <i>P</i> à fosforescência, <i>L</i> à luminescência, <i>T</i> ao estado tripleto, <i>S</i> ao estado singleto, <i>isc</i> ao cruzamento intersistema; <i>nr</i> aos processos não-radiativos e <i>ic</i> à conversão interna. Os <i>k</i> 's representam as respectivas taxas de transição.	14
Figura 2.3.1: Estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, vista de ângulos diferentes.	24
Figura 2.3.2: Estruturas idealizadas do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$: (a) cubo, (b) antiprisma quadrado e (c) cubo distorcido.	25
Figura 2.5.1: Funções de extensão radial para o európio, com os expoentes originais.	36
Figura 2.5.2: Funções de extensão radial para o európio, com os expoentes modificados.	39
Figura 2.5.3: Dependência das energias do nível $^5\text{D}_0$ e dos $(2J + 1)$ níveis para os $^7\text{F}_J$ para o íon Eu(III) isolado e no complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, antes e após a reparametrização do programa ZINDO, para estado de referência do CI quinteto, e espaço configuracional com sete referências e utilizando apenas substituições simples (CIS). (a) Eu(III) experimental; (b) Eu(III) isolado; $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ nas geometrias (c) cúbica, (d) antiprisma quadrado, e (e) cúbica distorcida.	43
Figura 3.1.1: Representação esquemática do processo para determinação da energia de estados LMCT em compostos com Eu(III), por exemplo.	47
Figura 3.1.2: Representação esquemática dos processos de migração de energia em complexos de lantanídeos com bandas de transferência de carga. <i>F</i> corresponde à fluorescência, <i>P</i> à fosforescência, <i>T</i> ao estado tripleto, <i>isc</i> ao cruzamento intersistema; <i>nr</i> aos processos não-radiativos; <i>ic</i> à conversão interna, <i>te</i> à transferência de energia e <i>CT</i> aos estados de transferência de carga.	49
Figura 3.1.3: Estruturas moleculares calculadas do complexo $[\text{Eu} \subset 2.2.1.]^{3+}$ com os métodos (a) B3LYP e (b) RHF	53

Figura 3.1.4:	Estrutura molecular calculada com o método B3LYP do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8 \text{OH}]^{2+}$, mostrando uma molécula H_2O descoordenada.	53
Figura 3.1.5:	Diagrama de níveis de energia das espécies Eu^{2+} , L^0 e complexo $\text{Eu}^{2+}(\text{L})$, no estado fundamental e ionizadas. À esquerda, tem-se o processo de ionização no íon isolado; à direita, tem-se o processo de ionização no ligante isolado; e, ao centro, as linhas tracejadas mostram a correspondência entre os processos de ionização no íon isolado (à esquerda) e ionização localizada no íon no complexo (centro) e entre o ligante isolado (à direita) e ionização localizada nos ligantes no complexo (centro).	56
Figura 3.2.1:	Estrutura proposta para os complexos $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2]3\text{X}$, em que os contra-íons (X) são F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , SCN^- ou NO_3^- .	60
Figura 3.2.2:	Espectros de excitação dos complexos $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2]3\text{X}$, em que os contra-íons (X) são (a) F^- , (b) Cl^- , (c) Br^- , (d) ClO_4^- , (e) SCN^- ou (f) NO_3^- .	61
Figura 3.2.3:	Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2]3\text{X}$, em que os contra-íons (X) são (a) F^- , (b) Cl^- , (c) Br^- , (d) SCN^- ou (e) NO_3^- .	63
Figura 3.2.3:	Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2] \cdot 3\text{ClO}_4$. (continuação).	63
Figura 3.2.4:	Estruturas do anel éter 12-coroa-4, vista sob diversos ângulos. (a) Conformação simétrica e (b) Conformação assimétrica.	65
Figura 3.2.5:	Sobreposição da estrutura calculada (verde) e da estrutura cristalográfica - GINPIC (colorida) para o anel éter 12-coroa-4, em função da entrada superior do contra-íon Cl^- .	66
Figura 3.2.6:	Sobreposição da estrutura calculada (verde) e da estrutura cristalográfica - GINPIC (colorida) para o anel éter 12-coroa-4, em função da entrada superior do contra-íon NO_3^- .	66
Figura 3.2.7:	Sobreposição da estrutura calculada (verde) e da estrutura cristalográfica- BIWFUI (colorida) para o anel éter 12-coroa-4, em função da entrada superior do íon NO_3^- .	67
Figura 3.2.8:	Sobreposição da estrutura calculada (verde) e da estrutura cristalográfica - GINPIC (colorida) para o anel éter 12-coroa-4, em função da entrada lateral do íon Cl^- .	67
Figura 3.2.9:	Sobreposição da estrutura calculada (verde) e da estrutura cristalográfica - GINPIC (colorida) para o anel éter 12-coroa-4, em função da entrada superior e lateral de dois íons Cl^- .	68

	<u>página</u>
Figura 3.2.10: Estrutura do éter 12-coroa-4 coordenado ao íon Tm(III).	68
Figura 3.2.12: Estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{Cl})_{1 \text{ ou } 2}]^{2+ \text{ ou } +}$, com o(s) íon(s) Cl^- coordenado(s) nas posições (a) inferior, (b) superior, (c) lateral e (d) superior e lateral.	69
Figura 3.2.13: Estruturas dos complexos $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{SCN})]^{2+}$: (a) com o íon SCN^- coordenado na posição superior e, (b) com o íon SCN^- não-coordenado na posição lateral.	70
Figura 3.2.14: Estruturas dos complexos $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2]^+$ com os íons NO_3^- coordenados nas posições superior e lateral, levando à dissociação do ligante o-phen (a) e do ligante éter 12-coroa-4 (b).	71
Figura 3.2.15: Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, em que uma molécula de água na posição lateral não está coordenada.	71
Figura 3.2.16: Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{ClO}_4)]^{2+}$.	72
Figura 3.2.17: (a) Ligante livre e (b) ligante coordenado ao íon metálico.	77
Figura 3.2.18: Diagrama de energias dos níveis $^5\text{D}_0$ e dos $(2J + 1)$ níveis para os $^7\text{F}_J$ para o íon Eu(III) (experimentais) e dos níveis tripletos (com maiores forças de oscilador) para os complexos de európio em função dos contra-íons e H_2O coordenados. Cálculos com o método INDO/S-CIS.	82
Figura 3.3.1: Estrutura do ligante 5-Li-IAM-X. (a) neutro e (b) desprotonado. Os seguintes substituintes foram considerados: X = H, F, Cl, Br, OCH_3 , NO_2 , SO_3H , OH e $(\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_3$.	85
Figura 3.3.2: Estrutura do ligante 5-Li-IAM-X coordenado ao íon lantanídeo.	87
Figura 3.3.3: Estrutura molecular determinada para o complexo $[\text{Eu}(\text{5-Li-IAM-H})_2]^-$, vista de dois ângulos.	87
Figura 3.3.4: Sobreposição das estruturas moleculares determinadas para os complexos e $[\text{Tb}(\text{5-Li-IAM-F})_2]^-$ Vista de dois ângulos	88
Figura 3.3.5: Estrutura do ligante 5-Li-IAM-X coordenado de duas formas diferentes ao íon lantanídeo. (a) Ligante 1 (oxigênios externos), (b) Ligante2 (oxigênios internos) e (c) Ligante 3 (oxigênios alternados).	88

Lista de Tabelas

	<u>página</u>
Tabela 1.3.1: Energias das transições entre os estados $4f-4f$ para o íon $\text{Eu(II)}^{12(b)}$.	9
Tabela 1.3.2: Energias das transições entre os estados $4f-4f$ para o íon $\text{Eu(III)}^{12(a),(b)}$.	10
Tabela 2.3.1: Energias de transição experimentais para o íon Eu(III) em D_2O .	27
Tabela 2.3.2: Energias (cm^{-1}) dos $(2J + 1)$ níveis para o íon Eu(III) e para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, variando-se a simetria, utilizando a referência do CI quinteto, e espaço configuracional CIS para todas multiplicidades, com 7 referências para cada multiplicidade.	29
Tabela 2.3.3: Energias (cm^{-1}) dos $(2J + 1)$ níveis para o íon Eu(III) e para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, variando-se a simetria, utilizando a referência do CI quinteto, e espaço configuracional CIS para todas multiplicidades, com 1 referência para cada multiplicidade.	30
Tabela 2.5.1: Expoentes e coeficientes das funções de base STO para o átomo de európio.	36
Tabela 2.5.2: Energias (E_h) dos orbitais e coeficientes para íon Eu(III) , determinados no programa ZINDO original. A separação decimal está representada por ponto (".") e não vírgula (",").	37
Tabela 2.5.3: Energias (E_h) dos orbitais e coeficientes para o íon Eu(III) , determinados com o programa ZINDO e o modelo INDO/S modificado com a inclusão dos orbitais $5s$ e $5p$. A separação decimal está representada por ponto (".") e não vírgula (",").	40
Tabela 2.5.4: Energias (cm^{-1}) dos $(2J + 1)$ níveis para o íon Eu(III) e para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, variando-se a simetria, utilizando a referência do CI quinteto, e espaço configuracional CIS para todas multiplicidades, com 7 referências para cada multiplicidade.	41
Tabela 2.5.5: Energias (cm^{-1}) dos $(2J + 1)$ níveis para o íon Eu(III) e para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, variando-se a simetria, utilizando a referência do CI quinteto, e espaço configuracional CIS para todas multiplicidades, com 1 referência para cada multiplicidade.	42
Tabela 3.1.1: Energias totais (E_h) e energia de ionização, EI (eV).	51
Tabela 3.1.2: Energias totais dos cálculos de transferência de carga para complexos com estruturas obtidas com os métodos RHF e B3LYP.	54

	<u>página</u>
Tabela 3.1.3: Energias dos estados de transferência de carga ligante-metal em eV (cm ⁻¹).	55
Tabela 3.1.4: Energias dos estados de transferência de carga ligante-metal corrigidas em 2,0 eV .	58
Tabela 3.2.1: Volume do contra-íon e transições intraconfiguracionais 4f ⁶ (cm ⁻¹) para os complexos [Eu(12C4)(phen) ₂] ₃ X.	62
Tabela 3.2.2: Valores de Δ _r E para a reação de complexação entre o complexo [Eu(12C4)(phen) ₂] ³⁺ e os contra-íons F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SCN ⁻ , e H ₂ O.	73
Tabela 3.2.3: Valores experimentais de Δ _{hid} H à diluição infinita para os contra-íons e Δ _{vap} H para a água.	75
Tabela 3.2.4: Valores estimados de Δ _r E(g) e Δ _r E(aq) para a substituição de X por X'.	76
Tabela 3.2.5: Energias de transição (cm ⁻¹) e suas forças de osciladores (entre parênteses) para os estados singletos e as energias de transição (cm ⁻¹) dos estados tripletos associados, e as diferenças de energias (cm ⁻¹) entre os estados tripleto os estados energeticamente mais próximos do íon Eu(III), ΔE _{T-Eu(III)} . Cálculos INDO/S-CI.	78
Tabela 3.3.1: Máximos da fluorescência para os ligantes (5-Li-IAM-X) e rendimento quântico para os complexos. [Eu(5-Li-IAM-X) ₂] ⁻ obtidos experimentalmente.	86
Tabela 3.3.2: Energias de transição (cm ⁻¹) e suas forças de osciladores (entre parênteses) para os estados singletos e as energias de transição (cm ⁻¹) dos estados tripletos associados, e as diferenças de energias (cm ⁻¹) entre os estados tripleto os estados energeticamente mais próximos do íon Eu(III), ΔE _{T-Eu(III)} , para os complexos [Eu(5-Li-IAM-X) ₂] ⁻ . Cálculos INDO/S-CI.	89
Tabela 3.3.3: Energias dos níveis tripletos experimentais e calculadas. Cálculos TDDFT para uma unidade do ligante e Tb(III) substituído por Na ⁺ . Cálculos INDO/S-CIS para complexos com 2 unidades do ligante (energia mais baixa e com maior força do oscilador).	91
Tabela 3.3.4: Rendimento quântico para os complexos [Eu(5-Li-IAM-X) ₂] ⁻ .	93

Índice

Resumo	v
Abstract	vi
Siglas, Abreviaturas, Notações e Símbolos	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Capítulo 1. Introdução, Objetivos e Motivações	01
1.1. Introdução	02
1.2. Objetivos	03
1.3. Íons lantanídeos e seus complexos	05
1.3.1. Propriedades Luminescentes de Complexos de Lantanídeos	06
1.3.2. Métodos teóricos para o tratamento de complexos com íons lantanídeos	14
Capítulo 2. Implementação do tratamento explícito dos elétrons $5s^2$ e $5p^6$ no modelo INDO/S do programa ZINDO	18
2.1. Introdução	19
2.2. O modelo INDO/S	21
2.3. Testes do método INDO/S-SOCI original	24
2.4. O programa ZINDO	30
2.5. Modificação e implementação dos orbitais $5s$ e $5p$ no modelo INDO/S do programa ZINDO e reparametrização para o európio	33
2.6. Conclusões	44
2.7. Perspectivas	44
Capítulo 3. Modelagem de complexos de lantanídeos aplicados à luminescência e catálise	45
3.1. Determinação de estados de transferência de carga ligante-metal	46
3.1.1. Introdução	46
3.1.2. Estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT)	49
3.1.3. Determinação dos estados de transferência de carga	51
3.1.3.1. Cálculos da estrutura eletrônica dos íons Eu(II) e Eu(III) com aplicações para os estados de transferência de carga em complexos	51
3.1.3.2. Determinação de estados de transferência de carga em complexos com íons lantanídeos	53
3.1.3.2.1. Determinação da estrutura molecular	53

3.1.3.2.2. Determinação dos estados de transferência de carga	55
3.1.4. Conclusões	58
3.1.5. Perspectivas	59
3.2. Efeitos do contra-íon sobre as estruturas e luminescência de complexos com íons lantanídeos	60
3.2.1. Resultados experimentais de interesse	60
3.2.2. Procedimento computacional	65
3.2.2.1. Determinação das estruturas moleculares em fase gás	65
3.2.2.2. Determinação da estrutura molecular em fase condensada	75
3.2.3. Cálculos espectroscópicos	78
3.2.4. Conclusões	84
3.2.5. Perspectivas	85
3.3. Rendimento quântico de emissão de novos complexos de lantanídeos luminescentes	86
3.3.1. Resultados experimentais de interesse	87
3.3.2. Procedimento computacional	87
3.3.2.1. Determinação das estruturas moleculares	87
3.3.2.2. Cálculos espectroscópicos	90
3.3.3. Conclusões	94
3.3.4. Perspectivas	95
3.4. Hidrólise de ésteres de fosfato catalisada por complexos de lantanídeos	96
3.4.1. Comentários gerais	96
Apêndice A: trabalho publicado	98

“Hydrolysis of 8-Quinolyl Phosphate Monoester: Kinetic and Theoretical Studies of the Effect of Lanthanide Ions”. Bruno S. Souza, Tiago A. S. Brandão, Elisa S. Orth, Ana C. Roma, Ricardo L. Longo, Clifford A. Bunton, Faruk Nome. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1042-1053. DOI: 10.1021/jo801870v.

Capítulo 1

Introdução, Objetivos e Motivações

1.1. Introdução

Complexos contendo certos íons lantanídeos compõem uma promissora classe de materiais luminescentes, na forma cristalina, em filmes finos, em matrizes vítreas ou poliméricas, e mesmo em solução, pois podem apresentar alta eficiência quântica, boa estabilidade química e térmica, e espectros de emissão com linhas estreitas. Além dos interesses acadêmicos associados à sua fotofísica peculiar, complexos com íons lantanídeos também são interessantes nas mais diversas áreas tecnológicas, como, fotônica, *displays*, ensaios biológicos, sensores, catalisadores, entre outras¹⁻⁶.

A espectroscopia óptica é uma ferramenta importante no estudo de compostos com lantanídeos, pois, além de fornecer informações sobre a sua estrutura eletrônica, pode ser utilizada na determinação estrutural. Contudo, as interpretações e atribuições dos espectros de absorção, de emissão e de excitação destes complexos com lantanídeos podem ser complexas, e a utilização de métodos teóricos pode ajudar significativamente nesta tarefa. Os métodos de química quântica são as ferramentas mais apropriadas neste caso, e o método semiempírico INDO/S-CI destaca-se pelos sofisticados recursos implementados e por um excelente desempenho em cálculos de estados excitados de sistemas com muitos átomos, bem como, por ser um dos poucos disponíveis para estes fins. Contudo, seu desempenho na determinação das energias de transição $4f-4f$ não é satisfatório, pois nele, os elétrons $5s^2$ e $5p^6$ não são tratados explicitamente, de forma que os seus efeitos sobre a blindagem dos elétrons $4f$ não são considerados nos cálculos. O capítulo 2 consiste na implementação do tratamento explícito dos elétrons $5s^2$ e $5p^6$ de modo a incluir os seus efeitos de blindagem sobre os elétrons $4f$ e permitir a descrição mais adequada das transições $4f-4f$.

Neste trabalho, complexos de lantanídeos foram estudados ainda sob diferentes aspectos, dentro do escopo da tese, que trata do estudo de complexos de lantanídeos luminescentes, tal que, os resultados serão apresentados no capítulo 3, em quatro seções.

¹ G. F. de Sá, O.L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 165.

² E. Brunet, O. Juanes, J. C. Rodriguez-Ubis *Current Chemical Biology* **2007**, 1, 11.

³ A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes *Chem. Rev.* **2009**, 109, 897.

⁴ A. Thibon, V. C. Pierre *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 394, 107.

⁵ M. H. V. Werts *Science Progress*, **2005**, 88, 101.

⁶ M. A. Camargo, A. Neves, A. J. Bortoluzzi, B. Szpoganicz, A. Martendal, M. Murgu, F. L. Fischer, H. Terenzi *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2919.

Foram estudados os estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT) em complexos com Eu(III), visto que, a sua presença pode ser determinante para as propriedades luminescentes destes compostos. Por exemplo, em complexos sem cromóforos como aqua-complexos ou criptatos, estes estados LMCT são os responsáveis pela luminescência. Já em complexos com cromóforos, em geral, estes estados LMCT são supressores da luminescência e, portanto, têm que ser levados em consideração para a descrição apropriada da luminescência. Salientando que nestes últimos, as bandas LMCT ficam sobrepostas nos espectros de absorção por transições bem mais intensas, próprias dos ligantes cromóforos, dificultando significativamente sua determinação experimental, sendo então suas presenças apenas inferidas. Logo, métodos que permitam a determinação das transições LMCT são de interesse. Assim, estados de transferência de carga ligante-metal foram determinados utilizando uma nova metodologia para determinação de estados LMCT com e sem cromóforos, baseada em expressões que envolvem afinidade eletrônica e energia de ionização.

Serão apresentados ainda, no capítulo 3, os resultados de três trabalhos independentes de modelagem de complexos de lantanídeos em conjunto com grupos experimentais: i) Grupo de Espectroscopia de Terras-Raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE e ii) Grupo de Espectroscopia da Universidade da Califórnia – Berkeley e iii) Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais do Departamento de Química da UFSC. O objetivo principal destes estudos é compreender e, quando possível, corroborar determinadas observações experimentais com previsões teóricas, utilizando ferramentas de química computacional. Em particular, procurou-se verificar a influência de grupos substituintes nos ligantes sobre a luminescência de complexos de lantanídeos, e a atuação catalítica de íons lantanídeos sobre a reação de hidrólise de ésteres de fosfato.

A seguir, serão detalhados os objetivos deste trabalho. Na sequência, será apresentada uma abordagem geral sobre íons lantanídeos, destacando-se os aspectos referentes à sua luminescência e aos métodos teóricos para o tratamento de complexos de lantanídeos.

1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste no desenvolvimento e aplicação de metodologias teóricas à estrutura molecular e eletrônica de compostos com íon lantanídeos.

1.2.1. Implementação do tratamento explícito da densidade eletrônica devida aos elétrons $5s^2$ e $5p^6$ no modelo INDO/S do programa ZINDO

Implementar o tratamento explícito da densidade eletrônica descrita pelos elétrons dos orbitais $5s$ e $5p$ no modelo INDO/S do programa ZINDO com o objetivo de descrever os seus efeitos de blindagem sobre os elétrons $4f$.

Este novo método deve viabilizar a descrição quantitativa das transições $f-f$ em complexos com íons lantanídeos. Para tanto, será preciso mapear o programa, localizando as sub-rotinas envolvidas nos cálculos espectroscópicos e determinar onde e quais modificações deverão ser realizadas.

1.2.2. Modelagem de complexos de lantanídeos aplicados à luminescência e catálise

1.2.2.1. Determinação de estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT)

Considerando a importância da presença de estados LMCT (do inglês “ligand to metal charge transfer”) em complexos com lantanídeos, especialmente Eu(III), e a significativa dificuldade na determinação experimental dos estados LMCT em complexos contendo cromóforos, o objetivo é testar e validar uma nova metodologia para a determinação de estados LMCT em termos das energias de ionização e afinidades eletrônicas. Os complexos estudados inicialmente foram aqueles cujas bandas LMCT estão estabelecidas experimentalmente, como os criptatos $[\text{Eu}(\text{C}2.2.1)]^{3+}$ e $[\text{Eu}(\text{C}2.2.2)]^{3+}$ com e sem moléculas de água coordenadas, e os aqua-complexos $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ e seus análogos hidrolisados $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_{9-n}(\text{OH})_m]^{3-m}$. Uma vez validada esta metodologia, pretende-se determinar estados LMCT para compostos contendo cromóforos.

1.2.2.2. Efeitos do contra-íon sobre as estruturas e luminescência de complexos com íons lantanídeos

Estudar complexos com Eu(III) e ligantes *o*-fenantrolina (phen) e éter 12-coroa-4 (12C4), com os seguintes contra-íons $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , ClO_4^- , NO_3^- e SCN^- ; além da H_2O . Estes complexos mostraram variações no espectro de emissão em função dos contra-íons, indicando uma possível coordenação seletiva destes ânions. Objetiva-se então determinar as

estruturas moleculares, estados excitados dos ligantes, bem como, as taxas de transferência de energia e rendimento quântico dos complexos $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2\text{X}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-n)+}$, na tentativa de corroborar e explicar as propriedades espectroscópicas observadas.

1.2.2.3. Rendimento quântico de emissão de novos complexos de lantanídeos luminescentes

Estudar complexos de Eu(III) e Tb(III) com ligantes 5Li-IAM contendo os seguintes substituintes: H, F, Cl, Br, OCH₃, NO₂, SO₃H, OH e (C=O)NHCH₃. A determinação dos estados excitados dos ligantes, taxas de transferência de energia e rendimento quântico objetiva fornecer indicações sobre os complexos mais promissores para a síntese.

1.2.2.4. Reação de hidrólise de ésteres de fosfato catalisada por complexos de lantanídeos

Pretende-se determinar a ação catalítica de complexos de lantanídeos na reação de hidrólise do éster de fosfato 8-quinolil hidrogenofosfato com o objetivo de estabelecer os mecanismos de reação, obter os estados de transição e propor novos catalisadores baseados em íons lantanídeos que sejam seletivos e proporcionem um controle da cinética da reação.

1.3. Íons lantanídeos e seus complexos

Os lantanídeos formam um grupo especial com quinze elementos: do lantânio ($Z = 57$) ao lutécio ($Z = 71$). Os seus íons trivalentes, Ln(III), apresentam configuração eletrônica $\{\text{Xe}\} 4f^n$ ($n = 0, 1, \dots, 14$) no estado fundamental e a regularidade de suas propriedades pode ser sistematizada por esta estrutura eletrônica. São elementos singulares da tabela periódica, devido às suas reatividades químicas semelhantes e também por suas propriedades ópticas e magnéticas. A predominância do estado de oxidação (III) resulta do efeito de blindagem pelos orbitais de valência. Quando elétrons são removidos de um átomo de lantanídeo, os orbitais são estabilizados na ordem $4f > 5d > 6s$. Neste estado de oxidação, os elétrons $4f$ tornam-se internos, de forma que a remoção desses elétrons é energeticamente desfavorável⁷.

⁷ B. G. Wybourne *Spectroscopic properties of Rare Earths*, John Wiley & Sons: New York, 1965.

As configurações e a ocorrência de outros estados de oxidação para alguns dos elementos sugerem que existe alguma estabilidade extra quando o conjunto de orbitais $4f$ encontra-se semicompleto ou totalmente completo, de acordo com a regra de Hund, como é o caso dos íons Ce(IV), Eu(II) e Yb(II), com configurações eletrônicas f^0 , f^7 e f^{14} , respectivamente.

Dada a blindagem dos elétrons $4f$ pelas camadas eletrônicas radialmente externas $5s^2$ e $5p^6$, as ligações químicas dos íons lantanídeos com os ligantes têm caráter predominantemente iônico. Os raios iônicos decrescem monotonicamente ao longo da série, dando origem ao termo “contração lantanídica”. A origem desta contração ainda está em estudo, mas sugere-se que seja devida ao decréscimo da carga nuclear efetiva ao longo da série devido à pequena capacidade de blindagem⁸ dos elétrons $4f$, bem como aos efeitos relativísticos⁹.

Os números de coordenação de íons Ln(III) são influenciados pela razão carga/raio e também por fatores estéricos e pela natureza dos ligantes, podendo variar de 6 (seis) até 12 (doze), sendo que os números de coordenação mais comuns são 8 (oito) e 9 (nove). Em solução, é possível a coexistência de espécies com números de coordenação diferentes¹⁰.

Complexos com íons lantanídeos apresentam propriedades luminescentes bastante peculiares. O espectro óptico é constituído por linhas de emissão estreitas, que são originárias de transições intraconfiguracionais $f-f$, podendo ter larguras à meia-altura inferiores a 1 nm. Isto é devido à fraca interação dos elétrons $4f$ com os ligantes. Em virtude dessa pequena interação com os ligantes, os elétrons $4f$ nos complexos têm características muito similares aos elétrons nos íons livres¹¹.

1.3.1. Propriedades luminescentes de complexos com íons lantanídeos

A luminescência é o fenômeno de emissão de radiação eletromagnética por uma substância ou um material como consequência da sua excitação. Quando moléculas absorvem fótons e sofrem excitações eletrônicas, e a relaxação para o estado fundamental ocorre pela emissão de fóton(s), tem-se a fotoluminescência.

⁸ F. A. Cotton, G. Wilkinson *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., John Wiley & Sons: New York, **1988**.

⁹ M. Dolg *Encyclopedia of Computational Chemistry*, eds. P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner, Wiley, Chichester, p. 1478, **1998**.

¹⁰ Th. Kowall, F. Foglia, L. Helm, A. E. Merbach *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3790.

¹¹ W. F. Sager, N. Filipescu, F. A. Serafin *J. Chem. Phys.* **1965**, *69*, 1092.

Quando este relaxamento é praticamente imediato, isto é, o tempo de vida do estado excitado é da ordem de 1 a 10 ns, tem-se a fluorescência, sendo fosforescência a denominação dos processos que envolvem maiores tempos de vida dos estados excitados (1 ms a 10 μ s). Quando a excitação ocorre devido a ação de um campo elétrico num material (semi)condutor tem-se a eletroluminescência.

A luminescência dos íons lantanídeos é, principalmente, originada de transições envolvendo os orbitais parcialmente ocupados $4f$, que são, em princípio, proibidas. Contudo, as misturas interconfiguracionais, efeitos de acoplamento spin-órbita, populações ativadas termicamente, dentre outros efeitos, além da complexação desses íons, faz com que as emissões $f-f$ sejam intensas. Estas emissões ocorrem geralmente na região do visível (Vis) do espectro eletromagnético, mas também nas regiões do infravermelho (IR) e do ultravioleta (UV). Íons lantanídeos com orbitais $4f$ completamente ocupados, Lu(III), ou vazios, La(III), não possuem luminescências associadas às transições $f-f$.

As propriedades fotofísicas dos complexos de lantanídeos são bem características, pois o espectro de absorção na região do UV-Vis consiste em bandas largas e intensas devido às transições localizadas nos ligantes, e o espectro de emissão em bandas estreitas devido às fracas transições $f-f$. Estas propriedades únicas se devem à blindagem dos elétrons nos orbitais $4f^n$ pelos elétrons nos orbitais preenchidos $5s^2$ e $5p^6$ radialmente externos, de forma que a influência do ambiente (campo ligante e solvente) nas transições associadas aos elétrons $4f^n$ é pequena comparada às interações eletrostáticas e aos acoplamentos spin-órbita entre estes elétrons. Em geral, a estrutura dos níveis de energia dos elétrons $4f^n$ dos íons Ln(III) é determinada pelas seguintes interações em ordem crescente: i) eletrostáticas elétron-elétron (desdobramentos da ordem de 10^3 – 10^4 cm^{-1}), ii) acoplamentos spin-órbita (desdobramentos da ordem de 10^2 – 10^3 cm^{-1}), e iii) campo ligante (desdobramentos da ordem de 1 – 10^2 cm^{-1})¹².

Os níveis de energia dos íons lantanídeos são, aproximadamente, denotados como $^{(2S+1)}L_J$, em que $(2S + 1)$ é a multiplicidade de spin, L é o número quântico de momento angular orbital e J é o número quântico de momento angular total. Na presença de um campo cristalino (efeito *Stark*), a degenerescência do número quântico J é (parcialmente) removida, podendo ser desdobrado em até $(2J + 1)$ níveis, dependendo da simetria do ambiente químico (o ambiente ao redor do íon lantanídeo será tratado ao longo deste texto como ‘campo ligante’).

Os níveis de energia de alguns dos íons lantanídeos trivalentes estão apresentados na figura 1.3.1^{12(a),(b)}, e nas tabelas 1.3.1 e 1.3.2 estão apresentados os valores numéricos para as transições entre os estados 4f-4f para os íons Eu(II) e Eu(III) obtidos do banco de dados NIST e da tabela de energias do Carnall^{12(a),(b)}. As transições *f-f* nos íons Ln(III) podem ocorrer por dipolo elétrico ou magnético ou acoplamento dinâmico¹³. Transições por dipolo elétrico requerem uma mudança de paridade das funções de onda dos estados final e inicial, de acordo com a regra de seleção de Laporte¹⁴.

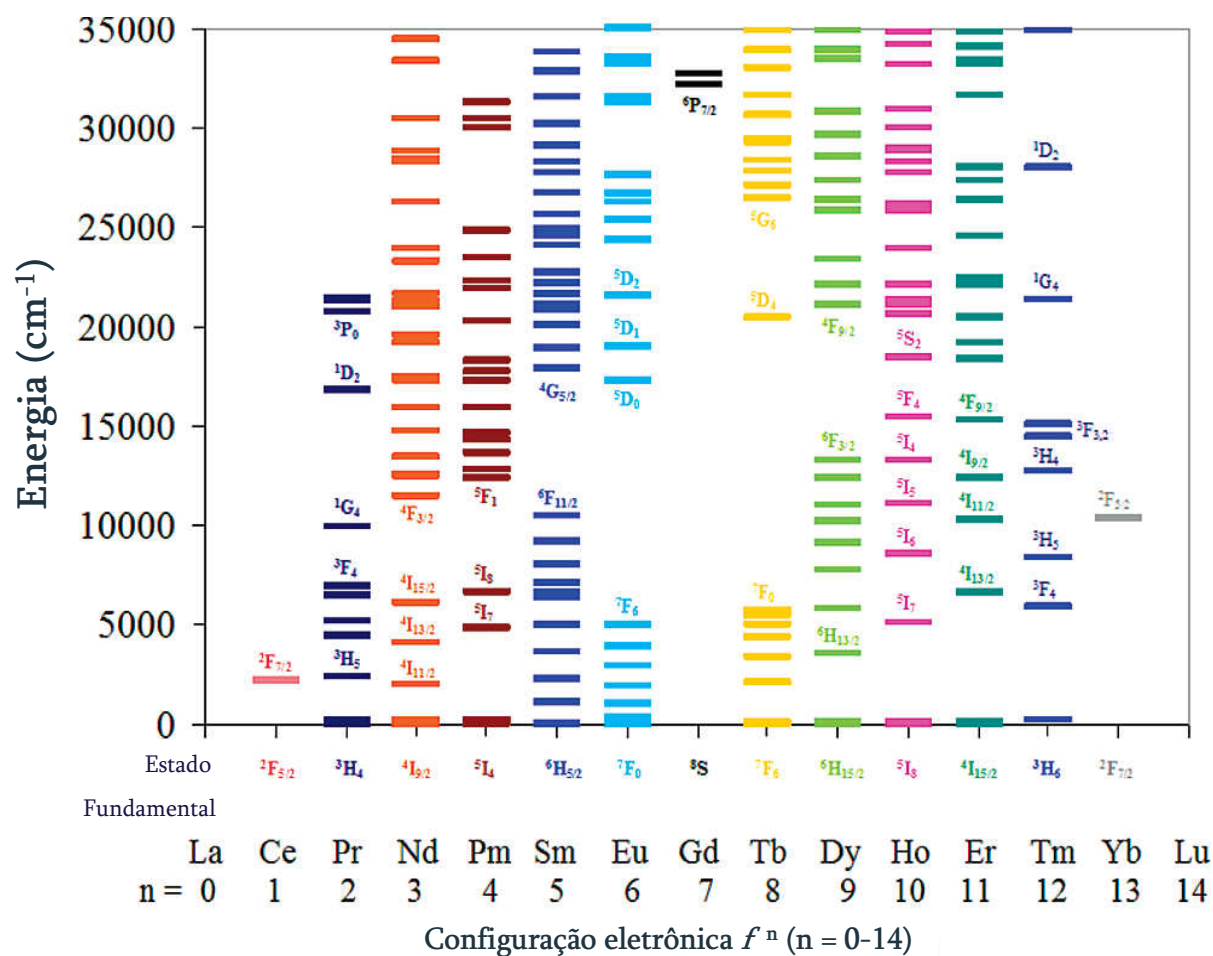


Figura 1.3.1. Diagrama de níveis de energia para íons lantanídeos trivalentes. Adaptada das refs. 12(a) e 12(b).

¹² (a) W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, *J. Chem. Phys.***1989**, 90, 3443; (b) [Ralchenko, Yu., Kramida, A.E., Reader, J., and NIST ASD Team (2008). NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5), [Online]. Acesso em 26/10/2009: <http://physics.nist.gov/asd3>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

¹³ O. L. Malta *Quim. Nova* **2003**, 26, 889.

¹⁴ G. Blasse, B. C. Grabmaier *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, **1994**.

Para os íons lantanídeos, esta regra pode ser relaxada pela parte ímpar do campo ligante, através da mistura de funções de onda de paridades opostas, tornando os mecanismos de transição por dipolo elétrico e por acoplamento dinâmico dominantes em complexos de lantanídeos. Se não for possível relaxar a regra de seleção de Laporte, por exemplo, quando íons lantanídeos são localizados num centro de simetria, somente transições por dipolo magnético são possíveis. A contribuição devido ao quadrupolo elétrico é muito pequena, e pode ser desprezada. Uma descrição quantitativa das transições por dipolo elétrico foi dada por Judd e Ofelt em 1962¹⁵.

A excitação direta de um íon lantanídeo incorporado numa certa matriz é o caminho mais simples para obter emissão do íon lantanídeo, mas a natureza proibida das transições $f-f$ torna a excitação direta difícil. Um meio mais eficiente de se observar a luminescência é excitar um ligante e transferir a energia de excitação ao íon lantanídeo. Este processo foi inicialmente investigado por Weissman em 1942 para os complexos com íons lantanídeos¹⁶.

Tabela 1.3.1. Energias das transições entre os estados $4f-4f$ para o íon Eu(II) ^{12(b)}.

Configuração	Termo	J	Nível (cm^{-1})
$4f^7$	^8S	7/2	0
$4f^7$	^6P	7/2	28.200,06
		5/2	28.628,54
		3/2	
$4f^7$	^6I	7/2	31.745,99
		9/2	31.954,21
		17/2	32.073,30
		11/2	32.179,55
		15/2	32.307,78
		13/2	32.314,14

¹⁵ (a) B. R. Judd *Phys. Rev.* **1962**, 127, 750. (b) G. S. Ofelt *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 511.

¹⁶ S. J. Weissman *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 214.

Tabela 1.3.2. Energias das transições entre os estados $4f$ - $4f$ para o íon $\text{Eu(III)}^{12(a),(b)}$.

Configuração	Termo	J	Nível ^{a)} (cm^{-1}) ^{12(b)}	Termo	J	Nível (cm^{-1}) ^{12(a)}
$4f^6$	${}^7\text{F}$	0	0	${}^7\text{F}$	0	0
		1	370		1	372
		2	1.040		2	1.026
		3	1.890		3	1.866
		4	2.860		4	2.823
		5	3.910		5	3.849
		6	4.940		6	4.907
$4f^6$	${}^5\text{D}$	0	17.270	${}^5\text{D}$	0	17.293
		1	19.030		1	19.027
		2	21.510		2	21.483
		3	24.390		3	24.355
		4	27.640			
				5L	6	25.325
					7	26.357
				5G	2	26.392
					3	26.622
					4	26.735
					6	26.752
					5	26.763
				5L	8	27.244
				5D	4	27.586
				5L	9	27.960
					10	28.427

^{a)} Os valores dos níveis de energia foram determinados por interpolação ou extrapolação de valores experimentais conhecidos, e a precisão/exatidão está refletida no número de algarismos significativos atribuídos a esses valores.

Este fenômeno, conhecido como “efeito antena” está ilustrado na figura 1.3.2 e consiste na absorção de radiação, geralmente na região do ultravioleta, pelos ligantes, que atuam como antenas, e a posterior transferência de energia intramolecular não-radiativa de estados excitados do ligante para estados excitados do íon lantanídeo, levando à luminescência (emissão) em regiões espectrais características do íon lantanídeo, por exemplo, vermelho,

verde e azul para Eu(III), Tb(III) ou Tm(III), respectivamente. Uma outra via de excitação, menos comum, além das “antenas” (cromóforos) são os estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT)¹⁷, estes estados podem atuar suprimindo ou favorecendo a luminescência. Os aspectos referentes às transições envolvendo estado LMCT serão abordados posteriormente no capítulo 3.

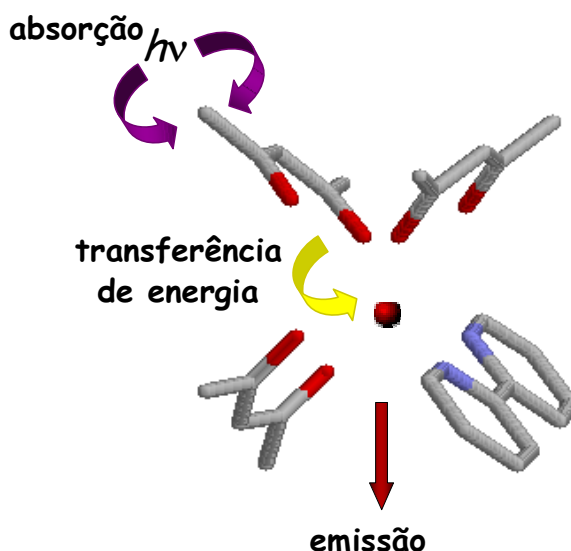


Figura 1.3.2. Ilustração do efeito antena em complexos de lantanídeos.

Uma característica interessante de complexos de lantanídeos fluorescentes é que eles absorvem radiação com frequências características do ligante e emitem com frequências características do íon metálico, sendo, por este motivo, denominados dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs).

Na otimização das propriedades luminescentes de complexos com íons lantanídeos, as taxas de transferência de energia (TE) entre os estados eletrônicos no complexo têm grande importância no rendimento quântico de luminescência. Existem dois mecanismos diferentes de transferência de energia entre ligantes-Ln(III): 1) transferência de energia não-radiativa por interação de coulômbica (direta)¹⁸ e 2) transferência de energia não-radiativa por interação de troca¹⁹.

¹⁷ L. van Pieterse, PhD Thesis, Universidade de Utrecht, Utrecht, Holanda, **2001**.

¹⁸ O. L. Malta *J. Lumin* **1997**, 71, 229.

¹⁹ F. R. G. e Silva, O. L. Malta *J. Alloys Comp.* **1997**, 250, 427.

Por ambos os mecanismos são requeridas a (quase-) ressonância entre os níveis de energia do ligante (doador) e do metal (emissor). No caso de interação direta, a transferência de energia é causada por interação dipolo-dipolo e de multipolo-multipolo de ordem superior. Se os estados doadores e emissores são espacialmente separados, os recobrimentos entre os orbitais do doador e do emissor são desprezíveis, e a interação coulômbica é o mecanismo dominante. Para que ocorra interação de troca, os recobrimentos entre os orbitais do doador e do emissor tornam-se importantes, e a dependência da taxa de transferência de energia com a distância entre doador e emissor é muito forte.

O rendimento quântico da luminescência depende de um balanço entre as taxas de absorção, as taxas de decaimento radiativas e não-radiativas nos ligantes e no íon lantanídeo, e das taxas de transferência de energia ligante–Ln(III). Dentre os vários fatores, o rendimento quântico da luminescência desses sistemas é freqüentemente governado pela posição dos estados excitados do ligante (singletos e tripletos) relativa à posição dos estados excitados emissores do íon Ln(III)²⁰. Assim, um bom ligante deve ter estados excitados com energias ligeiramente mais altas que o nível receptor do íon lantanídeo, mas não tão próxima que favoreça a retro-transferência de energia, essa diferença deve estar no intervalo 2.000-3.000 cm⁻¹. De forma geral, o rendimento quântico da luminescência de complexos com lantanídeos será maior para os complexos que tenham alto coeficiente de absorção, altas taxas de cruzamentos intersistema, altas taxas de transferência de energia ligante–Ln(III), taxas de retro-transferência de energia e de decaimentos não-radiativos desprezíveis. O coeficiente de absorção não é um problema de fato, pois muitos cromóforos orgânicos absorvem fortemente. O cruzamento intersistema pode ser melhorado pela adição de átomos pesados ao ligante. A transferência de energia é principalmente determinada pela distância e posição relativa dos níveis doadores e aceitadores de energia do ligante e íon lantanídeo, respectivamente. Os decaimentos não-radiativos são mais difíceis de serem controlados, pois dependem de vários fatores, dentre eles, da presença de estados de transferência de carga na região dos níveis de energia doadores e aceitadores, e de osciladores com alta frequência, por exemplo, O–H.

²⁰ M. Latva, H. Takalo, V. M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodriguez-Ubis, J. Kankare *J. Lumin.* **1997**, 75, 149.

Os processos que podem ocorrer após a absorção de energia pelos ligantes em um complexo com íons lantanídeos em resumo são:

- i) fluorescência no ligante ($S_1 \rightarrow S_0$);
- ii) transferência de energia (TE) dos estados singletos do ligante para estados do íon lantanídeo;
- iii) retro-transferência de energia (RTE) dos estados do íon lantanídeo para os estados singletos do ligante;
- iv) transferência de energia dos estados singletos do ligante para possíveis estados de transferência de carga;
- v) decaimentos não-radiativos dos estados de transferência de carga;
- vi) cruzamento intersistema (ISC) singleto $\rightarrow$ tripleto no ligante;
- vii) fosforescência do ligante;
- viii) transferência de energia dos estados tripletos do ligante para os estados do íon lantanídeo;
- ix) retro-transferência de energia dos estados do íon lantanídeo para os estados tripletos do ligante;
- x) decaimentos não-radiativos dos estados excitados do íon lantanídeo;
- xi) decaimentos radiativos dos estados excitados do íon lantanídeo.

Em geral, o processo em que a energia é transferida via estado tripleto é considerado mais eficiente, não apenas pelo fato dos tempos-de-vida dos estados singletos serem muito mais curtos que os dos estados tripletos, mas também porque o cruzamento intersistema singleto $\rightarrow$ tripleto é eficiente devido a presença do íon lantanídeo que apresenta alto valor do acoplamento spin-órbita (“efeito do átomo pesado”).

Uma representação esquemática e simplificada destes processos está ilustrada no diagrama de Jablonski na figura 1.3.3. Neste diagrama os estados eletrônicos moleculares são representados por linhas horizontais indicando suas energias relativas, e são agrupados por multiplicidade em colunas. Os processos de excitação e relaxação que interconvertem estados são indicados por setas. As transições radiativas são geralmente representadas por setas cheias, enquanto transições não-radiativas são geralmente representadas por setas onduladas ou tracejadas. Os processos que incluem bandas de transferência de carga não foram ilustrados, pois serão tratados em mais detalhes no capítulo 3.

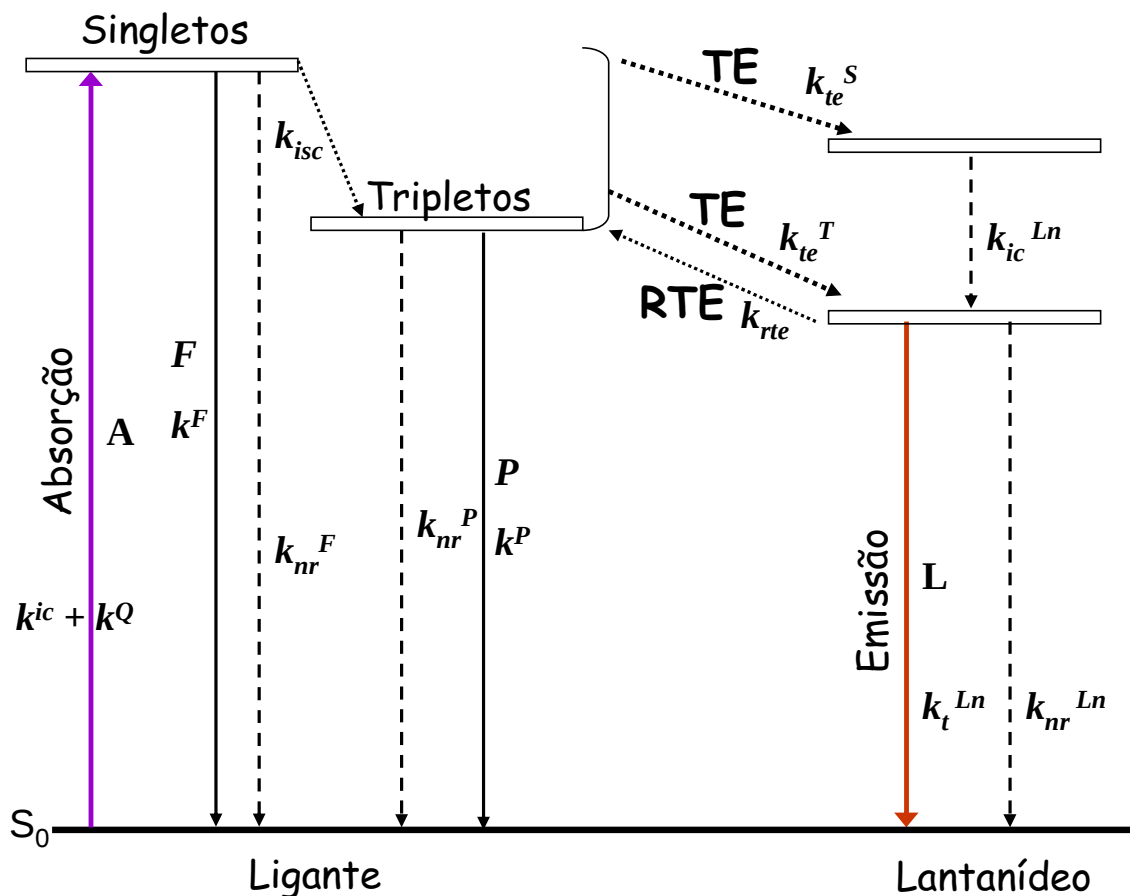


Figura 1.3.3. Diagrama de Jablonski para os processos básicos de migração de energia envolvidos na fotoluminescência. TE e RTE denotam processos de transferência e retro-transferência de energia. F corresponde à fluorescência, P à fosforescência, L à luminescência, T ao estado tripleto, S ao estado singleto, isc ao cruzamento intersistema; nr aos processos não-radiativos e ic à conversão interna. Os k 's representam as respectivas taxas de transição.

1.3.2. Métodos computacionais no tratamento de complexos com íons lantanídeos

As diversas propriedades químicas e físicas dos complexos com íons lantanídeos, particularmente, as suas estruturas moleculares e eletrônicas têm sido estudadas por uma variedade de métodos experimentais e teóricos/computacionais.

A determinação da estrutura molecular por meios computacionais pode ser realizada com métodos de mecânica molecular^{21,22} e com métodos de química quântica semiempíricos²³, *ab initio*^{24,25} e de teoria do funcional da densidade (DFT)^{26,27}. Métodos de mecânica molecular descrevem os sistemas por um conjunto de funções potenciais baseadas, em geral, no modelo de oscilador harmônico, enquanto os métodos quânticos utilizam funções de onda ou densidades eletrônicas. Os métodos de mecânica molecular, apesar de serem rápidos e eficientes, têm aplicação limitada, pois possuem muitos parâmetros específicos e pequenas alterações estruturais ou de número de coordenação requerem novas parametrizações. Os métodos quânticos *ab initio* e DFT, apesar de serem muito precisos, apresentam altas demandas computacionais, e para aplicações práticas são limitados a complexos relativamente pequenos e que utilizem potencial efetivo de caroço (ECP) que, em geral, incluem os elétrons 4f, ECP(4f), para a descrição do íon Ln(III)²⁸. Por outro lado, os métodos semiempíricos têm menor demanda computacional, pois muitas integrais são desconsideradas ou substituídas por expressões algébricas contendo parâmetros ajustados para reprodução de resultados experimentais e/ou *ab initio*. Dentre os métodos semiempíricos, um dos modelos mais bem sucedidos para a determinação da estrutura molecular de complexos com íons Ln(III) é o SMLC ("*Sparkle Model for Lanthanide Complexes*")^{29,30} que foi recentemente aperfeiçoado e denominado Sparkle/AM1³¹. O íon Ln(III) é descrito por um caroço com carga +3e (não ajustável), um potencial exponencial repulsivo (parâmetros ajustáveis), e uma série de funções Gaussianas descrevendo as interações com outros caroços (parâmetros ajustáveis).

²¹ B. P. Hay *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2876.

²² R. Fossheim, H. Dugstad, S. G. Dahl *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 819.

²³ M. J. S. Dewar, E. G. Zoebish, E. F. Healy e J. J. P. Stewart *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.

²⁴ C. E. Dykstra, J. D. Augspurger, B. Kirtman, D. J. Malik *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 2, chap. 3, VCH, New York, **1991**.

²⁵ D. B. Boyd *Reviews in Computational Chemistry*, V. 2, chap. 9, VCH, New York, **1991**.

²⁶ J. A. Pople, P. M. W. Gill, B. G. Johnson *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 199, 557.

²⁷ J. D. M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos – Simulação Computacional*. Ed. Livraria da Física, São Paulo, **2004**.

²⁸ M. Dolg *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, ed. J. Grotendorst, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 1, p. 479, **2000**.

²⁹ A. V. M. de Andrade, N. B. da Costa Jr., A. M. Simas, G. F. de Sá, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 227, 349.

³⁰ G. B. Rocha, R. O. Freire, N. B. da Costa Jr., G. F. de Sá, A. M. Simas *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2346.

³¹ R. O. Freire, G. B. Rocha, A. M. Simas *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3299.

Compostos de coordenação com íons lantanídeos constituem-se em desafios para os métodos de estrutura eletrônica³², pois os estados eletrônicos têm energias muito próximas (quase-degenerescências), altas multiplicidades e camadas abertas, os efeitos relativísticos são importantes, elétrons altamente localizados (4f) e deslocalizados (ligantes aromáticos), ligações químicas covalentes (intraligantes) e iônicas (ligantes-metal), grande número de átomos e elétrons, além da variedade e do alto número de coordenação. A determinação da estrutura eletrônica dos complexos de lantanídeos envolve, principalmente, a obtenção dos estados excitados singletos e tripletos centrados nos ligantes. Estes estados podem ser obtidos de maneira eficiente e precisa utilizando o método INDO/S³³ (do inglês "intermediate neglect of differential overlap - spectroscopic parametrization") com interação de configurações (CI), INDO/S-CI. Neste caso, os íons Ln(III) são simulados por uma carga pontual +3e. Os efeitos desta aproximação nos estados excitados nos ligantes são significativos e métodos alternativos foram propostos³⁴. O método INDO/S também foi parametrizado para actinídeos³⁵ e lantanídeos³⁶, incluindo interação de acoplamento spin-órbita (SO)³⁷. Este é um dos únicos métodos de química quântica disponível para o tratamento das energias de transição *f-f* do íon lantanídeo em complexos contendo muitos átomos. Porém, este modelo mostrou-se muito sensível ao campo ligante, devido aos orbitais de caroço 5s e 5p terem sido parametrizados implicitamente no modelo. Logo, os efeitos de blindagem sobre os orbitais 4f não são considerados de maneira adequada. Ao longo do texto, o termo "blindagem" será utilizado de modo a explicar o efeito de proteção dos orbitais radialmente externos sobre os orbitais 4f, em relação ao campo ligante, e não de blindagem dos elétrons dos orbitais mais internos sobre os mais externos, em relação à carga nuclear efetiva.

³² M. Dolg, H. Stoll *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, chap. 152, eds. K. A. Gschneider Jr., L. Eyring, Amsterdam, 1996.

³³ (a) J. Ridley, M. C. Zerner *Theor. Chim. Acta* **1973**, 32, 111; (b) J. Ridley, M. C. Zerner *Theor. Chim. Acta* **1976**, 42, 223; (c) M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kiirchner, U. T. Mueller-Westerhoff *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 589.

³⁴ H. J. Batista, R. L. Longo *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, 90, 924.

³⁵ M. G. Cory, S. Köstlmeier, M. Kotzian, N. Rösch, M. C. Zerner *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 1353.

³⁶ M. Kotzian, N. Rösch, M. C. Zerner *Theor Chim Acta*. **1992**, 81, 201.

³⁷ M. Kotzian, N. Rösch, M. C. Zerner *Int. J. Quantum Chem.* **1991**, S 25, 545.

Em suma, no capítulo 2 será apresentada a implementação, parametrização e aplicação do modelo INDO/S-CI modificado para incluir os efeitos dos elétrons nas camadas 5s e 5p explicitamente. No capítulo 3 será apresentado e aplicado um novo modelo para a determinação das energias dos estados de transferência de carga LMCT baseado em energias de ionização e afinidades eletrônicas obtidas com métodos de química quântica. No capítulo 4 os diversos métodos de química quântica e estrutura eletrônica são utilizados na interpretação e explicação das propriedades espectroscópicas e catalíticas observadas em diversos laboratórios no país e no exterior. Cada capítulo apresenta detalhes sobre os sistemas e metodologias, resultados, discussões e conclusões, assim como perspectivas para desenvolvimentos futuros.

Capítulo 2

Implementação do tratamento explícito dos elétrons $5s^2$ e $5p^6$ no modelo INDO/S do programa ZINDO

2.1. Introdução

As propriedades luminescentes de compostos contendo íons lantanídeos são de grande importância tecnológica, dadas as peculiaridades e especificidades das transições eletrônicas nestes compostos. Em geral, as energias e intensidades destas transições, dentre outras propriedades, podem ser calculadas usando modelos teóricos detalhados, principalmente, os baseados na teoria de campo ligante³⁸. Contudo, devido ao número de parâmetros ajustáveis baseados em dados experimentais necessários nestes modelos de campo ligante, sua aplicabilidade na racionalização e na predição destas transições é limitada. Já a aplicação de métodos de química quântica no estudo destas transições ainda é muito limitada devido aos inúmeros problemas teóricos e computacionais relacionados com compostos com lantanídeos, por exemplo, *i*) sistemas de camada aberta com altas multiplicidades; *ii*) multipletos muito próximos em energia, causando quase-degenerescências (dificultando a convergência do campo-autoconsistente, por exemplo); *iii*) muitas configurações acessíveis e acopladas (grande espaço configuracional); *iv*) efeitos relativísticos escalares e de acoplamento spin-órbita significativos; *vi*) caráter iônico das ligações Ln(III)-ligantes e caráter covalente das ligações intraligantes; *vii*) número de átomos e elétrons excedendo a 50 e 200, respectivamente (causando uma alta demanda computacional, por exemplo).

Nesse contexto, os métodos quânticos semiempíricos³⁹ parecem ser os mais adequados para a realização desses cálculos. Dentre eles, o modelo INDO/S-CI (do inglês, "Intermediate Neglect Differential Overlap/Spectroscopic - Configuration Interaction")^{40,41,42} implementado no programa ZINDO⁴³ é um dos mais simples e versáteis, pois inclui interação de configurações (CI) e acoplamentos spin-órbita (SO), além de utilizar poucos parâmetros ajustáveis e possuir várias implementações para o tratamento de sistemas com camadas abertas, e sua demanda computacional permite sua aplicação a problemas de interesse prático e experimental.

³⁸ D. Garcia e M. Faucher *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, eds. K. A. Gschneider, L. Eyring, Vol. 21, chap. 144, Amsterdam, **1995**.

³⁹ M. C. Zerner *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 2, chap. 8, VCH, New York, **1991**.

⁴⁰ (a) J. Ridley, M. C. Zerner *Theor. Chim. Acta* **1973**, 32, 111; (b) J. Ridley, M. C. Zerner *Theor. Chim. Acta* **1976**, 42, 223; (c) M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kiirchner, U. T. Mueller-Westerhoff *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 589.

⁴¹ M. G. Cory, S. Köstlmeier, M. Kotzian, N. Rösch, M. C. Zerner *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 1353.

⁴² M. Kotzian, N. Rösch, M. C. Zerner *Theor. Chim. Acta.* **1992**, 81, 201.

⁴³ M. C. Zerner *et al.*, ZINDO Manual, QTP, University of Florida, Gainesville, **2000**.

Além disso, o Grupo de Química Teórica e Computacional da UFPE possui o código-fonte da versão 2000 do programa ZINDO, que atualmente é distribuído apenas comercialmente. Contudo, a precisão na reprodução de dados espectroscópicos, particularmente, para compostos com íons lantanídeos é, em alguns casos, questionável; como na determinação de energias de transição $f-f$.

Assim, um estudo realizado anteriormente visou testar este método para a obtenção de espectros de emissão (energias de transição $f-f$) de compostos com íons lantanídeos. Isto foi feito por meio da determinação da dependência das energias de transição $f-f$ no complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ obtidas com o método INDO/S-SOCI com: os parâmetros associados ao método (integrais de ressonância, constante de acoplamento spin-órbita); o protocolo de cálculo (espaço configuracional e estados de referência) e, com o campo ligante⁴⁴. De fato, as energias de transição $f-f$ calculadas no complexo são muito dependentes do campo ligante, ao contrário do observado experimentalmente em complexos com íons lantanídeos, e por isso foi obtida uma descrição inadequada das transições $4f-4f$.

Esta dependência pode ser atribuída ao fato de que no modelo utilizado (INDO/S- f), os elétrons das camadas $5s^2$ e $5p^6$ não são tratados explicitamente, e de fato, são incluídos no caroço (elétrons internos) e tratados implicitamente na parametrização. E assim, dada a menor extensão radial dos orbitais $4f$ em relação aos orbitais $5s$ e $5p$, os efeitos de blindagem dos elétrons nos orbitais $4f$ pelos elétrons nos orbitais $5s$ e $5p$ não são considerados convenientemente neste modelo, o que torna este método inadequado para descrever íons lantanídeos, desde que, esta é uma de suas propriedades fundamentais.

Neste sentido, foi desenvolvido um novo método para descrever quantitativamente as energias de transição $f-f$ em complexos de lantanídeos, através do tratamento explícito dos elétrons nos orbitais $5s$ e $5p$ no método INDO/S- f .

Nos itens 2.2 e 2.3, serão descritos de forma breve, respectivamente, o modelo INDO/S e o teste do programa ZINDO que motivou esta parte da tese. Em seguida, no item 2.4, serão apresentadas as etapas referentes a implementação do tratamento explícito dos elétrons nos orbitais $5s$ e $5p$ do modelo INDO/S.

⁴⁴ O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, C. M. Donegá, S. Alves Jr. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 282, 233.

2.2. O modelo INDO/S

O modelo INDO consiste em um nível intermediário de aproximação entre o CNDO (do inglês "Complete Neglect of Differential Overlap") e o NDDO (do inglês "Neglect of Diatomic Differential Overlap")⁴⁵. Em todos esses métodos faz-se uso da aproximação ZDO (do inglês "Zero Differential Overlap")^{45, 46} que considera nulo o recobrimento entre dois orbitais atômicos diferentes, em determinadas circunstâncias.

Na aproximação INDO os elementos de matriz de Fock, $F_{\mu\nu}$, têm a seguinte forma:

$$F_{\mu\mu}^{AA} = U_{\mu\mu}^{AA} - \sum_{\sigma, \lambda \in A} P_{\sigma\lambda} [(\mu\mu | \sigma\lambda) - 1/2(\mu\sigma | \mu\lambda)] + \sum_{\sigma \in B \neq A} P_{\sigma\sigma} (\bar{\mu}\bar{\mu} | \bar{\sigma}\bar{\sigma}) - \sum_{B \neq A} Z_B (\bar{\mu}\bar{\mu} | s^B s^B) \quad 2.2.1$$

para os mesmos orbitais atômicos no mesmo centro, e

$$F_{\mu\nu}^{AA} = \sum_{\sigma, \lambda \in A} P_{\sigma\lambda} [(\mu\nu | \sigma\lambda) - 1/2(\mu\sigma | \nu\lambda)] \quad \mu \neq \lambda \quad 2.2.2$$

para orbitais atômicos distintos centrados no mesmo átomo, e

$$F_{\mu\nu}^{AB} = 1/2[\beta_A(\mu) + \beta_B(\nu)]S_{\mu\nu} - 1/2P_{\mu\nu}(\bar{\mu}\bar{\nu} | \bar{\nu}\bar{\nu}) \quad A \neq B \quad 2.2.3$$

para orbitais atômicos distintos centrados em átomos diferentes. Nestas equações,

$$(\mu\nu | \sigma\lambda) = \int d\tau(1) d\tau(2) \chi_\mu^*(1)\chi_\nu(1) r_{12}^{-1} \chi_\sigma^*(2)\chi_\lambda(2) \quad 2.2.4$$

representa as integrais de repulsão elétron-elétron,

$$P_{\mu\nu} = \sum_a^{MO} C_{\mu a} C_{\nu a} n_a \quad 2.2.5$$

é a matriz densidade, expressa em termos dos números de ocupação n_a e dos coeficientes dos orbitais moleculares C 's, os índices $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ representam os orbitais atômicos, A e B os átomos de interesse com números atômicos Z_A e Z_B , respectivamente, (1) e (2) as coordenadas completas referentes aos elétrons 1 e 2, respectivamente, e $S_{\mu\nu}$, os elementos de matriz de recobrimento entre os orbitais μ e ν . Ainda,

$$U_{\mu\mu}^{AA} = \left(\chi_\mu^A \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_A}{R} + V^A \right| \chi_\mu^A \right) \quad 2.2.6$$

representa os termos de energia cinética eletrônica e de interação elétron-núcleo (número atômico Z_A), em que V^A é um potencial efetivo utilizado para manter a ortogonalidade entre os elétrons dos orbitais de valência com os elétrons internos (caroço).

⁴⁵ J. A. Pople, D. L. Beveridge *Approximate Molecular Orbital Theory*, New York, McGraw-Hill, 1970.

⁴⁶ P. Starynowicz *Polyhedron* **2003**, 22, 337.

Estes termos são parametrizados utilizando dados espectroscópicos dos átomos, e, portanto, não são calculados explicitamente. Os termos contendo orbitais atômicos do tipo $(\bar{\mu}^A \bar{\mu}^A|$, equações (2.2.1) e (2.2.3), indicam que estes orbitais atômicos χ_μ são substituídos por orbitais do tipo s para manter a invariância rotacional dos elementos de matriz. Além disso, no último termo da equação (2.2.1) aparecem interações das distribuições eletrônicas $\chi_\mu^{A*} \chi_\mu^A d\tau_1$ com os núcleos B . Estas interações são substituídas por integrais de dois-centros com simetria s , isto é,

$$(\mu^A | R_B^{-1} | \mu^A) \leftarrow (\bar{\mu}^A \bar{\mu}^A | s^B s^B) \quad 2.2.7$$

A razão para esta substituição está na compensação do desprezo das interações repulsivas entre os elétrons internos (caroço) e os de valência, bem como de sua ortogonalização. Logo, Z_B torna-se um número atômico efetivo. As integrais de ressonância, equação (2.2.3), dependem da matriz de recobrimento S , que é expressa em termos das integrais de recobrimento entre os orbitais atômicos como,

$$S_{\mu\nu} = \sum_l f_{\mu(l)\nu(l)}^{(l)} g_{\mu(l)\nu(l)}^{(l)} \langle (\mu(l) | \nu(l)) \rangle \quad 2.2.8$$

em que, g é um fator de transformação do referencial molecular para o referencial diatômico, e f são fatores de interação empíricos otimizados para reproduzir as separações energéticas dos estados excitados. Os parâmetros de ressonância β que aparecem na equação (2.2.3) são ajustados para reproduzir as energias de transição e suas forças de osciladores para algumas moléculas selecionadas. Por exemplo, para cada lantanídeo são três valores: $\beta_s = \beta_p$, β_d e β_f .

Para os cálculos espectroscópicos, os orbitais moleculares obtidos pela diagonalização da matriz de Fock na aproximação INDO/S são utilizados para construir a função de onda de interação de configurações (CI), que consiste em contribuições das substituições simples (CIS), duplas (CID), triplas (CIT), etc., isto é,

$$\Psi_{CI} = \Psi_0 + \sum_{i,a} d_{ia} \Psi_i^a + \sum_{i>j, a>b} d_{ia,jb} \Psi_{i,j}^{a,b} + \dots \quad 2.2.9$$

em que, Ψ_0 é o estado de referência, em geral, SCF, Ψ_i^a , $\Psi_{i,j}^{a,b}$, etc., representam determinantes obtidos de Ψ_0 por substituições simples, duplas, etc., respectivamente. A notação utilizada representa os orbitais moleculares ocupados por $i, j, k, \dots$ e os desocupados por $a, b, c, \dots$. Os coeficientes d 's de cada configuração são obtidos através da aplicação do princípio variacional utilizando a função de onda tentativa truncada representada na equação (2.2.9). Com isso, o problema CI torna-se um problema matricial, em que a matriz CI é diagonalizada para fornecer as energias dos estados fundamental e excitados, a partir das

quais, por diferença, é possível obter as energias das transições eletrônicas, e dos autovetores (d 's) as forças de osciladores associadas. Por exemplo, a matriz CISDT, $\mathbf{H}_{\text{CISDT}}$, é simétrica e tem a seguinte forma:

$$\mathbf{H}_{\text{CISDT}} = \begin{bmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & 0 & \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{i,j}^{a,b} \rangle & 0 \\ \langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_i^a \rangle & \langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_{i,j}^{a,b} \rangle & \langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_{i,j,k}^{a,b,c} \rangle \\ \langle \Psi_{i,j}^{a,b} | \hat{H} | \Psi_{i,j,k}^{a,b,c} \rangle \\ \langle \Psi_{i,j,k}^{a,b,c} | \hat{H} | \Psi_{i,j,k}^{a,b,c} \rangle \end{bmatrix} \quad 2.2.10$$

em que $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano. Os elementos da matriz CI podem ser expressos, após a adaptação por spin (método de Rumer), em termos das energias dos orbitais moleculares ϵ_i e ϵ_a , e das integrais Coulômbicas, J_{ia} , e de troca, K_{ia} . No caso do operador Hamiltoniano, $\hat{H}$, não ser dependente explicitamente do spin eletrônico, a integração sobre os spins desacopla os estados com multiplicidades diferentes, transformando a matriz CI numa matriz em blocos, que podem ser diagonalizados independentemente. Já, quando $\hat{H}$ depende do spin, como no caso da presença do acoplamento spin-órbita, estes blocos de multiplicidades diferentes serão acoplados e a matriz completa tem que ser diagonalizada. O operador de acoplamento spin-órbita utilizado na aproximação INDO/S-SOCI consiste apenas da contribuição de um-centro e um-elétron, e pode ser expresso como,

$$\hat{H}_{\text{so}} \cong \zeta^A(r) \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \quad 2.2.11$$

em que, $\hat{\mathbf{l}}$ é o operador vetor momento angular orbital e $\hat{\mathbf{s}}$ o operador vetor momento angular de spin de um dado elétron. A parte angular das integrais envolvendo $\hat{H}_{\text{so}}$ é calculada analiticamente na base dos harmônicos esféricos reais. As integrais radiais $\zeta^A(nl)$ são tomadas como parâmetros obtidos de espectroscopia atômica. As fontes destes dados experimentais para $\zeta^{\text{Ln}}(4f)$ variam, pois podem ser obtidos a partir de espectros atômicos ou de espectros de cristais, etc., logo, eles foram estimados dos dados experimentais de tal maneira que forneçam resultados adequados para moléculas com uma carga efetiva no metal entre 0 e +1. As integrais que acoplam os estados de multiplicidades diferentes na matriz CI são calculadas utilizando o método diagramático de Rumer das configurações eletrônicas. Na implementação atual do método INDO/S-SOCI no programa ZINDO, são incluídos na matriz CI os espaços de spin correspondentes a $\Delta S = \pm 1$ do estado de referência. Por exemplo, num cálculo com íon Eu(III), o estado fundamental SCF é calculado na multiplicidade septeto e os orbitais moleculares são utilizados para construir as configurações de referência para o CI,

que pode ter multiplicidades: septeto, quinteto ou tripleto. Escolhendo-se a multiplicidade septeto, será gerada uma matriz CI com multiplicidades noneto ($S + 1$), septeto (S) e quinteto ($S - 1$). Já se a multiplicidade escolhida para a referência do CI for quinteto, será gerada uma matriz CI com multiplicidades septeto ($S + 1$), quinteto (S) e tripleto ($S - 1$).

2.3. Testes do método INDO/S-SOCI original

A estrutura molecular do complexo escolhido para a avaliação do método INDO/S-SOCI, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, está ilustrada na figura 2.3.1 e foi obtida com o método *ab initio* RHF/6-31G* e ECP (potencial efetivo de caroço)⁴⁷ que trata implicitamente os elétrons internos inclusive os elétrons 4f, com o programa Gaussian98⁴⁸. A geometria final foi aproximadamente a de um antiprisma quadrado, em concordância com a proposição experimental⁴⁹ para este aqua-complexo.

Os cálculos espectroscópicos foram realizados com o método INDO/S-SOCI⁴⁷ implementado no programa ZINDO2000.

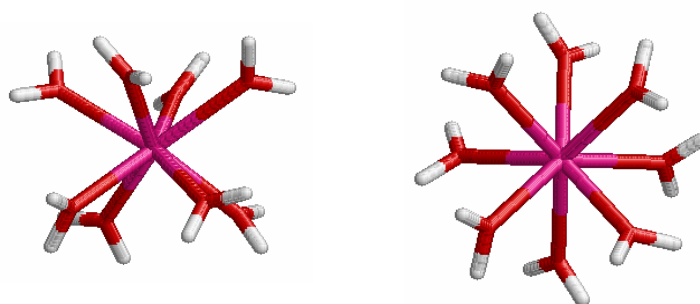


Figura 2.3.1. Estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, vista de ângulos diferentes.

Nos cálculos das transições *f-f* com o método INDO/S-SOCI foram abordadas as dependências destas transições com os seguintes parâmetros ou variáveis do modelo:

- i) parâmetros betas associados às integrais de ressonância (β) do oxigênio e Eu(III);
- ii) os fatores de interação associados às integrais de recobrimento;
- iii) as constantes de acoplamento spin-órbita ($\zeta(n,l)$);
- iv) a multiplicidade do estado de referência do CI: septeto e quinteto;
- v) o espaço configuracional do CI: CIS, CISD e CISDT.

⁴⁷ M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss *Theor. Chim. Acta* 1989, 75, 173.

⁴⁸ M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 98, Revision A.6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

⁴⁹ S. Chaussedent, A. Monteil, M. Ferrari, *J. Lumin.* 1997, 72, 567.

A dependência destas transições com o campo ligante foi determinada, em que, o campo ligante neste contexto refere-se ao ambiente químico ao redor do íon lantanídeo, e não ao modelo de tratamento dos efeitos dos ligantes sobre os níveis de energia do íon. Foram variadas a simetria do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$: cubo, antiprisma quadrado, cubo distorcido (esta seria uma geometria intermediária entre a cúbica e o antiprisma quadrado) como está ilustrado na figura 2.3.2, uma vez que as propriedades luminescentes dependem não apenas da natureza do íon lantanídeo, mas principalmente do seu ambiente químico (campo ligante).

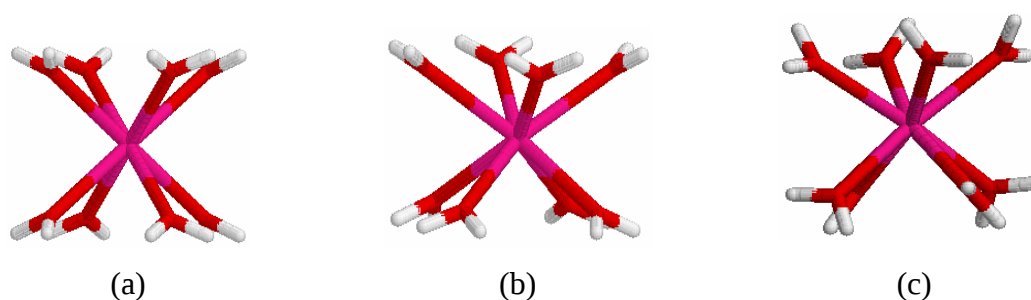


Figura 2.3.2. Estruturas idealizadas do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$: (a) cubo, (b) antiprisma quadrado e (c) cubo distorcido.

Uma descrição mais detalhada do procedimento seguido é (note que separação decimal está representada por ponto (".") e não vírgula (",") para fins de compatibilidade com o arquivo de entrada ("input") do programa ZINDO):

1) Alteração dos parâmetros β com as seguintes palavras-chave na seção \$CONTRL do arquivo de entrada ("input"):

LBETA(1) = a1 a2 a3 a4.....

BETA(1) = sp1 sp2 sp3 sp4 sp5 d f (eV)

em que "ai" são os números atômicos dos centros a serem alterados e "spi", "di" e "fi" são os novos valores de β para os orbitais *s* e *p*, *d* e *f*, respectivamente.

Os valores padrões ("default") destes parâmetros β em eV são armazenados nas sub-rotinas "paramb.f" e "paramz.f" do programa ZINDO. São eles:

```
LBETA(1) =      63      8      0      0      0      63      63
BETA(1) = -1.00000 -54.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -6.00000 -36.00000
```

2) Os fatores de interação foram modificados com a utilização da palavra-chave INTFA(1) na seção \$CONTRL do arquivo de entrada do programa. Os valores padrões ("default") para os fatores de interação estão armazenados na sub-rotina "getvar.f":

INTFA(1) = 1.00000 1.26700 0.58500 1.00000 1.00000 1.00000

3) As constantes de acoplamento spin-órbita, $\zeta(n,l)$, foram variadas com a inclusão da palavra-chave SPNORB = 1 na seção \$CONTRL do arquivo de entrada do programa, o que significa realizar um cálculo com acoplamento spin-órbita. Para variar os parâmetros padrões ("default") do programa, basta incluir os novos valores, em eV, na seção \$CIINPU do arquivo de entrada após o número atômico do centro a ser variado, no caso, 63 para o európio e 8 para o oxigênio. São eles:

63 0.390484 08 0.018846 00 00.000000 63 0.135131 63 0.161173

4) A multiplicidade do estado de referência do CI foi variada considerando-se a referência septeto ou quinteto. Isto pode ser feito incluindo a palavra-chave MULT = 7 ou 5 conforme a referência escolhida, na seção \$CONTRL no input. A multiplicidade do SCF é dada na seção \$CIINPU.

5) O espaço configuracional do CI foi gerado a partir de substituições simples, duplas e triplas. Esta escolha é feita na seção \$CIINPU do arquivo de entrada, escolhendo os números 1, 2 e 3 na geração das configurações para cada estado de referência.

Foram realizadas variações sistemáticas dos parâmetros a partir de seus valores padrões. Os resultados obtidos foram comparados às energias de transição estimadas a partir de um espectro de emissão de Eu(III) em água deuterada disponível na literatura⁴⁹, em que, não foi possível estimar as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$. Os valores estimados a partir do espectro experimental estão apresentados na tabela 2.3.1.

Tabela 2.3.1. Energias de transição experimentais para o íon Eu(III) em D₂O.

Transição	Energia de transição experimental ⁴⁹ (cm ⁻¹)
⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	17.270
⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	16.800 - 17.000
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	16.000 - 16.400
⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	15.200 - 15.400
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	14.100 - 14.500

Os resultados dessa comparação mostraram que as energias de transição $f-f$ do complexo [Eu(H₂O)₈]³⁺ não sofrem influência dos parâmetros ajustáveis beta (β) e nem dos fatores de interação, o que era esperado devido à natureza praticamente iônica da interação íon-ligante. As constantes de acoplamento spin-órbita para o oxigênio e as constantes de acoplamento spin-órbita p e d para o európio, também não influenciam as energias de transição $f-f$. No entanto, variações na multiplicidade do estado de referência, no espaço configuracional e na constante de acoplamento spin-órbita dos orbitais $4f$ (ζ_f) do európio, afetam significativamente as energias de transição $f-f$. Observou-se, como esperado, uma forte dependência das transições $f-f$ com o valor de ζ_f do Eu(III), em que, variações de $\pm 20\%$ do valor de ζ_f padrão levam a variações em média de 2.500 cm⁻¹. A natureza do estado de referência também é importante, pois a mudança da referência septeto (7) para quinteto (5) leva a variações de até 6.000 cm⁻¹ para CIS. O espaço configuracional do CI tem forte influência sobre as energias de transição $f-f$, por exemplo, para uma referência quinteto, foram encontradas variações de até 4.000 cm⁻¹ das energias de transição quando utilizamos CIS, CISD e CISDT.

O resultado em melhor concordância com os dados experimentais foi obtido com o valor padrão ("default") da constante de acoplamento spin-órbita, estado de referência do CI quinteto, e CI apenas com substituições simples (CIS). Para este conjunto de parâmetros e variáveis, o efeito do campo ligante foi determinado através de três geometrias distintas: cubo, antiprisma quadrado e cubo distorcido, ilustradas na figura 2.3.2., e das variações de ± 3 pm (= $\pm 0,3$ Å) nas distâncias Eu(III)–O.

O campo ligante também tem influência significativa nas energias de transição, pois distorções da simetria levam a variações de até 3.250 cm⁻¹, e variações das distâncias Eu-O (3 pm) de até 1.000 cm⁻¹. Assim, as comparações com o espectro experimental têm que ser cuidadosas, pois, nos espectros calculados, esta dependência com o campo ligante, pouco

característica para os íons lantanídeos, pode ser atribuída ao fato de que no modelo utilizado, os orbitais 5s e 5p foram parametrizados no caroço e não, explicitamente, de forma que os efeitos de blindagem desses orbitais sobre os orbitais 4f não estão sendo devidamente considerados

Deve-se salientar, contudo, que o parâmetro ζ_f foi fixado posteriormente durante o processo de parametrização do modelo, e que tanto o estado de referência quanto o espaço configuracional do CI também foram estabelecidos durante a parametrização. Logo, espera-se que estas dependências sejam resolvidas quando do tratamento explícito dos elétrons 5s e 5p e da parametrização do modelo para os íons de lantanídeos isolados.

Considerando as dificuldades encontradas durante o trabalho no que se refere à reprodutibilidade dos resultados com o programa ZINDO instalado em diferentes máquinas, sistemas operacionais e compiladores, foram realizados vários testes com o programa original com o objetivo de estabelecer a multiplicidade do CI e o espaço configuracional a ser utilizado nas parametrizações, e também para servirem como resultados de referência. Os valores dos parâmetros beta (β) associados às integrais de ressonância do oxigênio e európio, os fatores de interação associados às integrais de recobrimento e as constantes de acoplamento spin-órbita (ζ) foram fixados nos valores padrões ("default") do programa. Foi variado então, o protocolo de cálculo:

- i) a multiplicidade da referência do CI: septeto e quinteto;
- ii) o espaço configuracional do CI: CIS, CISD e CISDT;
- iii) o número de referências no CI, que para o metal (európio) podem ser utilizadas uma (1) ou sete (7) referências para cada estado.

Para o íon európio (III) isolado e para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ nas geometrias cúbica, antiprisma quadrado e de cubo distorcido, os resultados para os níveis $^5\text{D}_0$ e para os $(2J + 1)$ estados $^7\text{F}_J$, em melhor concordância com os valores experimentais (tabela 2.3.1) foram obtidos com o seguinte protocolo:

- multiplicidade do estado de referência do CI quinteto;
- espaço configuracional do CI gerado apenas a partir de substituições simples (CIS); e
- CI utilizando uma e sete representações irreduzíveis para cada multiplicidade.

Os resultados estão apresentados nas tabelas 2.3.2 e 2.3.3. Para os íons lantanídeos, os efeitos do acoplamento spin-órbita são maiores que os de campo cristalino, por isso os estados são representados pelos termos multipletos: $^{2S+1}\text{L}_J$ (degenerescência total $2J+1$) de um multipletos J. Cada coluna representa um cálculo (para o íon Eu(III) ou para as estruturas $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$).

Os cálculos fornecem os desdobramentos ($2J + 1$) para cada multiplete, em que, por motivos de simplicidade para análise, para o intervalo de estados 7F_2 até o 7F_6 , foram apresentados apenas o primeiro e o último nível "Stark".

Tabela 2.3.2. Energias (cm^{-1}) dos ($2J + 1$) níveis para o íon Eu(III) e para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, variando-se a simetria, utilizando a referência do CI quinteto, e espaço configuracional CIS para todas multiplicidades, com 7 referências para cada multiplicidade.

	Eu (III)	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$		
		Cubo	Antiprisma quadrado	Cubo distorcido
		Eu-O = 2,5558 Å	Eu-O = 2,5259 Å	Eu-O = 2,5198 Å
7F_0	0	0	0	0
7F_1	21	27	47	7
	83	122	187	127
7F_2	103	301	276	152
	374	441	538	516
7F_3	551	478	579	752
	1.089	1.284	1.212	1.215
7F_4	1.150	1.340	1.349	1.463
	1.962	2.195	1.995	1.971
7F_5	2.479	2.415	2.484	2.543
	3.100	3.402	3.202	3.240
7F_6	5.108	5.297	5.161	5.307
	5.204	5.750	5.414	5.533
5D_0	17.109	16.096	14.813	15.649

Pode-se notar que a energia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para o íon Eu(III) na tabela 2.3.2 (referência do CI quinteto/ espaço configuracional CIS/ 7 referências para cada multiplicidade) está em melhor concordância com o valor experimental do que aquela da tabela 2.3.3 (referência do CI quinteto/ espaço configuracional CIS/ 1 referência para cada multiplicidade). No entanto, as energias ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ encontram-se abaixo daquelas para os íons Eu(III) em ambos os casos, o que não é esperado ocorrer, uma vez que o campo ligante provoca o desdobramento dos níveis via efeito Stark. Dessa forma, as energias apresentadas na tabela 2.3.3 para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, apesar de discordarem mais dos valores

experimentais, são mais coerentes com a realidade fotofísica do que os resultados apresentados na tabela 2.3.2.

Pode-se notar que, as energias $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para os complexos apresentam variações de até 1.280 cm^{-1} e até 3.000 cm^{-1} em função do campo ligante, para os cálculos com sete e uma representações irreduzíveis, respectivamente.

Tabela 2.3.3. Energias (cm^{-1}) dos $(2J + 1)$ níveis para o íon Eu(III) e para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, variando-se a simetria, utilizando a referência do CI quinteto, e espaço configuracional CIS para todas multiplicidades, com 1 referência para cada multiplicidade.

		$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$		
	Eu (III)	Cubo	Antiprisma quadrado	Cubo distorcido
		Eu-O = 2,5558 Å	Eu-O = 2,5259 Å	Eu-O = 2,5198 Å
7F_0	0	0	0	0
7F_1	19	119	3	5
	90	327	164	288
7F_2	119	408	208	301
	233	496	353	533
7F_3	400	524	461	728
	811	1.282	907	1.213
7F_4	892	1.363	1.097	1.351
	1.582	2.026	1.565	1.883
7F_5	2.263	2.577	2.346	2.540
	2.809	3.415	2.814	3.189
7F_6	4.739	5.179	4.735	5.152
	5.016	5.867	5.289	5.574
5D_0	21.141	21.163	18.144	19.766

2.4. O programa ZINDO

O programa ZINDO é constituído por uma série de rotinas desenvolvidas para o cálculo da estrutura molecular e eletrônica de moléculas de porte médio e grande contendo metais, sendo um dos programas mais versáteis disponíveis para o tratamento de tais sistemas, além de possuir um grande número de opções de cálculo. O programa é baseado em

dois diferentes procedimentos semiempíricos: um método para calcular propriedades espectroscópicas e um método para calcular geometrias moleculares. Cada um tem um diferente conjunto de opções específicas. O programa foi parametrizado para toda a tabela periódica, incluindo as três séries de transição, lantanídeos e actinídeos; estados de camada aberta, para qualquer estado de spin; interação spin-órbita; CI em várias ordens e com multireferências; otimização de geometrias; mecânica molecular; campo de reação para efeitos de solvente; etc.

Os métodos SCF incluídos no ZINDO são RHF, ROHF, UHF, UHF seguido por aniquilação (UHFA), UHF seguido por projeção (PUHF), SUHF (o modelo que conecta UHF com ROHF através de uma restrição na Lagrangeana a qual se aplica o método variacional). A técnica de otimização de geometria mais comum é baseada no esquema quase-Newton BFGS, contudo, existem muitas outras técnicas disponíveis para otimizações, inclusive para o estado de transição. Também métodos como a teoria da perturbação de Nesbet-Epstein e a de segunda e de terceira ordem de Møller-Plesset, além do método de interação de configurações (CI) estão disponíveis para o tratamento dos efeitos da correlação eletrônica.

O programa ZINDO é constituído por um diretório principal, que contém o arquivo Makefile, o executável e um conjunto de subdiretórios, cuja maioria pertencem ao programa ZINDO. As sub-rotinas do ZINDO estão agrupadas em diferentes subdiretórios de modo a facilitar a navegação, por exemplo, as sub-rotinas que são chamadas durante um cálculo de interação de configuração estão localizadas no subdiretório chamado "ci". São eles: algebra/; ci/; classic/; control/; geometry/; guga/; gvb/; integrals/; interfaces/; io/; linear/; localization/; mndo/; moments/; properties/; scf/; solvent/; spinorbit/; útil/ e zblas/; além dos subdiretórios guga/, rpa/ e gfac/, associados aos três programas autônomos guga.x, rpa.x, e gfac.x. Cada um deles tem um Makefile separado, podendo ser chamado diretamente ou através do Makefile do ZINDO. O subdiretório "support/" contém vários programas do tipo "scripts" que são usados pelo Makefile. No subdiretório "lib/" estão armazenadas todas as bibliotecas. O subdiretório "tools" contém algumas sub-rotinas que podem ser utilizadas como filtros entre as diferentes partes do programa, bem como com outros programas. Os subdiretórios "include" e "cvs" têm a função de armazenar os arquivos gerais utilizados no comando "include" da linguagem Fortran e o repositório associado ao controle das modificações do programa fonte (cvs). O subdiretório "testdata/" contém exemplos de arquivos de entrada com os comandos disponíveis no programa. O Makefile é o arquivo que contém os comandos responsáveis pela compilação do programa; nele a arquitetura do computador em uso é determinada e as opções ("flags") de compilação são ajustadas.

O programa é gerenciado por um programa principal, de mesmo nome, ZINDO, que está armazenado no diretório "control/". Este programa principal é responsável por iniciar o cálculo, isto é, processar o arquivo com os dados de entrada do cálculo e iniciar a chamada das sub-rotinas adequadas para o tipo de cálculo definido pelo arquivo de entrada.

A implementação de novos parâmetros em um novo modelo, mediante a sua implementação computacional e posterior "ajuste" ou "parametrização", requer o conhecimento detalhado do funcionamento do programa, ou seja, das funções das suas sub-rotinas e das suas inter-relações. Assim, antes de iniciar o estudo para a implementação do tratamento explícito dos elétrons 5s e 5p no modelo INDO/S, foi realizado um mapeamento do programa com o intuito de interligar as sub-rotinas e facilitar a sua compilação durante a implementação dos orbitais.

O programa ZINDO com parametrização para íons lantanídeos foi mapeado, de tal modo que todas as 1.200 sub-rotinas e funções distribuídas em 772 arquivos e contidas em 22 diretórios foram inter-relacionadas, permitindo a obtenção de uma visão integrada do funcionamento do programa. Foi necessário, inicialmente, o estudo da linguagem de programação Fortran, na qual estão escritas as sub-rotinas do programa ZINDO.

Durante a implementação do tratamento explícito dos elétrons $5s^2$ e $5p^6$ no programa ZINDO, encontrou-se algumas dificuldades, em virtude, principalmente, de o programa ter um número significativo de sub-rotinas, de que as variáveis estavam definidas de maneira ambígua ou obscura nas diferentes sub-rotinas, de que não há um manual para auxiliar o programador, e que ainda alguns comentários no código fonte do programa estavam incorretos ou imprecisos. Com isso, foi necessária a compreensão do fluxo das sub-rotinas, além do fluxo dos dados e variáveis.

Cabe notar que, os cálculos iniciais para teste do modelo INDO/S-SOCI na reprodução das energias de transição $f-f$ foram realizados em um computador com arquitetura multiprocessada UltraSparc10 / 2,0 GB / 20 GB com sistema operacional Solaris, e o programa ZINDO foi compilado com o compilador Fortran77. Posteriormente, notou-se que os resultados obtidos não eram reproduzidos em computadores com arquitetura, sistema operacional e compiladores diferentes. Isso provavelmente deve-se a um problema de alocação dinâmica de memória e diferentes descrições de números reais (32×64 bits). Assim, vários testes foram realizados com o programa ZINDO em máquinas com arquitetura, sistema operacional e compiladores diferentes, de forma a obter energia de transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ próxima do experimental. De forma que o melhor resultado foi em uma máquina com

arquitetura Pentium D (Dual Core) - 2.8 2x 80 GB SATA1 1x 512 GB DDR, com sistema operacional Fedora Core 3 e o programa ZINDO foi compilado com o compilador "ifort" da Intel, versão 9.1.043, no qual a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ foi igual à 17.109 cm^{-1} . Assim, todos os cálculos da reparametrização foram realizados neste computador.

2.5. Modificação e implementação dos orbitais 5s e 5p no modelo INDO/S do programa ZINDO e reparametrização para o európio

As principais modificações do programa ZINDO para a implementação do tratamento explícito dos elétrons nos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ foram realizadas nas seguintes sub-rotinas:

- 1) BASAS localizada no diretório SCF contém a base associada a cada centro atômico;
- 2) DEFMVB localizada no diretório SCF contém os elétrons de caroço;
- 3) PARAM localizada no diretório SCF contém as energias de ionização;
- 4) UFORM localizada no diretório SCF na qual são calculadas as integrais de um centro; e
- 5) BLOCK1 localizada no diretório CONTROL, que armazena os expoentes e coeficientes das funções STO usados na descrição dos orbitais atômicos.

Na sub-rotina BASAS, a base para os lantanídeos é $6s \ 6p \ 5d \ 4f$ para os elétrons de valência e os demais elétrons são calculados implicitamente. Aqui, encontrou-se um dos maiores problemas na modificação e reparametrização do modelo. Não é possível expandir a base com a inclusão dos orbitais 5s e 5p, pela própria estrutura do programa, pois a base é definida pela configuração $ns, np, (n-1)d, (n-2)f$, de forma que não é possível ter mais de um número quântico por tipo de orbital (s, p, d, f). Assim, um artifício usado aqui, foi substituir os orbitais 6s e 6p pelos orbitais 5s e 5p. Isto só foi possível, porque as aplicações de interesse para íons lantanídeos e seus complexos são para o metal trivalente, neles, os orbitais 6s e 6p estão vazios. Assim, a base foi alterada para $5s \ 5p \ 5d \ 4f$ nesta sub-rotina.

Na sub-rotina DEFMVB, para os lantanídeos tem-se 54 elétrons no caroço. Foram retirados então, 8 elétrons referentes aos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ que agora serão tratados explicitamente.

Na sub-rotina PARAM, as energias de ionização para Eu são: 6,10 eV para o orbital 6s e 3,95 eV para o orbital 6p. As novas energias de ionização foram obtidas do cálculo com

o método BP/ZORA/SO/QZ4P com o programa ADF-2008.01⁵⁰, que são: 57,26 eV para o orbital 5s e 35,12 eV para o orbital 5p.

Na sub-rotina UFORM são calculadas as integrais de caroço de um elétron. As integrais de caroço são determinadas através da energia média das configurações atômicas. A energia média de uma configuração de um átomo ou íon é dada por:

$$E(s^k p^m d^n f^q) = kU_{ss} + mU_{pp} + nU_{dd} + qU_{ff} + \frac{k(k-1)}{2}W_{ss} + \frac{m(m-1)}{2}W_{pp} + \frac{n(n-1)}{2}W_{dd} + \frac{q(q-1)}{2}W_{ff} + kmW_{sp} + knW_{sd} + kqW_{sf} + mnW_{pd} + mqW_{pf} + nqW_{df} \quad 2.5.1$$

em que, W_{ij} é a média da energia de dois elétrons de um par de elétrons em orbitais χ_i e χ_j . As integrais de caroço U_{ii} (equação 2.1.1.6.) são então avaliadas pela remoção de um elétron de um orbital χ_i e igualada a diferença das energias das configurações entre cátion e átomo neutro com a respectiva energia de ionização.

Os processos de ionização envolvidos na determinação de cada integral U_{ii} considerando a base 6s 6p 5d 4f, são os seguintes:

$$(i) f^{n-3}d^1s^2 \rightarrow f^{n-3}d^1s^1 + (s) \quad U_{ss} = -IP_s - W_{ss} - W_{sd} - (n-3)W_{sf} \quad 2.5.2$$

$$(ii) f^{n-2}s^1p^1 \rightarrow f^{n-2}s^1 + (p) \quad U_{pp} = -IP_p - W_{sp} - (n-2)W_{pf} \quad 2.5.3$$

$$(iii) f^{n-3}d^1s^2 \rightarrow f^{n-3}s^2 + (d) \quad U_{dd} = -IP_d - 2W_{sd} - (n-3)W_{df} \quad 2.5.4$$

$$(iv) \quad (a) f^{n-3}d^1s^2 \rightarrow f^{n-4}d^1s^2 + (f) \\ (b) f^{n-2}s^2 \rightarrow f^{n-3}s^2 + (f)$$

$$\text{em que,} \quad U_{ff} = C_1^2 U_{ff}(a) + C_2^2 U_{ff}(b) \\ (a) U_{ff} = -IP_f - (n-4)W_{ff} - 2W_{sf} - W_{df} \\ (b) U_{ff} = -IP_f - (n-3)W_{ff} - 2W_{sf} \quad 2.5.5$$

⁵⁰ ADF2008.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.

O primeiro lantanídeo a ser reparametrizado foi o íon Eu(III), por estar entre aqueles mais utilizados nas sínteses e aplicações em fotônica e luminescência. Os cálculos foram realizados de modo a reproduzir as energias dos orbitais $5s$, $5p$, $4f$ e $5d$, obtidos a partir de um cálculo com o método BP/ZORA/SO/QZ4P com todos os elétrons explícitos, utilizando o programa ADF-2008.01. Os valores das energias dos orbitais para o íon Eu(III) são os seguintes (em E_h): $5s = -2,8$; $5p = -2,0$; $4f = -1,35$ e $5d = -1,01$.

Inicialmente, pensou-se em mudar a configuração eletrônica diretamente nas integrais de um elétron, mas isto não foi possível diante do problema de que a base utilizada no programa não permite uma expansão com novos orbitais. Como estas energias são determinadas utilizando a configuração do átomo neutro, a substituição dos orbitais $6s$ e $6p$ pelos orbitais $5s$ e $5p$ na base, implica na impossibilidade de se calcular as energias simplesmente mudando a configuração eletrônica, na qual agora faltariam os elétrons do orbital $6s$. Dessa forma, a melhor alternativa, nos testes da reparametrização, foi atribuir valores diretamente a cada integral U_{ij} . Todas as integrais foram alteradas, inclusive U_{dd} e U_{ff} , visto que, cada integral U_{ij} , contém termos referentes a mais de um tipo de orbital. Os valores padrões das integrais de caroço (em E_h) para o európio são:

$$U_{ss} = -1,95719; U_{pp} = -1,86448; U_{dd} = -2,81519 \text{ e } U_{ff} = -4,20050.$$

Os valores das integrais de caroço foram variados sistematicamente em função de um conjunto de expoentes para os orbitais $5s$ e $5p$, que serão mostrados mais adiante.

O modelo utiliza funções de Slater (STO) na representação dos orbitais. A parte radial das funções STO é dada por:

$$R_{nl}(r) = N_n r^{n-1} e^{(-\zeta r)} \quad 2.5.6$$

em que, a constante de normalização é dada por:

$$N_n = \left[\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n!)} \right]^{1/2} \quad 2.5.7$$

Os expoentes (ζ) das funções STO para os orbitais $6s$ e $6p$ foram alterados. As funções de extensão radial para o európio, com os orbitais da configuração original ($6s$ $6s$ $5d$ $4f$) foram determinados através do ajuste dos valores da parte radial da função STO em função da variação do raio. Estes valores foram obtidos usando os valores dos expoentes e coeficientes da parametrização original, e os coeficientes otimizados após o SCF em um cálculo para o íon Eu(III). No programa ZINDO, os orbitais s e p são descritos por uma função com um único expoente ("single-zeta"), com coeficientes iguais à 1 (um), e os orbitais d e f por funções com dois expoentes ("double-zeta"). Os expoentes e coeficientes fornecidos originais estão reproduzidos na tabela 2.5.1.

Tabela 2.5.1. Expoentes e coeficientes das funções de base STO para o átomo de európio.

	Expoentes		Coeficientes	
4f	7,342	3,038	0,7275	0,4421
5d	3,278	1,640	0,5466	0,5986
6s	1,656	-----	1,0000	-----
6p	1,448	-----	1,0000	-----

Os coeficientes otimizados após o SCF, determinados através de um cálculo para o íon Eu(III) com o programa ZINDO original, estão apresentados na tabela 2.5.2, bem como as energias para cada orbital molecular (MO).

O gráfico da figura 2.5.1 é referente às funções de extensão radial para o átomo Eu determinadas com o programa ZINDO original.

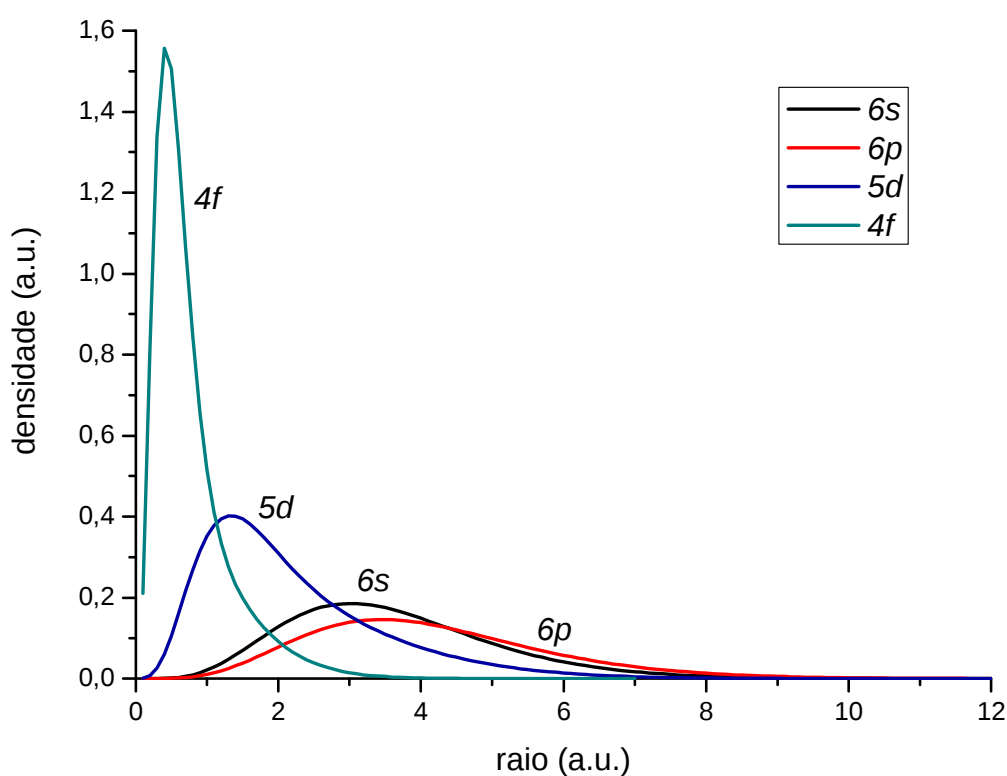


Figura 2.5.1. Funções de extensão radial para o európio, com os expoentes originais.

Tabela 2.5.2. Energias (E_h) dos orbitais e coeficientes para íon Eu(III), determinados no programa ZINDO original. A separação decimal está representada por ponto (".") e não vírgula (",").

OM 1		OM 2		OM 3		OM 4	
-1.288863		-1.288863		-1.288863		-1.288863	
Eu 4f(xyz)	0.888	Eu 4f(3yx ² -y ³)	1.000	Eu 4f(x ³ -3xy ²)	0.790	Eu 4fz(x ² -y ²)	-0.896
Eu 4fz(x ² -y ²)	0.332	Eu 4f(x ³ -3xy ²)	0.000	Eu 4f(xz ²)	0.487	Eu 4f(yz ²)	0.367
Eu 4f(yz ²)	0.300	Eu 4f(xz ²)	0.000	Eu 4f(z ³)	0.361	Eu 4f(xyz)	0.198
Eu 4f(xz ²)	0.085	Eu 4f(z ³)	0.000	Eu 4f(xyz)	-0.074	Eu 4f(z ³)	0.150
Eu 4f(z ³)	0.056	Eu 4f(xyz)	0.000	Eu 4fz(x ² -y ²)	0.061	Eu 4f(xz ²)	0.042
OM 5		OM 6		OM 7		OM 8	
-1.288863		-1.288863		-1.288863		-0.894168	
Eu 4f(z ³)	0.826	Eu 4f(yz ²)	0.881	Eu 4f(xz ²)	-0.671	Eu 5d(xz)	0.979
Eu 4f(xz ²)	-0.550	Eu 4f(xyz)	-0.385	Eu 4f(x ³ -3xy ²)	0.611	Eu 5d(z ²)	0.179
Eu 4fz(x ² -y ²)	0.104	Eu 4fz(x ² -y ²)	0.260	Eu 4f(z ³)	-0.394	Eu 5d(yz)	0.090
Eu 4f(x ³ -3xy ²)	-0.050	Eu 4f(z ³)	-0.079	Eu 4f(xyz)	0.127	Eu 5d(xy)	-0.030
Eu 4f(xyz)	-0.040	Eu 4f(xz ²)	-0.042	Eu 4fz(x ² -y ²)	-0.071	Eu 5d(x ² -y ²)	0.000
OM 9		OM 10		OM 11		OM 12	
-0.894168		-0.894168		-0.894168		-0.894168	
Eu 5d(x ² -y ²)	0.848	Eu 5d(xy)	0.836	Eu 5d(z ²)	0.967	Eu 5d(yz)	0.994
Eu 5d(xy)	0.523	Eu 5d(x ² -y ²)	-0.530	Eu 5d(xz)	-0.187	Eu 5d(xz)	-0.078
Eu 5d(z ²)	0.089	Eu 5d(z ²)	0.143	Eu 5d(xy)	-0.165	Eu 5d(z ²)	-0.070
Eu 5d(yz)	-0.001	Eu 5d(yz)	-0.002	Eu 5d(yz)	0.056	Eu 5d(xy)	0.014
Eu 5d(xz)	0.000	Eu 5d(xz)	0.000	Eu 5d(x ² -y ²)	0.000	Eu 5d(x ² -y ²)	0.000
OM 13		OM 14		OM 15		OM 16	
-0.788698		-0.695062		-0.695062		-0.695062	
Eu 6s	-1.000	Eu 6p(x)	-0.809	Eu 6p(y)	-0.899	Eu 6p(z)	-0.900
Eu 6p(y)	0.000	Eu 6p(y)	-0.438	Eu 6p(x)	0.395	Eu 6p(x)	-0.435
Eu 5d(xz)	0.000	Eu 6p(z)	0.392	Eu 6p(z)	-0.189	Eu 6p(y)	-0.002
Eu 4f(yz ²)	0.000	Eu 5d(z ²)	0.000	Eu 6s	0.000	Eu 6s	0.000
Eu 6p(z)	0.000	Eu 5d(xy)	0.000	Eu 5d(xz)	0.000	Eu 5d(z ²)	0.000

Nota-se a maior extensão radial dos orbitais 6s e 6p em relação ao orbital 5d. Os novos expoentes devem refletir a menor extensão radial destes em relação ao orbital 5d. Tentou-se obter o valor dos expoentes para os orbitais 5s e 5p através de cálculos com o método BP/ZORA/SO/DZP com o programa ADF-2008.01, que também utiliza funções de Slater (STO), no entanto, a base mínima disponível no programa é duplo-zeta (DZP), e não foi possível identificar os coeficientes otimizados após o SCF, para compor a função radial. Assim, os expoentes dos novos orbitais 5s e 5p foram determinados a partir de variações sistemáticas realizadas partindo dos valores originais, numa faixa que compreende os seguintes valores para os orbitais 5s e 5p, respectivamente: 2,2 até 3,0 e 2,0 até 2,8. Os limites inferiores e superiores de cada faixa correspondem a funções radiais cujas extensões radiais encontram-se dentro dos limites entre as funções 4f e 5d.

Os valores das integrais de caroço U_{ij} e dos expoentes ζ foram variados simultaneamente. Inicialmente, estas variações foram realizadas modificando os valores diretamente nas sub-rotinas e recompilando o programa para testar cada modificação. Embora, no manual de usuário do programa ZINDO, conste a possibilidade de modificar alguns parâmetros diretamente no arquivo de entrada ("input"), inclusive os valores dos expoentes e das integrais, isto só foi conseguido enquanto eram realizados os cálculos finais desta tese. Infelizmente, o manual do usuário é bastante incompleto, de forma que algumas possibilidades de cálculo foram viabilizadas apenas através de tentativa e erro.

Através das variações sistemáticas dos valores das integrais de caroço U_{ij} e dos expoentes ζ , foi estabelecido um conjunto de parâmetros que proporcionou a reprodução das energias dos orbitais obtidas com o método BP/ZORA/SO/QZ4P para o íon Eu(III).

Os melhores valores para os expoentes foram: 2,2 para o orbital 5s e 2,0 para o orbital 5p. Embora, estes valores reflitam funções radiais com extensão no limite da função radial do orbital 5d, valores superiores, que representam funções mais compactas, não reproduziram as energias dos orbitais obtidas com o método BP/ZORA/SO/QZ4P. Na figura 2.5.2 está apresentado um gráfico das funções de extensão radial, determinadas agora, com os novos expoentes, e coeficientes otimizados a partir de um cálculo com o programa ZINDO e o modelo INDO/S reparametrizado.

Os valores das integrais de caroço (em E_h) determinados para o európio foram:

$$U_{ss} = -5,4; U_{pp} = -4,7; U_{dd} = -4,4 \text{ e } U_{ff} = -5,65.$$

É importante salientar que o conjunto de parâmetros citados - número de elétrons do caroço, potenciais de ionização, expoentes da base, integrais de caroço - foram alterados de

forma que não apenas o número de elétrons e as extensões radiais dos orbitais 5s e 5p estivessem representadas, mas, também, as forças de repulsão e atração eletrônicas exercidas por eles. Dessa forma, podemos dizer que o efeito desses novos orbitais 5s e 5p sobre os orbitais 4f equivalem a um efeito de blindagem em relação ao campo ligante.

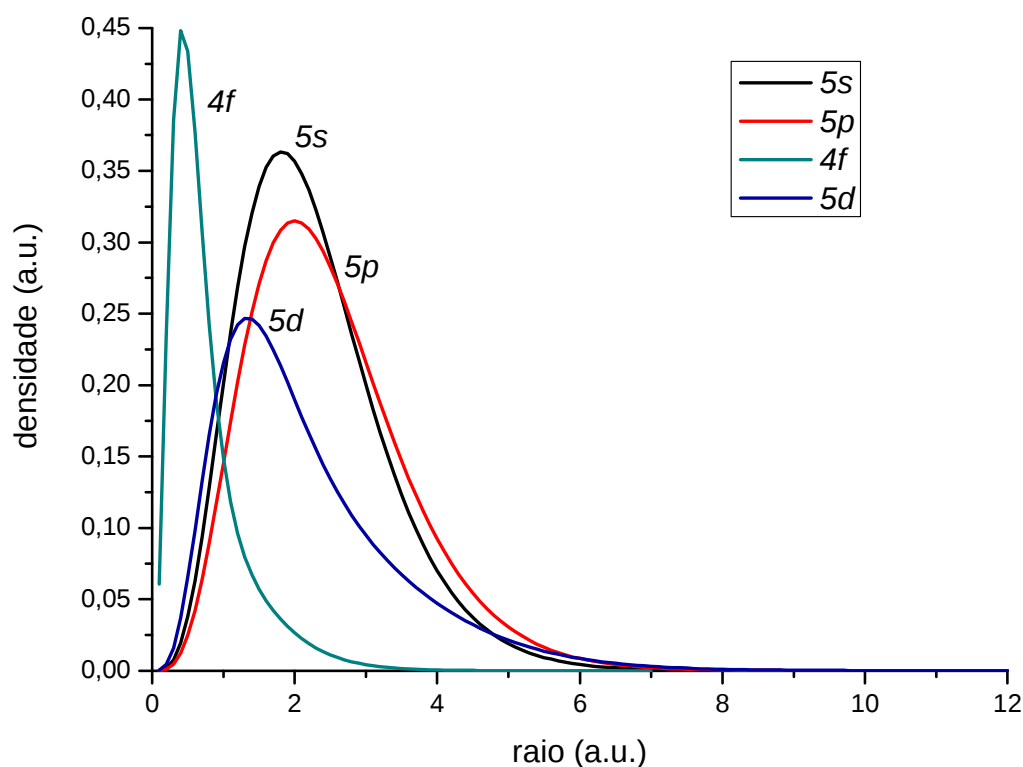


Figura 2.5.2. Funções de extensão radial para o európio, com os expoentes modificados.

Na tabela 2.5.3 estão apresentadas as energias dos orbitais e os coeficientes otimizados após o SCF (utilizados na determinação das funções de extensão radial), para o íon Eu(III), após as modificações realizadas para implementação dos orbitais 5s e 5p de maneira explícita no modelo INDO/S, do programa ZINDO.

Os cálculos espectroscópicos foram feitos com o mesmo protocolo dos cálculos realizados com o programa e o modelo original (tabelas 2.3.2 e 2.3.3), a saber,

multiplicidade do estado de referência do CI quinteto;

espaço configuracional do CI gerado apenas a partir de substituições simples (CIS); e

CI utilizando uma e sete representações irreduzíveis para cada multiplicidade

(Observação: os resultados com uma referência, também foram apresentados para efeito de comparação com os dados originais gerados com o mesmo protocolo).

Tabela 2.5.3. Energias (E_h) dos orbitais e coeficientes para o íon Eu(III), determinados com o programa ZINDO e o modelo INDO/S modificado com a inclusão dos orbitais 5s e 5p. A separação decimal está representada por ponto (".") e não vírgula (",").

OM 1		OM 2		OM 3		OM 4	
-2.801929		-2.024331		-2.023076		-2.022697	
Eu 5s	1.000	Eu 5p(x)	1.000	Eu 5p(y)	1.000	Eu 5p(z)	1.000
Eu 5d (x^2-y^2)	0.001	Eu 4f (x^3-3xy^2)	0.003	Eu 4f($3yx^2-y^3$)	0.002	Eu 4f(z^3)	-0.002
Eu 5d(z^2)	0.000	Eu 4f(xz^2)	-0.002	Eu 4f(yz^2)	0.001	Eu 4f(x^2-y^2)	0.000
Eu 5p(y)	0.000	Eu 5p(y)	0.000	Eu 4f(z^3)	0.000	Eu 5p(x)	0.000
Eu 4f(yz^2)	0.000	Eu 5p(z)	0.000	Eu 5p(x)	0.000	Eu 4f(yz^2)	0.000
OM 5		OM 6		OM 7		OM 8	
-1.376112		-1.371988		-1.301067		-1.299911	
Eu 4f(x^2-y^2)	-0.996	Eu 4f(yz^2)	-0.993	Eu 4f(x^3-3xy^2)	-0.962	Eu 4f($3yx^2-y^3$)	-0.993
Eu 4f(z^3)	0.091	Eu 4f($3yx^2-y^3$)	0.115	Eu 4f(xz^2)	-0.271	Eu 4f(yz^2)	-0.115
Eu 5p(z)	0.001	Eu 5p(y)	0.001	Eu 5p(x)	0.002	Eu 5p(y)	0.002
Eu 5p(y)	0.000	Eu 4f(x^2-y^2)	0.000	Eu 4f($3yx^2-y^3$)	0.000	Eu 4f(x^3-3xy^2)	0.000
Eu 4f(yz^2)	0.000	Eu 4f(z^3)	0.000	Eu 5p(y)	0.000	Eu 4f(z^3)	0.000
OM 9		OM 10		OM 11		OM 12	
-1.294785		-1.290364		-1.288297		-1.009674	
Eu 4f(xz^2)	0.962	Eu 4f(xyz)	1.000	Eu 4f(z^3)	0.996	Eu 5d(x^2-y^2)	-0.927
Eu 4f(x^3-3xy^2)	-0.271	Eu 5p(y)	0.000	Eu 4f(x^2-y^2)	0.091	Eu 5d(z^2)	0.374
Eu 5p(x)	0.003	Eu 4f(z^3)	0.000	Eu 5p(z)	0.002	Eu 5s	0.000
Eu 5p(y)	0.000	Eu 4f($3yx^2-y^3$)	0.000	Eu 5p(y)	0.000	Eu 5p(y)	0.000
Eu 4f($3yx^2-y^3$)	0.000	Eu 5d(x^2-y^2)	0.000	Eu 4f($3yx^2-y^3$)	0.000	Eu 5d(xz)	0.000
OM 13		OM 14		OM 15		OM 16	
-1.009284		-1.008801		-1.007546		-1.007390	
Eu 5d(xy)	-1.000	Eu 5d(xz)	1.000	Eu 5d(yz)	-1.000	Eu 5d(z^2)	-0.927
Eu 5d(xz)	0.000	Eu 5d(xy)	0.000	Eu 5d(z^2)	0.000	Eu 5d(x^2-y^2)	-0.374
Eu 5p(y)	0.000	Eu 5d(z^2)	0.000	Eu 5d(x^2-y^2)	0.000	Eu 5s	0.001
Eu 5d(x^2-y^2)	0.000	Eu 5p(y)	0.000	Eu 5p(y)	0.000	Eu 5d(yz)	0.000
Eu 5d(z^2)	0.000	Eu 4f(z^3)	0.000	Eu 5d(xy)	0.000	Eu 5d(xz)	0.000

Para o íon Eu(III) isolado e para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ nas geometrias cúbica, antiprisma quadrado e de cubo distorcido, os resultados para os níveis $^5\text{D}_0$ e para os $(2J + 1)$ estados $^7\text{F}_J$ estão apresentados nas tabelas 2.5.4 e 2.5.5 para os dois protocolos. Pode-se notar que, após as modificações, as energias da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ mostraram-se bastante

sensíveis ao protocolo de cálculo (tabelas 2.5.4 e 2.5.5), mas, para ambos os protocolos, mostram pouca sensibilidade com a variação do campo ligante. As energias determinadas para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ nas diferentes simetrias têm valores superiores às aquelas determinadas para o íon $\text{Eu}(\text{III})$. As energias $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ para o íon $\text{Eu}(\text{III})$ e para os complexos $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ apresentadas na tabela 2.5.4 (referência do CI quinteto/ espaço configuracional CIS/ 7 referências para cada multiplicidade) estão em melhor concordância com o valor experimental do que aquelas da tabela 2.5.5 (referência do CI quinteto/ espaço configuracional CIS/ 1 referência para cada multiplicidade). Nota-se ainda que as energias obtidas para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, utilizando sete referências no CI, apresentam melhor concordância com o valor experimental que o íon isolado.

Tabela 2.5.4. Energias (cm^{-1}) dos $(2J + 1)$ níveis para o íon $\text{Eu}(\text{III})$ e para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, variando-se a simetria, utilizando a referência do CI quinteto, e espaço configuracional CIS para todas multiplicidades, com 7 referências para cada multiplicidade.

	Eu (III)	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$		
		Cubo	Antiprisma quadrado	Cubo distorcido
		Eu-O = 2,5558 Å	Eu-O = 2,5259 Å	Eu-O = 2,5198 Å
$^7\text{F}_0$	0	0	0	0
$^7\text{F}_1$	20	6	22	1
	51	148	104	67
$^7\text{F}_2$	98	176	347	162
	446	441	747	518
$^7\text{F}_3$	485	561	809	588
	938	1.224	1.493	1.069
$^7\text{F}_4$	1.117	1.458	1.547	1.216
	2.033	1.918	2.251	1.983
$^7\text{F}_5$	2.506	2.386	2.948	2.215
	3.261	3.305	3.569	3.193
$^7\text{F}_6$	5.139	5.225	5.411	5.071
	5.304	5.426	5.708	5.285
$^5\text{D}_0$	16.411	17.248	17.683	17.171

Tabela 2.5.5. Energias (cm^{-1}) dos $(2J + 1)$ níveis para o íon Eu(III) e para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, variando-se a simetria, utilizando a referência do CI quinteto, e espaço configuracional CIS para todas multiplicidades, com 1 referência para cada multiplicidade.

	Eu (III)	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$		
		Cubo	Antiprisma quadrado	Cubo distorcido
		Eu-O = 2,5558 Å	Eu-O = 2,5259 Å	Eu-O = 2,5198 Å
$^7\text{F}_0$	0	0	0	0
$^7\text{F}_1$	28	87	7	4
	67	290	29	88
$^7\text{F}_2$	82	343	242	196
	315	521	355	672
$^7\text{F}_3$	327	648	387	703
	687	1.261	974	1.158
$^7\text{F}_4$	719	1.533	1.006	1.231
	1.613	1.870	1.723	1.966
$^7\text{F}_5$	2.204	2.534	2.406	2.261
	2.851	3.298	3.173	3.214
$^7\text{F}_6$	4.788	5.174	4.876	5.079
	5.035	5.561	5.296	5.409
$^5\text{D}_0$	20.921	23.502	23.082	23.506

Com a implementação dos orbitais 5s e 5p, as variações observadas em função do campo ligante mostram que foi obtido um efeito de blindagem da ordem de no máximo 500 cm^{-1} , para os cálculos do complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ em função do campo ligante, tanto nos cálculos com CI com sete representações irredutíveis, nos quais o efeito do campo ligante chegava antes à 1280 cm^{-1} , como nos cálculos com uma representação irredutível, nos quais as variações chegavam à 3.000 cm^{-1} . Estes resultados demonstram que, pelo menos para aqua-complexos, as modificações e parametrização preliminar para o Eu foram bem sucedidas, e são muito superiores aos resultados obtidos com o modelo INDO/S original e sua parametrização.

Na figura 2.5.3 os resultados tabelados em 2.3.2 e 2.5.4. estão representados graficamente. Pode-se observar nesta figura, a boa concordância entre as energias dos níveis $^5\text{D}_0$ para o complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ em função do campo ligante, com o valor experimental⁴⁹.

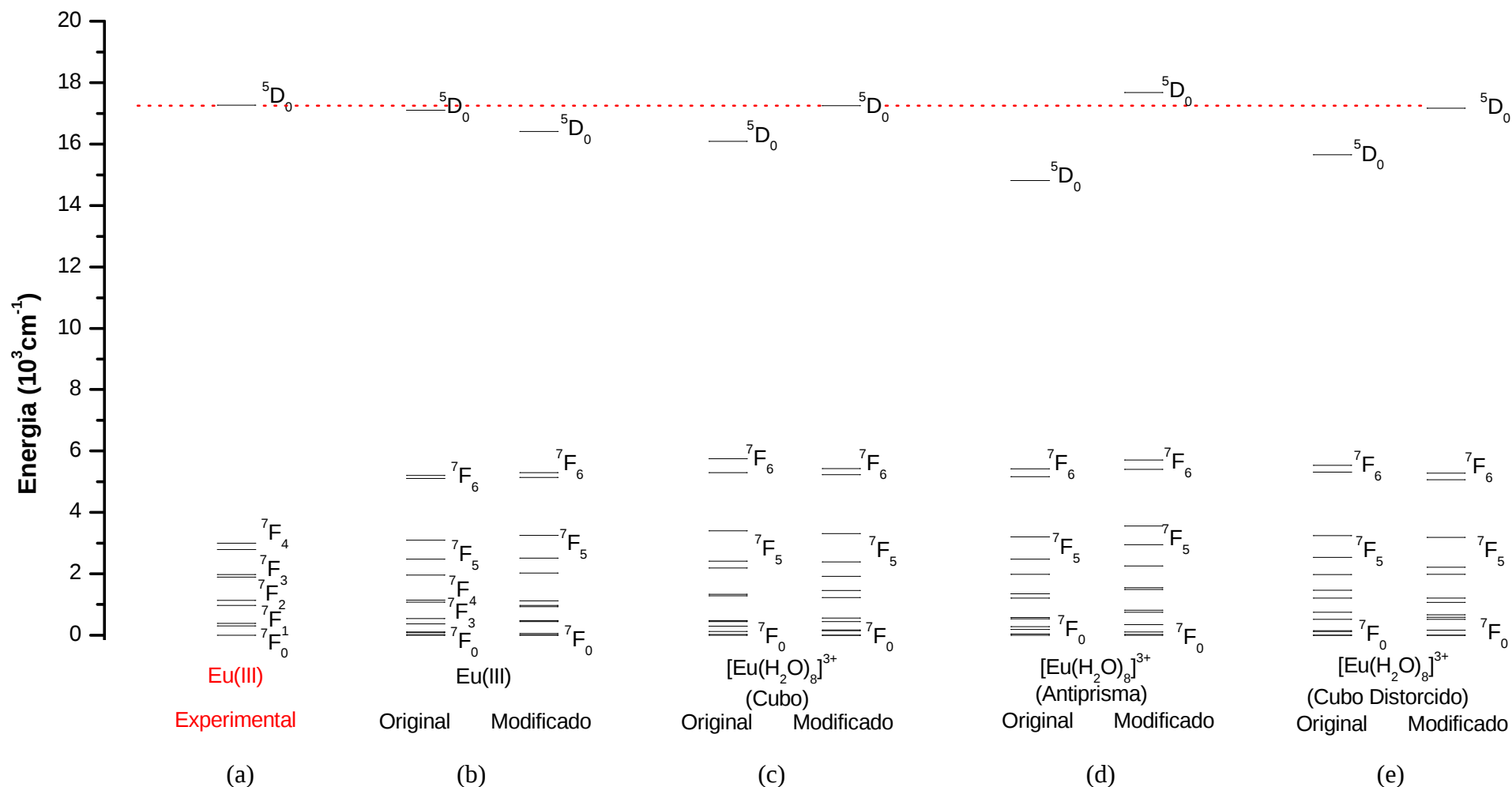


Figura 2.5.3. Dependência das energias do nível $^5\text{D}_0$ e dos $(2J + 1)$ níveis para os $^7\text{F}_J$ para o íon Eu(III) isolado e no complexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, antes e após a reparametrização do programa ZINDO, para estado de referência do CI quinteto, e espaço configuracional com sete referências e utilizando apenas substituições simples (CIS). (a) Eu(III) experimental; (b) Eu(III) isolado; $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ nas geometrias (c) cúbica, (d) antiprisma quadrado, e (e) cúbica distorcida.

2.6. Conclusões

Certamente que os valores das integrais de caroço e dos expoentes podem ser refinados utilizando um método de busca que permita variar e otimizar os seus valores de maneira mais abrangente. No entanto, o conjunto de parametrização determinado, já permitiu reproduzir as energias dos orbitais com boa precisão, conforme ilustrado na figura 2.5.3 e proporcionou a obtenção de energias de transição $f-f$ em boa concordância com os valores experimentais, além de terem sido obtidos efeitos de blindagem consideravelmente melhores em comparação com os cálculos realizados com o programa ZINDO e o modelo INDO/S original. De fato, esta é uma das grandes vantagens do modelo INDO/S-CIS, ou seja, o número de parâmetros do modelo é pequeno e quase todos os parâmetros têm significado físico-químico, permitindo utilizar valores iniciais que satisfazem certos critérios, tais como, periodicidade e interpolações.

Tem-se ainda que as relações entre as energias das transições $f-f$ do íon Eu(III) isolado e num campo ligante são muito mais adequadas e coerentes após as modificações realizadas. Logo, pode-se considerar que as modificações, implementações, reparametrizações e aplicações do novo modelo INDO/S com elétrons 5s e 5p explícitos foram bem sucedidas e encorajadoras. Com este novo modelo espera-se obter uma descrição quantitativa das energias e forças de osciladores para as transições $f-f$ de complexos com íon Eu(III).

2.7. Perspectivas

Na seqüência, pretende-se realizar uma redução do programa, retirando as sub-rotinas que não estão relacionadas aos cálculos espectroscópicos, como por exemplo, aquelas que realizam a otimização de geometria e busca de estados de transição, visto que, as mesmas não atendem a este propósito com a precisão necessária. O objetivo principal desta redução do programa é facilitar a compilação e manipulação do mesmo em diferentes máquinas.

Uma perspectiva imediata consiste na realização de cálculos e testes para outros complexos com íon Eu(III), que, se bem sucedidas, encorajarão a parametrização do novo modelo INDO/S para os demais íons lantanídeos.

Capítulo 3

Modelagem de Compostos com Íons Lantanídeos Aplicados à Luminescência e Catálise

O desenvolvimento de novos materiais luminescentes envolve a previsão de suas propriedades ópticas. Neste sentido, para se realizar o *design* de complexos com íons lantanídeos com propriedades luminescentes desejadas, novas metodologias necessitam ser desenvolvidas, testadas e aplicadas. Este é o principal objetivo desta parte do trabalho.

Este capítulo é constituído por quatro trabalhos independentes relacionados aos complexos de lantanídeos, três deles em conjunto com grupos experimentais: i) Grupo de Espectroscopia de Terras-Raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE (seção 3.2); ii) Grupo de Síntese e Espectroscopia da Universidade da Califórnia – Berkeley (seção 3.3) e iii) Grupo de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (seção 3.4). Salientando que toda a parte experimental foi realizada por esses grupos, de forma que os dados experimentais serão apresentados apenas na medida do interesse para este trabalho. O objetivo principal destes três estudos é compreender, explicar e, se possível, corroborar determinadas observações experimentais com previsões teóricas utilizando ferramentas de química computacional.

3.1. Determinação de estados de transferência de carga ligante-lantanídeo (LMCT)

3.1.1. Introdução

Compostos de coordenação com íons lantanídeos são desafios consideráveis para os métodos de estrutura eletrônica, pois envolvem inúmeras situações e efeitos geralmente ausentes em outros compostos. Por exemplo, os estados eletrônicos têm energias muito próximas (quase-degenerescências), altas multiplicidades e camadas abertas, os efeitos relativísticos (correções para a massa e acoplamento spin-órbita) são importantes, a natureza da densidade eletrônica muito distinta: elétrons altamente localizados ($4f$) e deslocalizados (ligantes aromáticos), ligações químicas covalentes (intraligantes) e iônicas (ligantes-metal), grande número de átomos e elétrons, número de coordenação variável. Neste contexto, a determinação teórica nesses compostos dos estados (bandas) de transferência de carga (LMCT, do inglês “Ligand-to-Metal Charge Transfer”) também encontra barreiras, diante dos poucos métodos disponíveis e dos poucos dados experimentais para validação dos mesmos.

Além disso, a escassez de dados experimentais de transições eletrônicas envolvendo estados LMCT em compostos de coordenação com lantanídeos é um obstáculo para a elaboração de modelos semiquantitativos ou qualitativos para a descrição dos efeitos destes estados na luminescência destes compostos. Especialmente, para compostos nos quais ocorrem transições com caráter $\pi \rightarrow \pi^*$, que geralmente aparecem na mesma região espectral e também, em geral, são bem mais intensas, haverá uma sobreposição com as bandas LMCT e, por conseguinte, seu recobrimento. Esta situação é freqüente, já que ligantes com tais características (cromóforos) são freqüentemente utilizados por favorecerem a luminescência. Além disso, a determinação das energias (e forças de osciladores) envolvendo os estados LMCT é importante para a compreensão, modelagem e *design* de compostos luminescentes, pois estes estados podem ser altamente supressores da luminescência (ligantes cromóforos) ou determinantes para o aparecimento da luminescência em complexos sem ligantes cromóforos (criptandos, por exemplo).

Assim, o desenvolvimento e a validação de metodologias teóricas para a descrição de tais transições tornam-se relevantes. Um trabalho recente, contém um estudo teórico inédito sobre estados de transferência de carga em compostos de lantanídeos, incluindo uma revisão bastante detalhada sobre o assunto⁵¹. Nesse trabalho, o único método disponível para a determinação teórica destes estados, o método semiempírico ZINDO, foi testado e foram obtidos resultados muito bons para compostos sem cromóforos, para os quais as energias das transições envolvendo estados LMCT estão disponíveis. A metodologia utilizada é baseada na teoria de orbitais moleculares via método do “campo auto-consistente” (SCF), com posterior cálculo de interação de configuração e, portanto, a determinação dos estados fundamental e excitados é sempre variacional. Logo, um dos problemas encontrados nesse trabalho foi que, ligantes cromóforos (com transições do tipo $\pi\text{--}\pi^*$) por possuírem estados excitados com energias menores que as dos estados LMCT levam ao chamado “colapso variacional” para esses estados, inviabilizando o cálculo por este procedimento. Deste estudo, foi proposta⁵¹ uma abordagem para a determinação de energia das transições LMCT em qualquer composto de coordenação, independentemente da região espectral dos estados excitados dos ligantes, em termos de diferenças entre as energias de ionização e eletroafinidades, utilizando-se operadores de Fock e expressões do teorema de Koopmans generalizados para camadas abertas.

⁵¹ H. J. Batista, Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental – UFPE, Brasil, 2003.

A metodologia consiste em considerar a energia de transição LMCT como uma ionização do *ligante* complexado seguida da captura do elétron pelo *metal* complexado, em que a energia associada ao processo, corresponderá, em princípio, à energia de transição LMCT. O processo está esquematizado na figura 3.1.1.

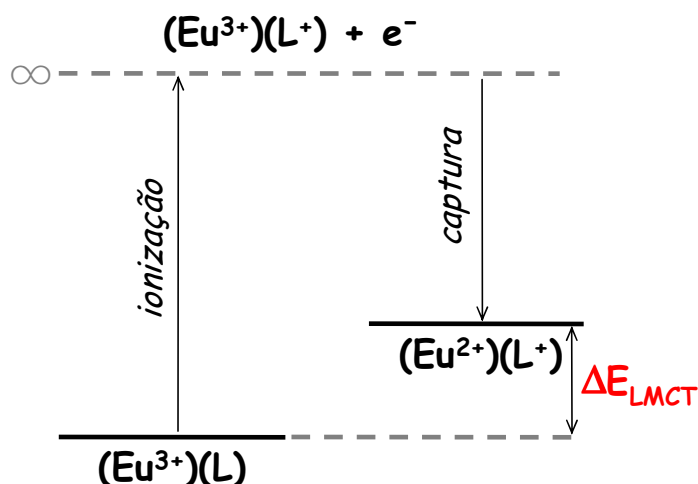


Figura 3.1.1. Representação esquemática do processo para determinação da energia de estados LMCT em compostos com Eu(III), por exemplo.

As expressões para as energias dos estados LMCT para os complexos serão apresentadas abaixo de forma simplificada. Mais detalhes sobre a dedução destas expressões podem ser encontrados no trabalho citado anteriormente⁵¹.

$$EI^C(K) = \Delta E_{EI}(\text{Ligante}) = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = E(\text{Eu}^{3+}L^+) - E(\text{Eu}^{3+}L) \quad 3.1.1$$

$$EA^C(K)^* = \Delta E_{EA}(\text{Eu}^{3+}) = E_{\text{inicial}} - E_{\text{final}} = E(\text{Eu}^{3+}L^+) - E(\text{Eu}^{2+}L^+) \quad 3.1.2$$

em que, $EI^C(K)$ corresponde à energia de ionização de Koopmans corrigida, $EA^C(K)^*$ corresponde à eletroafinidade de Koopmans corrigida e L representa o ligante. Como o estado final da primeira expressão e o estado inicial da segunda são os mesmos, estes termos se cancelam, restando calcular apenas o sistema de camada fechada $E(\text{Eu}^{3+}L)$ e o dubleto $E(\text{Eu}^{2+}L^+)$, para o caso em que os elétrons 4f do íon lantanídeo estão incluídos no potencial efetivo de caroço (ECP) e que os ligantes possuem camadas fechadas.

No presente trabalho, essa metodologia será testada para diversos compostos, inicialmente sem cromóforos, em que os dados experimentais estão disponíveis, tais como os criptatos e os complexos aqua-coordenados e, posteriormente, os complexos contendo cromóforos, como os quelato β -dicetonatos e β -cetossulfóxidos.

A seguir, serão feitas algumas considerações gerais sobre os estados de transferência de carga ligante-metal e, na sequência, serão apresentados os resultados obtidos usando a nova metodologia proposta.

3.1.2. Estados de Transferência de Carga Ligante-Metal

Estados de transferência de carga são aqueles que não são característicos de nenhuma das espécies constituintes do complexo, a saber, o íon metálico e os ligantes. De fato, estes estados são caracterizados por fortes contribuições de ambos constituintes levando à oxidação ou redução formal do íon metálico com a transferência de carga metal-ligante (MLCT) ou ligante-metal (LMCT), respectivamente. Estes estados são freqüentes em complexos com metais de transição, mas podem ocorrer também em complexos com íons que têm tendência a se reduzirem, como por exemplo⁵², os íons trivalentes Eu^{3+} , Yb^{3+} e Sm^{3+} e os tetravalentes Ce^{4+} , Pr^{4+} e Tb^{4+} .

Uma representação simplificada dos processos de migração de energia em compostos de lantanídeos com estados CT está ilustrada na figura 3.1.2. Neste esquema, os estados eletrônicos moleculares são representados por linhas horizontais indicando suas energias relativas, e são agrupados por multiplicidade em colunas. As transições radiativas estão representadas por setas cheias, enquanto transições não-radiativas estão representadas por setas tracejadas. Os k 's representam as respectivas taxas de transição.

As regras de seleção envolvendo as transições LMCT foram estabelecidas recentemente⁵³, entretanto, as forças de osciladores envolvendo estes estados ainda não são conhecidas, excetos para alguns casos de ligantes não-cromóforos⁵¹.

Os estados LMCT podem ser populados a partir de estados excitados do ligante ou do próprio metal, dependendo da sua energia, ou ainda, podem ser populados diretamente via estado fundamental, porém a força de oscilador desta transição de absorção normalmente é cerca de duas ordens de grandeza menor que as dos cromóforos⁵¹, sendo, geralmente, desprezível.

⁵² O. L. Malta *Quim. Nova* **2003**, 26, 889.

⁵³ (a) W. M. Faustino, O. L. Malta, G. F. de Sá *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 054109; (b) W. M. Faustino, O. L. Malta, G.F. de Sá *Chem. Phys. Let.* **2006**, 429, 595; (c) Wagner M. Faustino, Oscar L. Malta, Ercules E. S. Teotonio, Hermi F. Brito, Alfredo M. Simas, Gilberto F. de Sá *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 2510.

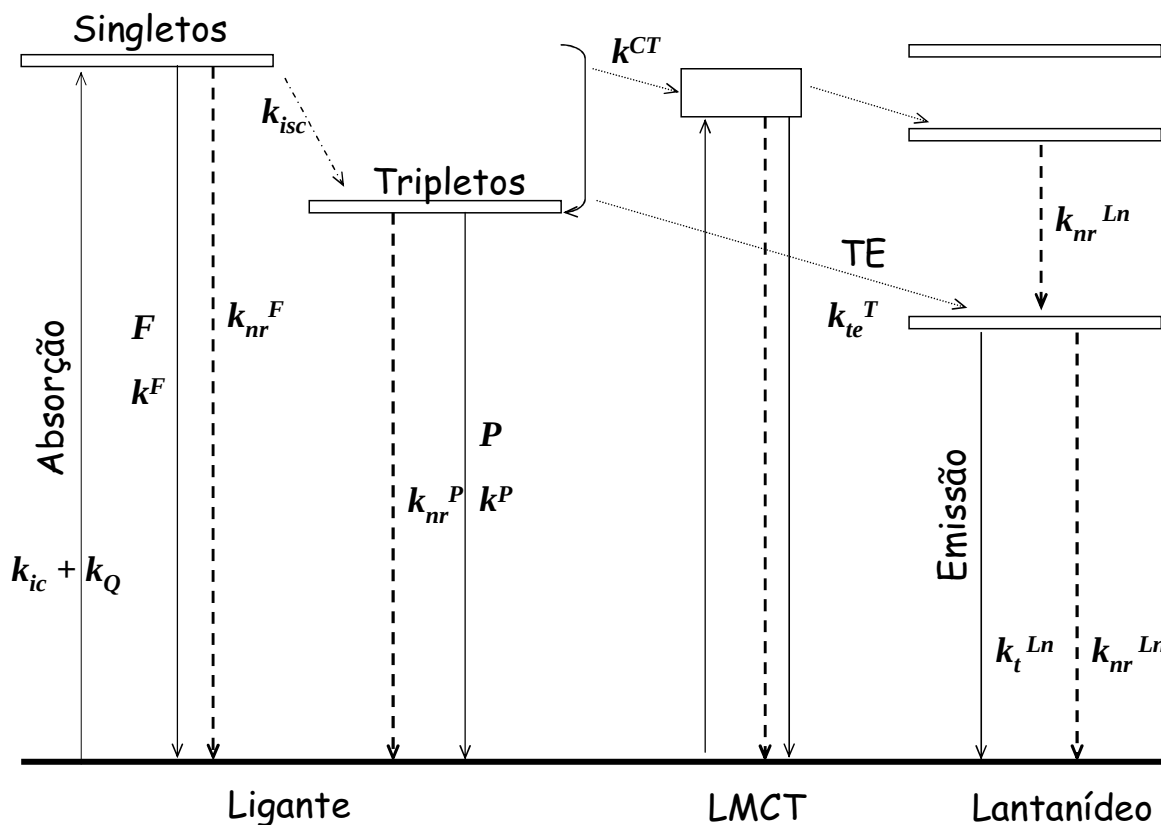


Figura 3.1.2. Representação esquemática dos processos de migração de energia em complexos de lantanídeos com bandas de transferência de carga. F corresponde à fluorescência, P à fosforescência, T ao estado tripleto, isc ao cruzamento intersistema; nr aos processos não-radiativos; ic à conversão interna, te à transferência de energia e CT aos estados de transferência de carga.

O decaimento não radiativo a partir do estado LMCT, uma vez populado, para o estado fundamental pode ser um canal de supressão de luminescência⁵⁴. Por outro lado, os estados LMCT podem favorecer a luminescência, ajudando a popular os estados emissores do íon metálico⁵⁵, ou pode ocorrer também, luminescência dos estados LMCT, quando a excitação ocorre via estado LMCT⁵⁶, ambos os casos ocorrem usualmente no estado sólido.

⁵⁴ S. Petoud, J.-C. G. Bünzli, T. Glanzman, C. Piguet, Q. Xiang, R. P. Thummel *J. Lumin.* **1999**, 82, 69.

⁵⁵ N. Sabatini, S. Dellonte, M. Ciano, A. Bonazzi, V. Balzani, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 107, 212.

⁵⁶ E. Nakazawa, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 56, 161.

3.1.3. Determinação dos Estados de Transferência de Carga

Um aspecto que será considerado no estudo de bandas LMCT é a relativa incerteza a respeito da estrutura da primeira esfera de coordenação de compostos com lantanídeos. Existem algumas possibilidades estruturais para a composição da esfera de coordenação, sendo muitas vezes difícil atribuir uma banda LMCT a determinada espécie ligante. Isto inviabiliza em parte a comparação entre resultados teóricos e experimentais, uma vez que, para tanto, é preciso que os modelos estruturais teóricos utilizados correspondam à realidade em solução. Para tanto, neste trabalho, serão tratadas estruturas variáveis quanto à coordenação da primeira esfera de ligantes.

Dentre os compostos estudados, estão os criptatos $[\text{Eu} \subset 2.2.n]^{3+}$ e os aqua-complexos, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$. Eles podem apresentar aumento da luminescência do íon quando excitados via transições de transferência de carga do tipo LMCT. Estes compostos foram escolhidos para avaliar a metodologia, pois não apresentam estados dos ligantes na região da LMCT, e cujos resultados estão disponíveis na literatura.

Há evidências experimentais da coordenação de moléculas de água ao Eu(III) já coordenado ao criptando 2.2.1^{55,57}. Por isso, foram estudados criptatos com e sem moléculas de água coordenadas.

Em soluções diluídas de sais de Eu(III) em água ocorrem transições de bandas largas LMCT, atribuídas à transferência de carga de átomos de oxigênio de moléculas de água coordenadas para o íon Eu(III). Existem alguns trabalhos que propõem que o número de coordenação para o íon Eu(III) em água está entre 8 e 9, ou seja, ambas as espécies coexistiriam na solução⁵⁸. Essa possibilidade será considerada neste trabalho, bem como, a de hidrólise na primeira esfera de coordenação.

3.1.3.1. Cálculos da estrutura eletrônica dos íons Eu(II) e Eu(III) com aplicações para os estados de transferência de carga em complexos.

O tratamento dos estados de transferência de carga envolve, dentre outras propriedades, a determinação das energias de ionização do Eu(II).

⁵⁷ N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 201.

⁵⁸ S. Chaussedent, A. Monteil, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6532.

Os cálculos foram realizados com o programa Gaussian03⁵⁹, utilizando funções de onda mono-determinantais com o tratamento restrito (ROHF) e irrestrito (UHF) para as camadas abertas. Os efeitos de correlação eletrônica foram incluídos através dos métodos MP2 e CCSD(T), além de métodos híbridos DFT (B3LYP). Para estes cálculos, empregou-se um potencial efetivo de caroço (ECP) que inclui elétrons até 3d (28 elétrons) no caroço, sendo os 35 elétrons restantes tratados explicitamente com uma base quádruplo-zeta com a seguinte contração (14s 13p 10d 8f 6g)/[10s 8p 5d 4f 3g]⁶⁰. Este ECP foi ajustado para reproduzir as energias dos estados atômicos obtidas com cálculos relativísticos envolvendo todos os elétrons. Além disso, a escolha deste ECP deve-se ao fato que testes iniciais utilizando um ECP-*f* em que os elétrons 4*f* estavam inclusos no caroço, não forneceram energias em boa concordância com o valor experimental.

A tabela 3.1.1 apresenta as energias totais e de ionização para os íons Eu(II) e Eu(III) para cada método empregado no cálculo.

Tabela 3.1.1. Energias totais (E_h) e energia de ionização, EI (eV).

Método	Eu(II) 4 <i>f</i> ⁷	Eu(III) 4 <i>f</i> ⁶	EI
ROHF	-707,636700	-703,877640	--*
UHF	-707,822117	-706,986607	22,73
ROB3LYP	-708,643870	-708,324490	8,69
UB3LYP	-709,841477	-708,892052	25,93
UMP2	-709,294077	-708,361336	25,38
UCCSD(T)	-709,193085	-708,285384	24,70
Experimental			24,92

* Convergência para estados excitados Eu(II): 4*f*⁶ 6s¹ e Eu(III): 4*f*³ 5d³.

A flexibilidade do tratamento das camadas abertas é fundamental para a descrição apropriada da estrutura eletrônica destes íons. Apesar da inclusão implícita dos efeitos de correlação eletrônica (com o método B3LYP) corrigir a convergência para os estados apropriados no tratamento restrito (RO), a falta de flexibilidade torna a energia de ionização demasiadamente pequena.

⁵⁹ M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2004**.

⁶⁰ C. Xiaoyan, M. Dolg *J. Mol. Struct (Theochem)*. **2002**, 581, 139.

Já o tratamento irrestrito corrige este problema, e a inclusão da correlação eletrônica fornece resultados muito confiáveis para a energia de ionização, considerando que a incerteza experimental é de $\pm 0,1$ eV.

Apesar do bom resultado para a energia de ionização, a utilização do método UCCSD(T) torna-se inviável computacionalmente, mesmo para complexos de pequeno porte. Deste modo, o método UB3LYP foi escolhido para a determinação dos estados LMCT, apesar de estar 1,01 eV acima do valor experimental. Espera-se que este resultado seja melhorado futuramente pela análise dos erros associados ao método UB3LYP e ao pseudopotencial utilizado.

3.1.3.2. Determinação de Estados de Transferência de Carga em Complexos com Íons Lantanídeos

Os compostos estudados inicialmente foram escolhidos por apresentarem dados experimentais para os estados LMCT, e incluem os criptatos $[\text{Eu} \subset 2.2.1)]^{3+}$ (2.2.1. = 4,7,13,16,21-penta-oxo-1,10-diazo-biciclo[8.8.5] tricosano) e $[\text{Eu} \subset 2.2.2)]^{3+}$ (2.2.2 = 4,7,13,16,21,24-hexa-oxo-1,10-diazo-biciclo[8.8.8]hexacosano), que também foram calculados com uma molécula de água, bem como os aqua-complexos, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ e os análogos hidrolisados $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_{9-n}(\text{OH})_n]^{3-m}$.

Foi observado experimentalmente que o criptato $[\text{Eu} \subset 2.2.1.)^{3+}$ apresenta dois picos referentes às transições LMCT, o primeiro em cerca de 4,16 eV (33.557 cm^{-1}) e o segundo em 5,0 eV (40.323 cm^{-1}); e no criptato $[\text{Eu} \subset 2.2.2.)^{3+}$ é cerca de 3,97 eV (32.051 cm^{-1})⁵⁵. Soluções aquosas bastante diluídas de sais de Eu(III), apresentam bandas LMCT em torno de 6,53 eV (52.631 cm^{-1})⁶¹.

3.1.3.2.1. Determinação da Estrutura Molecular

As estruturas moleculares dos complexos foram determinadas com os métodos RHF e B3LYP implementados no programa Gaussian03.

⁵⁵ N. Sabattini, S. Dellonte, M. Ciano, A. Bonazzi, V. Balzani *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 107, 212.

⁶¹ C. K. Jørgensen *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, eds. K. A. Gschneider, L. Eyring, Amsterdam, V. 3, chap. 23, **1979**.

Nestes cálculos, para o íon Eu(III) foi empregado um potencial efetivo de caroço (ECP- f) com os elétrons $4f$ incluídos no caroço⁶². Empregaram-se os conjuntos de funções de base do tipo 6-31+G** para os átomos do ligante nos complexos com H₂O e 6-31+G* (para átomos de O e N) e 6-31G (para átomos de C e H) em complexos com criptatos. Nos cálculos de energia com o método B3LYP empregaram-se conjuntos de funções de bases do tipo 6-31+G** para todos os átomos dos ligantes.

As estruturas moleculares calculadas com os métodos RHF e B3LYP mostraram boa concordância, como ilustrado na figura 3.1.3. O método B3LYP forneceu distâncias ligante-metal sistematicamente menores que o método RHF. Exemplificação para o composto [Eu ⊂ 2.2.1.]³⁺:

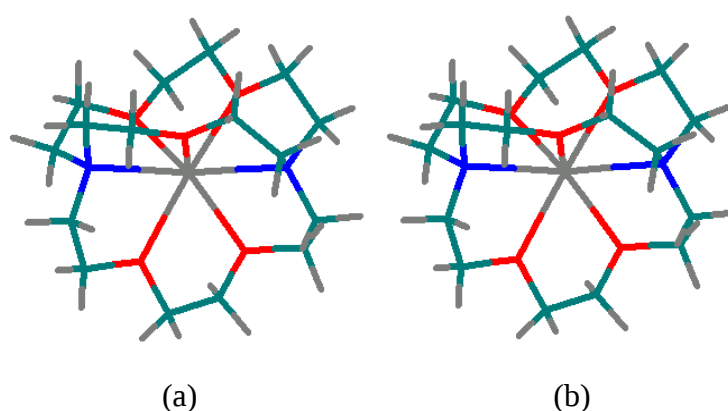


Figura 3.1.3 Estruturas moleculares calculadas do complexo [Eu ⊂ 2.2.1.]³⁺ com os métodos (a) B3LYP e (b) RHF

No complexo [Eu(H₂O)₈ OH]²⁺, ilustrado na figura 3.1.4, nota-se a saída uma molécula de H₂O da esfera de coordenação, quando calculada com o método B3LYP. Assim, esta estrutura foi descartada nos cálculos posteriores.

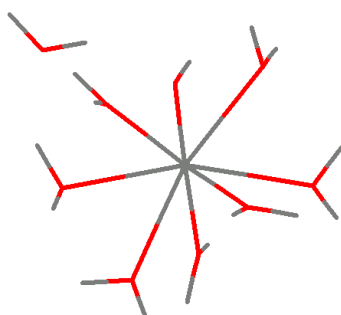


Figura 3.1.4. Estrutura molecular calculada com o método B3LYP do complexo [Eu(H₂O)₈ OH]²⁺, mostrando uma molécula H₂O descoordenada.

⁶² M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss *Theor. Chim. Acta* 1989, 75, 173.

3.1.3.2.2. Determinação dos Estados de Transferência de Carga

Os estados LMCT para os complexos foram calculados de forma análoga aos íons isolados, utilizando funções de onda UHF e o método não restrito UB3LYP (inclui correções de correlação eletrônica), empregou-se o mesmo ECP, que inclui elétrons até 3d (28 elétrons) no caroço, sendo os 35 elétrons restantes tratados explicitamente com a base (14s 13p 10d 8f 6g)/[10s 8p 5d 4f 3g], com bases do tipo 6-31+G* (para os átomos de O e N) e do tipo 6-31G (para átomos de C e H) dos ligantes.

As energias totais dos complexos ($\text{Eu}^{3+}(\text{L}^0)$ e $\text{Eu}^{2+}(\text{L}^+)$), calculadas com o método UB3LYP/ECP(4f explícito), a serem utilizadas na determinação dos estados de transferência de carga, com estruturas obtidas com os métodos RHF e B3LYP, estão apresentados na tabela 3.1.2.

Tabela 3.1.2. Energias totais dos cálculos de transferência de carga para complexos com estruturas obtidas com os métodos RHF e B3LYP.

Ligante	Energias UB3LYP/ECP(4f explícito) (E_h)			
	Geometria RHF		Geometria B3LYP	
	Eu(II)	Eu(III)	Eu(II)	Eu(III)
(H ₂ O) ₇ OH	-1.320,8650484	-1.320,975562	-1.320,8765324	-1.320,986135
(H ₂ O) ₈	-1.320,9555116	-1.321,0884864	-1.320,9608466	-1.321,0980665
(H ₂ O) ₈ OH	-1.397,3075263	-1.397,4182563	-1.397,3225968	-----
(H ₂ O) ₉	-1.397,4101334	-1.397,5434458	-1.397,4162983	-1.397,5563481
2.2.1.	-1.823,9508352	-1.824,0221798	-1.823,9583240	-1.824,0298603
(2.2.1.)(H ₂ O)	-1.900,4015379	-1.900,4763128	-1.900,4098271	-1.900,4929158
2.2.2.	-1.977,7947485	-1.977,8606249	-1.977,8023135	-1.977,8687953
(222)(H ₂ O)	-2.054,2385793	-2.054,3114000	-2.054,248001	-2.054,3217513

A análise dos orbitais canônicos mostra uma clara separação e localização para os complexos envolvendo $\text{Eu}^{2+}(\text{L}^+)$. Contudo, para os complexos $\text{Eu}^{3+}(\text{L})$ ocorreram misturas e deslocalizações dos orbitais.

As energias das transições LMCT para estes complexos, tabela 3.1.3, foram determinadas utilizando-se expressões que envolvem diferenças entre as energias de ionização e as eletroafinidades, citadas anteriormente.

Tabela 3.1.3. Energias dos estados de transferência de carga ligante-metal em eV (cm^{-1}).

Complexo	Energias LMCT - eV (cm^{-1})		Experimental ^{55,61} eV (cm^{-1})
	Geometria RHF	Geometria B3LYP	
[Eu(H ₂ O) ₇ OH] ²⁺	3,01 (24.255)	2,98 (24.055)	6,53 (52.631)
[Eu(H ₂ O) ₈] ³⁺	3,62 (29.184)	3,73 (30.116)	
[Eu(H ₂ O) ₈ OH] ²⁺	3,01 (24.302)	-----	
[Eu(H ₂ O) ₉] ³⁺	3,63 (29.259)	3,81 (30.737)	4,16 (33.557)
[Eu $\subset$ 2.2.1.] ³⁺	1,94 (15.658)	1,95 (15.700)	
[Eu $\subset$ (2.2.1.)(H ₂ O)] ³⁺	2,03 (16.411)	2,26 (18.235)	
[Eu $\subset$ 2.2.2.] ³⁺	1,79 (14.458)	1,81 (14.591)	3,97 (32.051)
[Eu $\subset$ (222)(H ₂ O)] ³⁺	1,98 (15.982)	2,07 (16.186)	

A utilização da análise com orbitais naturais (NBO), para os complexos otimizados com o método B3LYP, entretanto, resultou em uma melhor convergência dos estados excitados, apresentando estados *4f* praticamente *puros* para os complexos (Eu³⁺)(L), porém, os complexos (Eu²⁺)(L⁺) que antes haviam convergido completamente para os estados *4f* agora apresentam uma pequena mistura.

Observa-se que as energias dos estados LMCT não apresentam boa concordância com os valores experimentais, pois apresentam diferenças da ordem de 2-3 eV, mesmo se corrigidas pela diferença entre o potencial de ionização calculado e o experimental, que corresponde a 1,01 eV (8.146 cm^{-1}). No entanto, mostraram uma tendência qualitativamente correta quando comparadas com os resultados experimentais. Por exemplo, a diferença entre as energias LMCT para o 2.2.1. e 2.2.2. é igual 0,19 eV utilizando os valores experimentais e a diferença é de 0,15 eV sem água e 0,19 eV com água utilizando o modelo proposto e as estruturas B3LYP.

Algumas possíveis fontes de erro seriam:

- as energias determinadas são do estado LMCT de mais baixa energia, num cálculo com total relaxação de orbitais, contudo, o resultado reportado do espectro experimental (absorção) é o do máximo da banda, portanto, as forças de oscilador deveriam ser levadas em conta na comparação com os dados experimentais;
- os efeitos da correlação eletrônica diferencial para os estados fundamental, excitados e LMCT deveriam ser incluídos para um tratamento quantitativo;
- erros associados ao método UB3LYP e ao ECP utilizado; e

iv) as aproximações realizadas tomando o processo LMCT como um processo limite de ionização e eletroafinidade.

Considerando os erros associados ao método UB3LYP, resultados da literatura⁶² para energias de ionização de moléculas orgânicas de tamanho comparável, com B3LYP e UB3LYP quase todos os resultados foram subestimados em torno 1 eV. Fazendo uma analogia com estes resultados e considerando que para os íon isolados, os erros já eram superestimados em 1 eV, apenas para a EI do Eu(II), pode-se sugerir uma possível justificativa para os erros sistemáticos até ~2 eV, segundo o diagrama apresentado na figura 3.1.5.

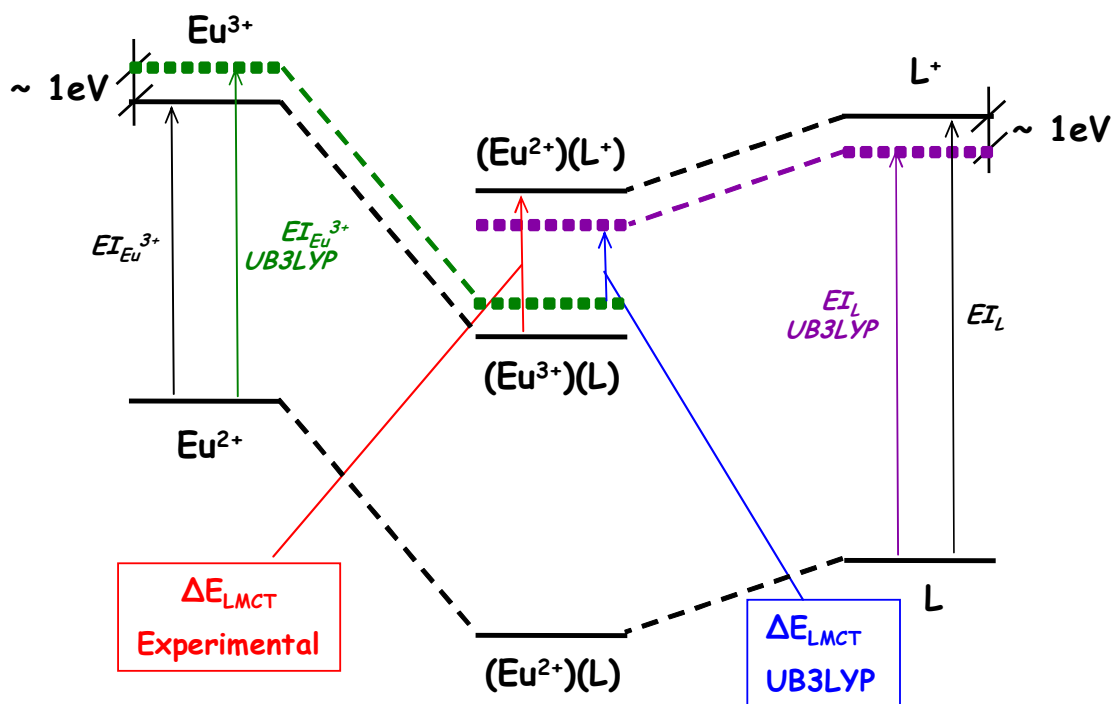


Figura. 3.1.5. Diagrama de níveis de energia das espécies Eu^{2+} , L^0 e complexo $\text{Eu}^{2+}(\text{L})$, no estado fundamental e ionizadas. À esquerda, tem-se o processo de ionização no íon isolado; à direita, tem-se o processo de ionização no ligante isolado; e, ao centro, as linhas tracejadas mostram a correspondência entre os processos de ionização no íon isolado (à esquerda) e ionização localizada no íon no complexo (centro) e entre o ligante isolado (à direita) e ionização localizada nos ligantes no complexo (centro).

⁶² V. V. Belyaeva, Yu. L. Frolov, M. G. Voronkov *J. Struct. Chem.* **2005** 46, 1072.

Na figura 3.1.5, temos os níveis de energia das espécies Eu^{2+} , L^0 e complexo $\text{Eu}^{2+}(\text{L})$, no estado fundamental e ionizadas. As linhas tracejadas mostram a correspondência entre os processos de ionização no íon isolado (à esquerda) e ionização localizada no íon no complexo (centro) e entre o ligante isolado (à direita) e ionização localizada nos ligantes no complexo (centro). O erro que superestima em $\sim 1,0$ eV a ionização do íon isolado (seta verde) e o erro que subestima em $\sim 1,0$ eV a ionização do ligante isolado (seta laranja) se somam no cálculo da banda de transferência de carga no complexo (seta vermelha), representando uma diferença de aproximadamente 2 eV em relação ao valor experimental (seta azul).

Na tabela 3.1.4, estão apresentadas as energias das transições LMCT, agora corrigidas em 2,0 eV, de acordo com a suposição de erro demonstrada anteriormente. Nota-se agora uma concordância semiquantitativa com os valores experimentais.

Tabela 3.1.4. Energias dos estados de transferência de carga ligante-metal corrigidas em 2,0 eV.

Complexo	Energias LMCT corrigidas - eV		Experimental ^{55,61} eV
	Geometria RHF	Geometria B3LYP	
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7\text{OH}]^{2+}$	5,01	4,98	6,53
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	5,62	-----	
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8\text{OH}]^{2+}$	5,01	5,07	
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	5,63	5,81	
$[\text{Eu} \subset 2.2.1.]^{3+}$	3,94	3,95	4,16
$[\text{Eu} \subset (2.2.1.) (\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	4,03	4,26	5,00
$[\text{Eu} \subset 2.2.2.]^{3+}$	3,79	3,81	3,97
$[\text{Eu} \subset (222) (\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	3,98	4,07	

Outra possível explicação para os erros observados, é que os valores experimentais utilizados nas comparações, correspondem aos máximos das bandas de absorção, porém as bandas são largas e normalmente há deslocamento Stokes para a maioria desses compostos, normalmente o máximo não corresponde à transição 0-0. Dessa forma, a comparação entre os valores experimentais e calculados fica prejudicada. Além disso, a banda CT envolve um grande rearranjo de carga, para o qual seria esperado um grande deslocamento Stokes, reforçando a inviabilidade de comparação direta com os dados experimentais.

A discordância observada entre as energias calculadas e experimentais torna-se assim razoável, neste sentido. No momento, estamos primeiramente tentando melhorar os resultados

preliminares obtidos para depois utilizar o método para os complexos com ligantes cromóforos derivados de β -dicetonas e ceto-sulfóxidos. As estruturas moleculares destes complexos estão sendo obtidas para a determinação de seus estados de transferência de carga.

3.1.4. Conclusões

A determinação da energia de ionização utilizando a função de onda UCCSD(T) é quantitativa, contudo, seu custo computacional é elevado e inviabiliza sua utilização em complexos com poucos átomos. Já, o método UB3LYP mostrou-se computacionalmente prático e semiquantitativo, cujos erros sistemáticos para o cálculo da energia de ionização podem ser corrigidos de maneira empírica. Logo, o método UB3LYP com elétrons $4f$ tratados explicitamente é viável para o tratamento de complexos de porte médio com ligantes do tipo criptandos, β -dicetonatos, e β -cetossulfóxidos.

Os resultados para as energias dos estados LMCT obtidos, até o momento indicam concordância qualitativa com os dados experimentais, revelando que o método proposto é promissor. Contudo, ainda não foi obtida a total convergência dos estados LMCT calculados. Acredita-se que as fontes de erro sejam: *i*) as energias determinadas são do estado LMCT de mais baixa energia, num cálculo com total relaxação de orbitais, contudo, o resultado reportado do espectro experimental (absorção) é o do máximo da banda; *ii*) erros associados ao método UB3LYP e ao ECP utilizado; *iii*) os efeitos da correlação eletrônica diferencial para os estados fundamental, excitados e LMCT devem ser incluídos para um tratamento quantitativo; e *iv*) as aproximações realizadas tomando o processo LMCT como um processo limite de ionização e eletroafinidade.

3.1.5. Perspectivas

Inicialmente, as energias dos aqua-complexos serão determinadas com o método UCCSD(T) para verificar se há ou não concordância com os dados experimentais que justifique o aprimoramento do modelo. Devemos então, realizar estudos sistemáticos sobre a dependência das energias dos estados LMCT com o método quântico e o tipo de composto, além dos efeitos das aproximações utilizadas na determinação destes estados. Uma vez mapeadas as limitações desta nova metodologia, a utilizaremos na determinação dos estados LMCT em complexos contendo cromóforos, cuja determinação experimental é muito difícil.

3.2. Efeitos do contra-íon sobre as estruturas e luminescência de complexos com íons lantanídeos

As propriedades luminescentes de complexos com íons lantanídeos dependem não apenas da natureza do íon lantanídeo, mas, principalmente, do seu ambiente químico (ligantes). A modelagem de complexos de lantanídeos permite inferir quais ligantes tornariam mais eficiente o processo de transferência de energia em complexos com íons Ln(III), fornecendo uma indicação daqueles mais promissores para a síntese, ou, ainda, possibilita a compreensão de processos físico-químicos que ocorrem nas moléculas.

Complexos de Eu(III) com os ligantes éter 12-coroa-4 (12C4) e *o*-fenantrolina (phen) foram sintetizados e suas propriedades espectroscópicas determinadas pelo grupo de Espectroscopia de Terras-Raras do DQF. Os espectros de emissão mostraram-se sensíveis à natureza de contra-íon utilizado, a saber, F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , NO_3^- e SCN^- . Logo, estes complexos são potenciais candidatos a sensores de ânions em águas e meios biológicos.

Com o objetivo de compreender e, possivelmente, prever os efeitos do contra-íon sobre as propriedades espectroscópicas destes complexos, foram realizados cálculos com métodos de química quântica para a determinação das estruturas moleculares possíveis e de suas propriedades espectroscópicas.

3.2.1. Resultados experimentais de interesse

A síntese, a caracterização e o design de complexos de lantanídeos trivalentes são importantes na química supramolecular, desde que tais complexos podem ser empregados como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL)^{63,64} estáveis. Além disso, tais sistemas supramoleculares podem ser usados como sondas luminescentes em imunoenaios em dispositivos eletroluminescentes.

Desde a descoberta dos éteres-coroa⁶⁵ esta classe de compostos tem sido utilizada na química supramolecular a fim produzir DMCL's.

⁶³ J. -M. Lehn *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304.

⁶⁴ O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, C. M. Donegá, S. Alves Jr. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 282, 233.

⁶⁵ (a) C. J. Pedersen *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495. (b) C. J. Pedersen *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017.

Complexos de európio⁶⁶ com 12-coroa-4 e complexos de térbio com naftaleno ligado a éteres-coroa têm sido investigados recentemente⁶⁷. Além disso, provou-se que o éter 5-coroa-15-benzeno pode ser empregado com sucesso como um sensor de lantanídeos⁶⁸. Para tais compostos, verifica-se que o processo da emissão é muito específico, dependendo do íon de lantanídeo estudado.

Sabe-se que a excitação e o processo do deexcitação são fortemente dependentes da primeira esfera da coordenação do íon Eu(III). Assim, os contra-íons têm um papel muito importante em tais processos, como verificado para complexos de Eu(III) com éter 5-coroa-15-benzeno⁶⁹. No caso de complexos de éter 5-coroa-15 com Tb(III) os contra-íons nitrato e tiocianato parecem afetar significativamente o processo de transferência de energia intramolecular via banda de transferência de carga, diferentemente do contra-íon perclorato⁷⁰.

No grupo de Espectroscopia de Terras-raras do DQF complexos do tipo [Eu(12C4)(phen)₂]₃X, em que os contra-íons (X) são F⁻, Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻, SCN⁻ ou NO₃⁻ foram sintetizados e caracterizados. Os resultados da análise elementar estão em concordância com a fórmula proposta para o complexo, que está ilustrado na figura 3.2.1.

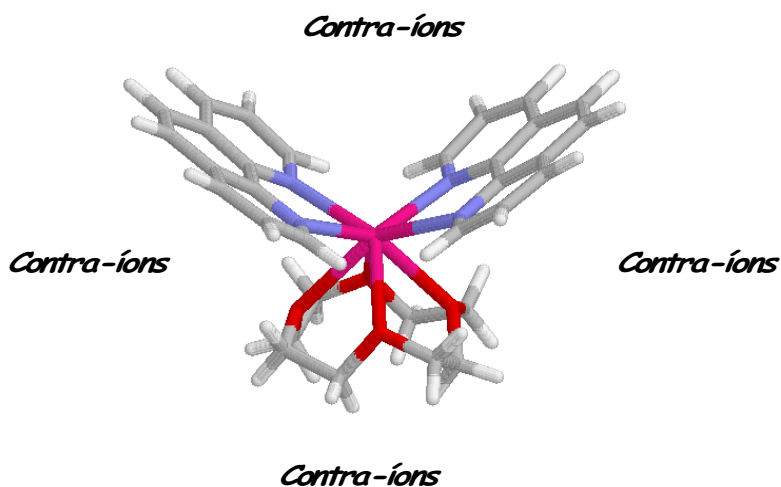


Figura 3.2.1. Estrutura proposta para os complexos [Eu(12C4)(phen)₂]₃X, em que os contra-íons (X) são F⁻, Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻, SCN⁻ ou NO₃⁻.

⁶⁶ P. Starynowicz *Polyhedron* **2003**, 22, 337.

⁶⁷ S. Bhattacharyya, M. B. Roy, S. Ghosh *Chem. Phys* **2004**, 300, 295.

⁶⁸ V. Bekiari, P. Judein, P. Lianos *J. Lumin.* **2003**, 104, 13.

⁶⁹ T. Yamamura, W. Sugiyama, H. Hotokezaka, M. Harada, H. Tomiyasu, Y. Nakamura *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 320, 75.

⁷⁰ S. M. de B. Costa, M. M. Queimado, J. J. R. F. da Silva *J. Photochem.* **1980**, 12, 31.

Variações nos espectros de emissão experimentais em função do contra-íon empregado sugerem a coordenação dos contra-íons. Entretanto, os dados experimentais não fornecem o número e a posição (coordenação interna ou externa) dos contra-íons de maneira direta e inequívoca.

O éter 12-coroa-4 não absorve na região investigada do UV-Vis. No espectro UV-Vis da 1,10-fenantrolina (*o*-phen), quatro picos de absorção, com intensidade decrescente, em 203, em 221, em 270 e em 289 nm são observados. Para os complexos, as mesmas bandas de absorção foram observadas. Entretanto, exceto para o complexo com perclorato, a primeira banda é a menos intensa, sugerindo que os elétrons envolvidos em tal transição estão envolvidos na formação de ligações coordenativas após a coordenação da *o*-phen.

Os espectros de excitação, figura 3.2.2, foram monitorados na transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 612 nm. Uma banda intensa larga iniciando em 250 nm e terminando em 420 nm foi observada em todos os espectros. Esta banda foi atribuída à *o*-phen, indicando que o ligante é um sensibilizador para a luminescência do Eu(III). Adicionalmente, três outras bandas atribuídas às estreitas transições intraconfiguracionais $4f^6$ foram observadas e estão apresentadas na tabela 3.2.1, assim como os volumes dos respectivos contra-íons. Não foi observada uma correlação aparente entre o volume do contra-íon e o comprimento de onda para as transições consideradas.

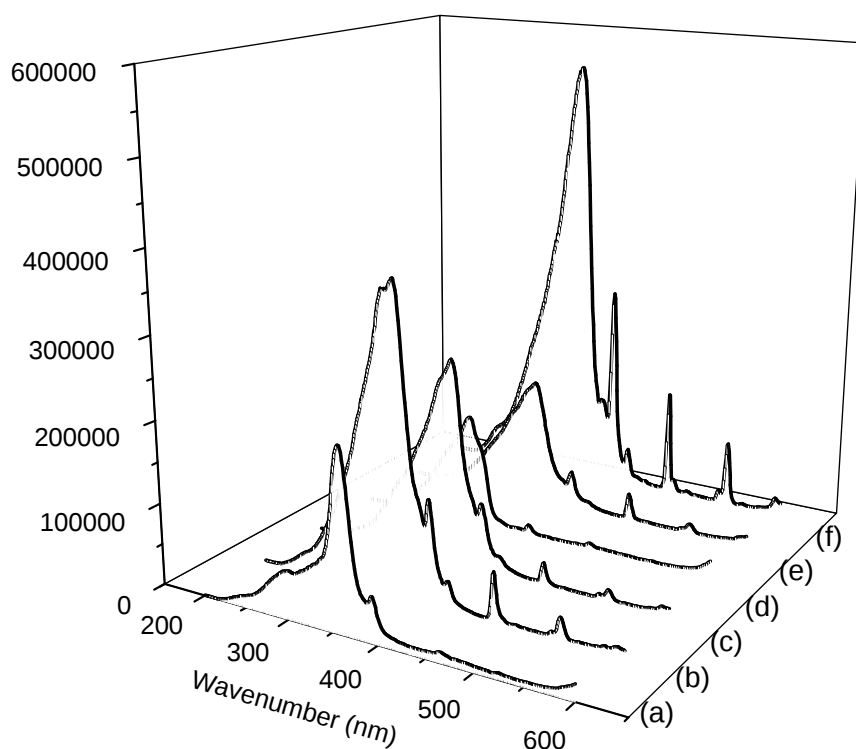


Figura 3.2.2. Espectros de excitação dos complexos [Eu(12C4)(phen)₂](X)₃, em que os contra-íons (X) são (a) F⁻, (b) Cl⁻, (c) Br⁻, (d) ClO₄⁻, (e) SCN⁻ ou (f) NO₃⁻.

Tabela 3.2.1. Volume do contra-íon e transições intraconfiguracionais $4f^6$ (cm^{-1}) para os complexos $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2]3\text{X}$.

Contra-íon (X)	Volume (bohr^3)	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$
F^-	196,9	25.400	21.565	19.022
Cl^-	305,5	25.297	21.496	18.688
Br^-	573,7	25.272	21.473	18.664
SCN^-	494,7	25.214	21.459	18.632
NO_3^-	484,0	25.069	21.399	18.580
ClO_4^-	664,1	25.208	21.372	18.602

Os espectros de emissão obtidos para os complexos $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2]3\text{X}$ em função dos contra-íons F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , SCN^- e NO_3^- estão apresentados na figura 3.2.3. O espectro do complexo com contra-íon perclorato foi apresentado separadamente, pois os espectros para os outros compostos são muito mais intensos, e assim não seria apropriado ser mostrado na mesma escala. Todos os espectros foram obtidos no estado sólido (pó) à temperatura ambiente e o comprimento de onda empregado na excitação foi 370 nm. As transições do ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) foram observadas e todas as bandas de emissão são estreitas e intensas. A transição do ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ indica que o íon $\text{Eu}(\text{III})$ está situado em um sítio de simetria do tipo C_s , C_n ou C_{nv} . A única exceção é o complexo com nitrato. Além disso, verificou-se que todos os compostos exibem mais de um isômero, pois as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ estão desdobradas em valores maiores do que seus respectivos números máximos de componentes $2J + 1$, sugerindo que há mais do que um ambiente químico para o íon $\text{Eu}(\text{III})$.

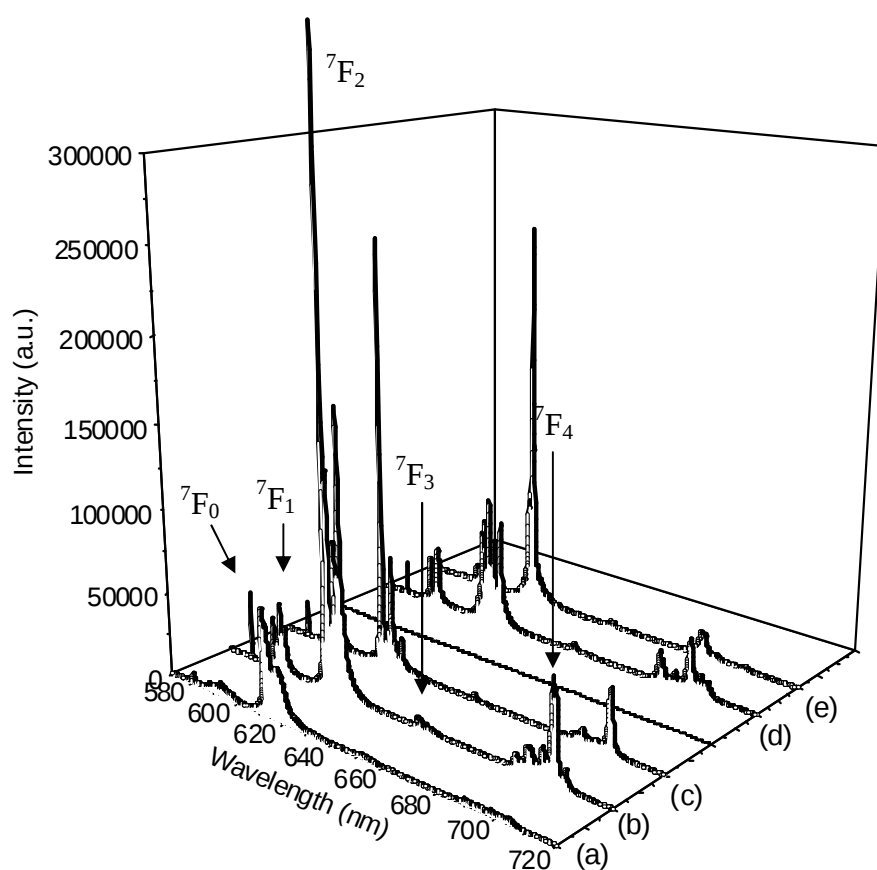


Figura 3.2.3. Espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2] \cdot 3\text{X}$, em que os contra-íons (X) são (a) F^- , (b) Cl^- , (c) Br^- , (d) SCN^- ou (e) NO_3^-

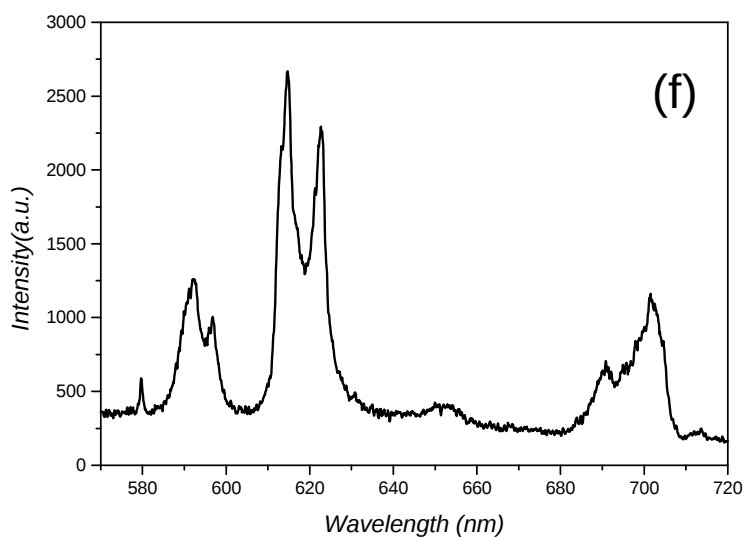


Figura 3.2.3. (continuação). Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2] \cdot 3\text{ClO}_4$.

3.2.2. Procedimento Computacional

3.2.2.1. Determinação das Estruturas Moleculares em Fase Gás

As estruturas moleculares dos complexos $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2 \text{X}]$ em que os contra-íons (X) são F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , NO_3^- e SCN^- foram determinadas com métodos de química quântica. Adicionalmente, foram determinadas as estruturas de complexos contendo molécula(s) de água de coordenação.

Os cálculos foram realizados com o método *ab initio* RHF/STO-3G/ECP-*f* implementado no programa Gaussian98⁷¹. A utilização da base STO-3G foi validada pela comparação com resultados utilizando bases maiores, tais como, 3-21G e 6-31G⁷². Nestes cálculos, o íon Eu(III) foi tratado com potencial efetivo de caroço (ECP) com os elétrons 4*f* inclusos no caroço⁷³. Foram estudados diversos fatores estruturais. O método Sparkle/AM1/MOPAC93⁷⁴ foi utilizado em cálculos iniciais, mas, para o complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})]^{3+}$ foram obtidas estruturas com conformações distorcidas (assimétricas) para o anel, em contradição com estruturas similares disponíveis em bancos de dados cristalográficos. Apesar destas deformações, possivelmente, não terem impacto direto sobre os espectros de emissão dos complexos $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2]\text{X}$, elas podem ser importantes ou até determinantes na complexação de ligantes menores (halogenetos, nitrato e água) causando dúvidas sobre a origem das diferenças entre os espectros de emissão observadas experimentalmente. Porém, posteriormente, pretende-se realizar testes e validações para estes tipos de complexos com o Sparkle/AM1 implementado no programa MOPAC2009⁷⁵.

Testes preliminares indicaram que a estabilidade desses sistemas é fortemente influenciada por fatores estruturais. Assim, na determinação da estrutura molecular, partiu-se de várias estruturas iniciais. Variou-se a conformação do anel éter 12-coroa-4, a posição de coordenação dos contra-íons ao Eu(III), por exemplo, por baixo do anel, entre as *o*-fenantrolinas ou entre uma *o*-fenantrolina e o anel.

⁷¹ M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 98, Revision A.6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

⁷² R. O. Freire, G. B. Rocha, A. M. Simas *J. Mol. Model.* **2006**, 12, 373.

⁷³ M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss *Theor. Chim. Acta* 1989, 75, 173.

⁷⁴ R.O. Freire, G.B. Rocha, A.M. Simas *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3299.

⁷⁵ MOPAC2009, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry. <http://OpenMOPAC.net>

Foi testada, ainda, a coordenação de dois contra-íons, bem como, a variação de seus modos de coordenação (mono ou bidentado) para os contra-íons ClO_4^- e NO_3^- . Isto totaliza 35 estruturas iniciais, considerando-se apenas a conformação mais estável para o anel éter 12-coroa-4.

Inicialmente foi realizado um estudo com o objetivo de verificar a melhor conformação do anel éter 12-coroa-4 nos complexos de Eu(III). Foram utilizadas duas conformações iniciais para o anel éter 12-coroa-4, como ilustrado na figura 3.2.4. Note que a primeira estrutura, figura 3.2.4(a) é mais simétrica que a segunda, figura 3.2.4(b). Nas ilustrações a seguir para análise do anel éter 12-coroa-4 os átomos de hidrogênio e demais ligantes foram excluídos por motivo de clareza.

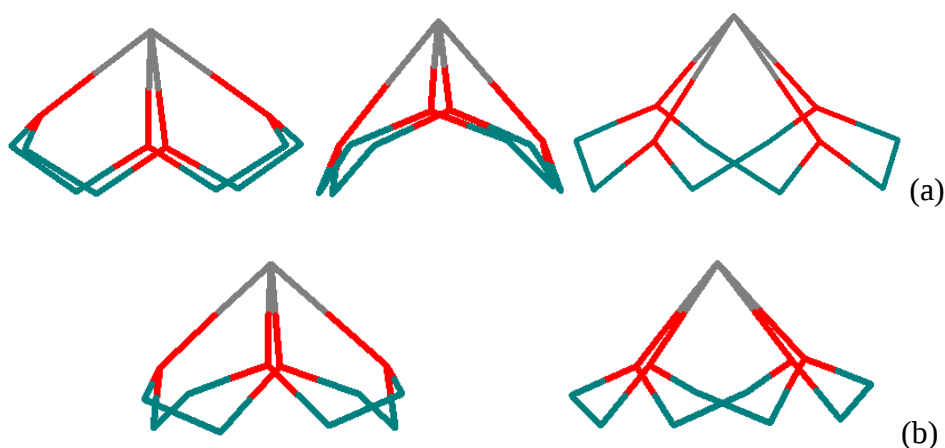


Figura 3.2.4. Estruturas do anel éter 12-coroa-4, vista sob diversos ângulos. (a) Conformação simétrica e (b) Conformação assimétrica.

Para validação da metodologia de modelagem molecular adotada, as estruturas calculadas para os complexos $[\text{Eu}(12\text{C}4)(\text{phen})_2]\text{X}$ foram comparadas às estruturas cristalográficas obtidas do banco de dados CSD⁵². Os resultados indicaram que a conformação mais estável para o anel éter 12-coroa-4 é ligeiramente assimétrica, figura 2.2.4(b), e é comparável com dados cristalográficos.

Considerando a conformação mais estável para o anel, serão apresentadas análises das geometrias, distâncias e ângulos de ligação obtidas para o anel em função da posição de coordenação dos contra-íons.

A seguinte notação será utilizada para denominar as posições de coordenação dos contra-íons: inf (inferior) para a coordenação por baixo do anel éter 12-coroa-4, sup (superior) para a coordenação entre as *o*-fenantrolinas, e lat (lateral) para a coordenação entre uma *o*-fenantrolina e o anel (ver figura 3.2.1). Além disso, os complexos serão representados por $[\text{Eu}(12\text{C}4)(\text{phen})_2(\text{L})_{1 \text{ ou } 2}]^{3+, 2+ \text{ ou } +}$, em que L = contra-íons ou água.

Os complexos com contra-íons (ou H₂O) entrando entre as *o*-fenantrolinas (posição superior) apresentam boa concordância com a maior parte das estruturas cristalográficas de complexos de Eu(III) com o anel éter 12-coroa-4. Foram escolhidas para comparação, uma estrutura calculada para o anel éter 12-coroa-4 e uma cristalográfica (GINPIC), ambas representativas das demais. Na figura 3.2.5 está ilustrada a sobreposição do anel éter 12-coroa-4 do complexo [Eu(12C4)(phen)₂Cl]²⁺, em verde, com a estrutura cristalográfica, colorida. Este complexo é representativo dos demais calculados, exceto para o NO₃⁻, como será visto adiante.



Figura 3.2.5. Sobreposição da estrutura calculada (verde) e da estrutura cristalográfica - GINPIC (colorida) para o anel éter 12-coroa-4, em função da entrada superior do contra-íon Cl⁻.

No caso do nitrato coordenado entre as *o*-fenantrolinas, posição superior, as distâncias de coordenação dos átomos de oxigênio opostos no anel sofrem um ligeiro aumento, ficando em torno de 0,12 Å maiores que as demais. Isso provocou uma mudança estrutural significativa no anel em relação às demais estruturas com contra-íons coordenados na mesma posição, como pode ser notado na figura 3.2.6.

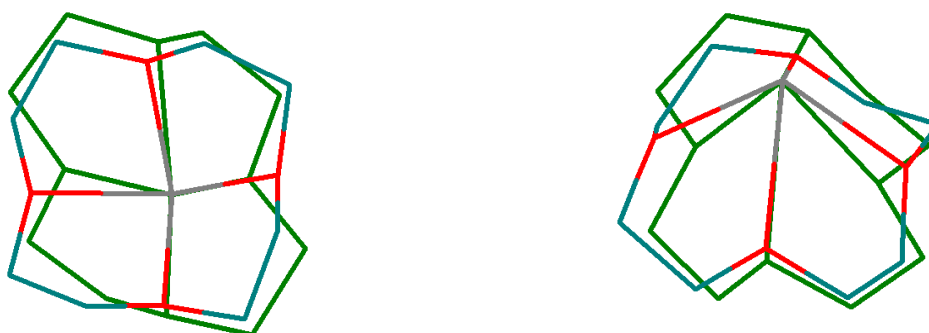


Figura 3.2.6. Sobreposição da estrutura calculada (verde) e da estrutura cristalográfica - GINPIC (colorida) para o anel éter 12-coroa-4, em função da entrada superior do contra-íon NO₃⁻.

Essa distorção do anel na presença do nitrato era esperada, visto que, a única estrutura cristalográfica do anel que difere das demais contendo Eu(III) (BIWFUI), contém nitratos. Na figura 3.2.7 está ilustrada a sobreposição das estruturas calculada e experimental. Embora a geometria e ângulos do anel no complexo contendo nitrato sejam semelhantes às da estrutura cristalográfica, as distâncias O–Eu(III) no complexo calculado permanecem maiores que as experimentais, levando à uma diminuição dos ângulos associados à conformação do anel.

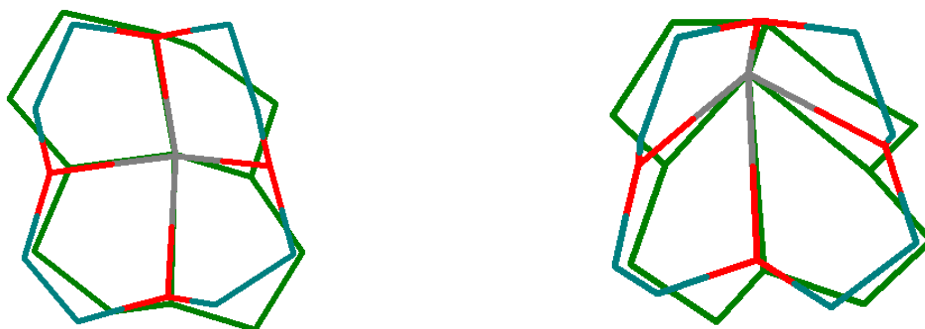


Figura 3.2.7. Sobreposição da estrutura calculada (verde) e da estrutura cristalográfica-BIWFUI (colorida) para o anel éter 12-coroa-4, em função da entrada superior do íon NO_3^- .

No caso de contra-íons (ou H_2O) coordenando entre uma *o*-fenantrolina e o éter 12-coroa-4, posição lateral, ocorre uma distorção do anel no oxigênio que fica próximo ao contra-íon (ou H_2O) coordenado, levando a uma diferença significativa, mas esperada, em relação à estrutura cristalográfica. Na figura 3.2.8 está ilustrada a sobreposição do anel éter 12-coroa-4 do complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2\text{Cl}]^{2+}$, em verde, com uma estrutura cristalográfica, colorida, em função da entrada lateral do contra-íon Cl^- .



Figura 3.2.8. Sobreposição da estrutura calculada (verde) e da estrutura cristalográfica -GINPIC (colorida) para o anel éter 12-coroa-4, em função da entrada lateral do íon Cl^- .

Na figura 3.2.9 está ilustrada a sobreposição do anel éter 12-coroa-4 do complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{Cl})_2]^+$, em verde, com uma estrutura cristalográfica, colorida, em função da entrada superior e lateral de dois átomos do contra-íon Cl^- . A distorção do anel no oxigênio que fica próximo ao contra-íon (ou H_2O) coordenado é novamente observada.



Figura 3.2.9. Sobreposição da estrutura calculada (verde) e da estrutura cristalográfica - GINPIC (colorida) para o anel éter 12-coroa-4, em função da entrada superior e lateral de dois íons Cl^- .

Cabe notar que a estrutura cristalográfica de um complexo com o íon Tm(III) apresentou uma diferença significativa para a conformação do anel éter 12-coroa-4, como está ilustrado na figura 3.2.10. Essas diferenças estruturais deverão ser exploradas futuramente com aprimoramentos da metodologia de modelagem molecular destes complexos.

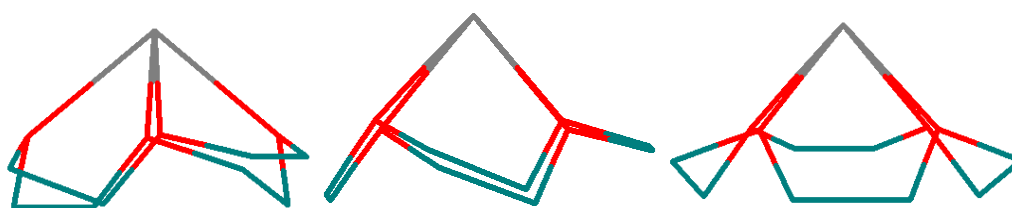


Figura 3.2.10. Estrutura do éter 12-coroa-4 coordenado ao íon Tm(III) .

A seguir, será apresentada uma análise estrutural dos complexos calculados em função do contra-íon utilizado. A estrutura molecular calculada para o complexo sem contra-íons coordenados, está ilustrada na figura 3.2.11.

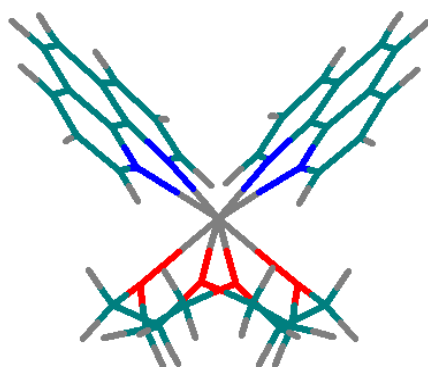


Figura 3.2.11. Estrutura determinada do complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2]^{3+}$.

Na figura 3.2.12 estão ilustradas as estruturas dos complexos $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{Cl})]^{2+}$, com o íon Cl^- coordenado nas três posições inf, sup e lat, além da estrutura resultante da coordenação de dois íons Cl^- , isto é, $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{Cl})_2]^+$. Note que a entrada lateral do Cl^- leva à distorção no anel mostrada anteriormente.

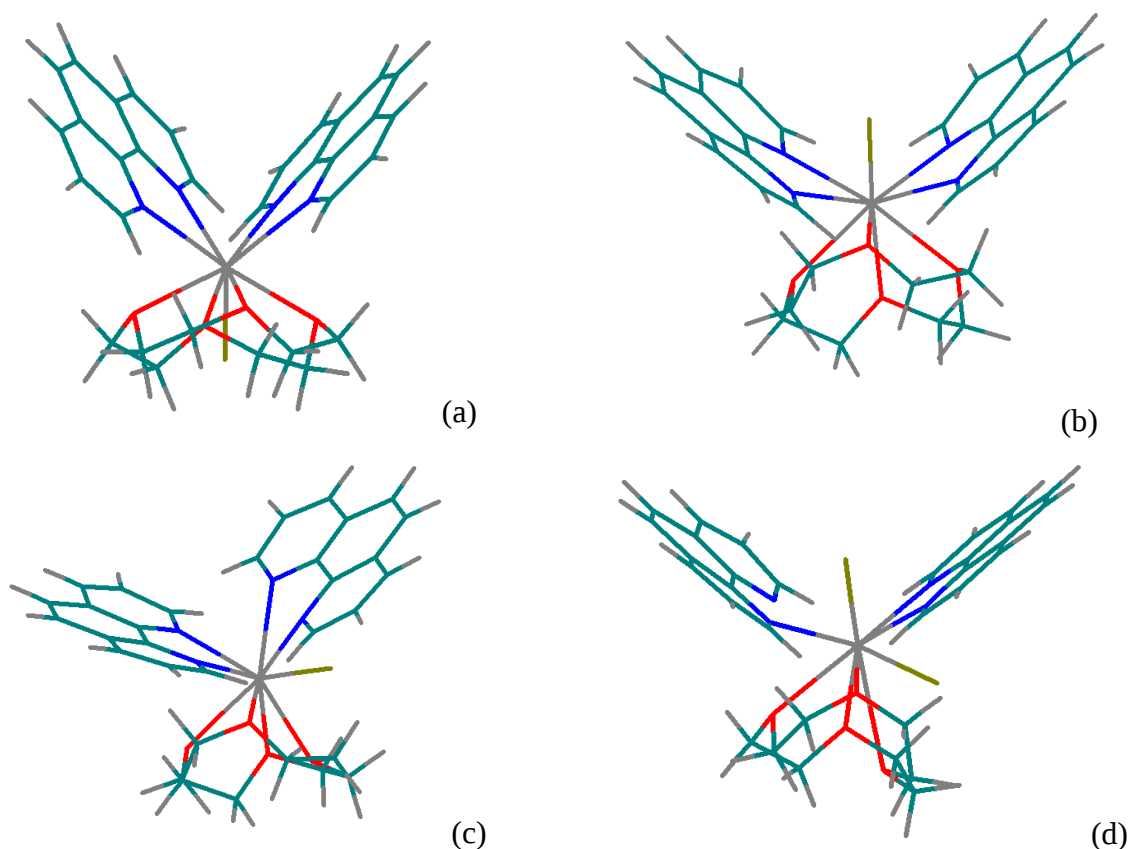


Figura 3.2.12. Estrutura molecular do complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{Cl})_{1 \text{ ou } 2}]^{2+ \text{ ou } +}$, com o(s) íon(s) Cl^- coordenado(s) nas posições (a) inferior, (b) superior, (c) lateral e (d) superior e lateral.

Estruturas com os halogênios se coordenando por baixo do anel éter 12-coroa-4, como ilustrado na figura 3.2.12(a), se mostraram muito pouco estáveis energeticamente, especialmente, se comparadas às demais posições de coordenação, como pode ser notado pelo valor de $\Delta_r E$ na tabela 3.2.2. Além disso, a entrada de íons mais volumosos seria inviável em virtude do tamanho da cavidade do anel éter 12-coroa-4. Por isso, estas estruturas foram descartadas nos cálculos espectroscópicos.

Verificou-se que os contra-íons F^- , Cl^- , Br^- e NO_3^- se coordenam ao Eu(III) preferencialmente entre os ligantes *o*-fenantrolina e éter 12-coroa-4, figura 3.2.12(c), comparada à coordenação entre os dois ligantes *o*-fenantrolina, figura 3.2.12(b). Além disso, o modo de coordenação bidentado do íon NO_3^- é mais estável que o modo monodentado.

No caso do íon SCN^- , a posição preferencial de coordenação ocorre entre as duas *o*-fenantrolinas, figura 3.2.13(a), nota-se que quando coordenado entre uma *o*-fenantrolina e o éter 12-coroa, o íon SCN^- não se coordena ao metal, figura 3.2.13(b). Porém, o mesmo não ocorre com a estrutura calculada para a coordenação de duas moléculas de tiocianato, em que a coordenação ocorre da maneira satisfatória.

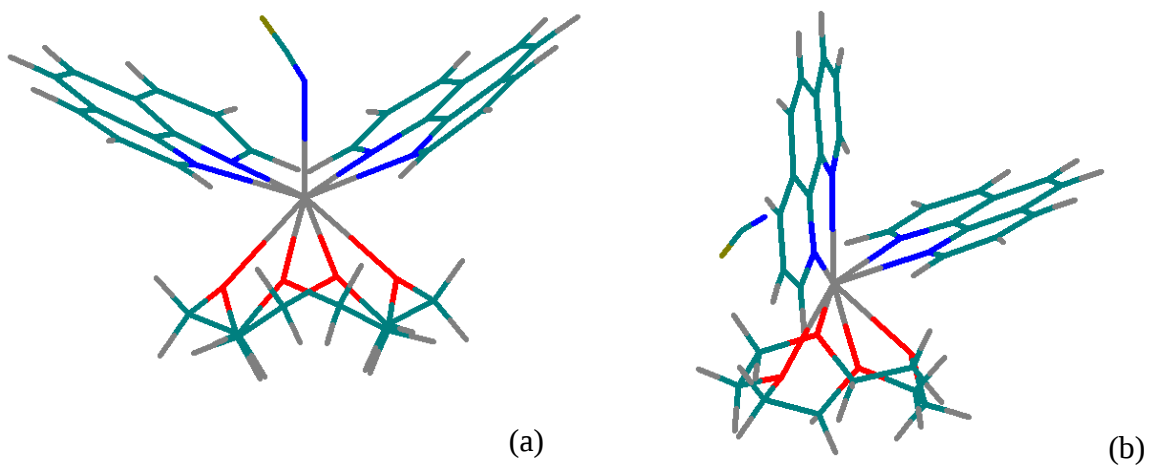


Figura 3.2.13. Estruturas dos complexos $[Eu(12C4)(phen)_2(SCN)]^{2+}$: (a) com o íon SCN^- coordenado na posição superior e, (b) com o íon SCN^- não-coordenado na posição lateral.

Evidências experimentais sugerem ainda que pode ocorrer a coordenação de dois ânions (contra-íons), principalmente no caso do NO_3^- . Os cálculos realizados com a coordenação de dois íons indicam a possibilidade estrutural desta coordenação, apesar da significativa distorção estrutural. Contudo, no caso da coordenação de dois íons NO_3^- , além desta distorção estrutural, ocorre também um distanciamento do ligante *o*-fenantrolina, figura 3.2.14(a) ou do éter 12-coroa-4, figura 3.2.14(b), levando a uma possível dissociação deste

ligante da esfera de coordenação. Interpretamos que este resultado é compatível com os dados experimentais, pois se observa a maior alteração do espectro de emissão quando o contra-íon é nitrato.

Quanto ao modo de coordenação dos íons nitrato, a maneira preferencial foi bidentada. Neste caso, mesmo quando a estrutura inicial continha um íon monodentado, a coordenação foi de forma bidentada, indicando que esta forma de coordenação é a mais estável para os nitratos.

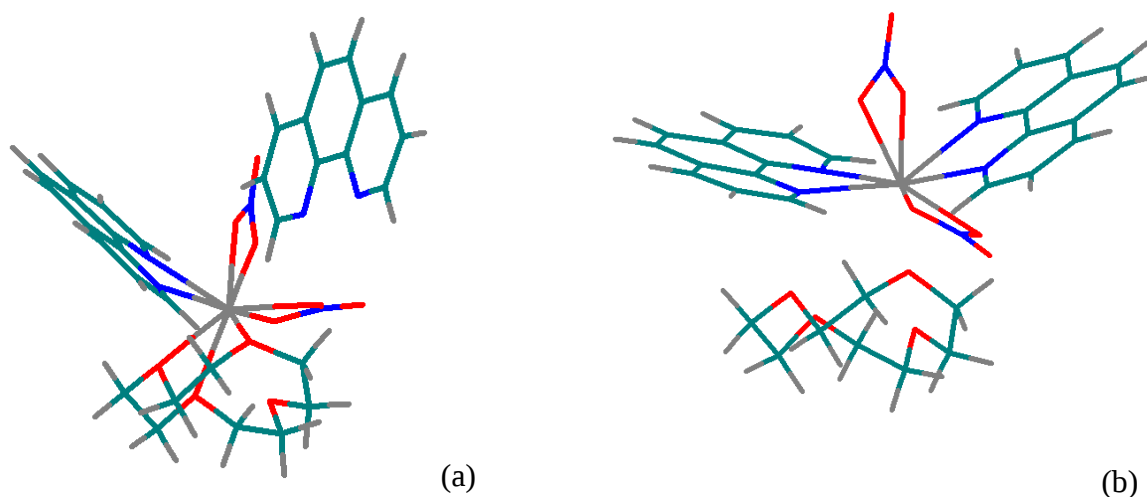


Figura 3.2.14. Estruturas dos complexos $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_2]^+$ com os íons NO_3^- coordenados nas posições superior e lateral, levando à dissociação do ligante *o*-phen (a) e do ligante éter 12-coroa-4 (b).

No caso da tentativa de coordenação de duas moléculas de água, obtém-se a coordenação de uma molécula pela posição superior, mas a molécula na posição lateral não se coordena, como está ilustrado na figura 3.2.15.

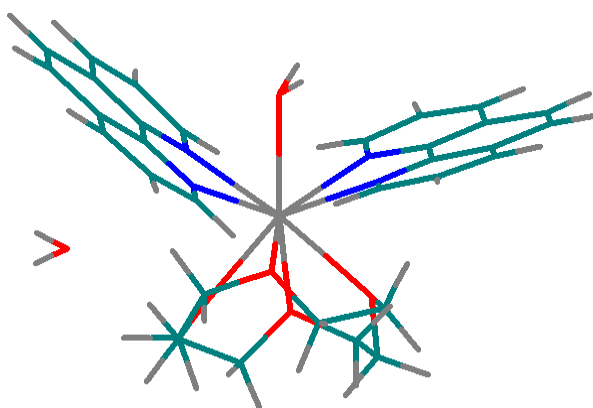


Figura 3.2.15. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$, em que uma molécula de água na posição lateral não está coordenada.

Para o contra-íon ClO_4^- , observou-se significativa distorção estrutural para o complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{ClO}_4)]^{2+}$, figura 3.2.16, e para as demais estruturas contendo percloratos, ou ocorreu a dissociação dos ligantes percloratos ou os cálculos não convergiram. Evidências espectroscópicas⁵³ sugerem que solução água-etanol este contra-íon não se coordena ao Eu(III), o que pode ser generalizado para os complexos contendo éter 12-coroa e o-fenantrolinas. Este resultado é compatível com os dados experimentais onde as intensidades de emissão do complexo com o contra-íon ClO_4^- , são bem menores que com os demais contra-íons. Acredita-se que o espectro experimental corresponda àquele do complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2]^{3+}$ sem contra-íons coordenados.

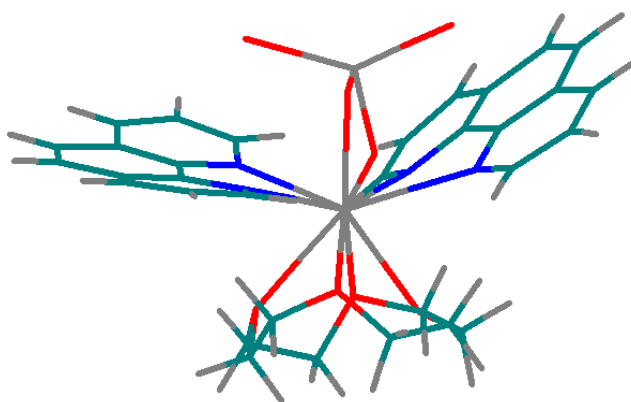
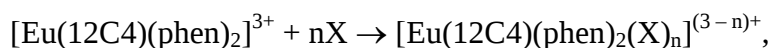


Figura 3.2.16. Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{ClO}_4)]^{2+}$.

Os resultados obtidos estão em concordância qualitativa com as observações experimentais, sugerindo relações entre as modificações estruturais e os níveis de energia tripletos, que levam às diferenças observadas no espectro de emissão destes complexos devido ao contra-íon.

Na tabela 3.2.2 estão apresentados os valores de $\Delta_r E$ para reação entre o complexo inicial $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2]^{3+}$ e os contra-íons ou H_2O de acordo com a seguinte equação,



em que, $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-$ ou H_2O e $n = 1$ ou 2 . Desta forma, a variação de energia da reação é dada pela equação,

$$\Delta_r E = E([\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2(\text{X})_n]^{(3-n)+}) - E([\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2]^{3+}) - nE(\text{X}),$$

em termos das energias totais das espécies individuais em fase gás. Na apresentação dos resultados na tabela 2.2 foram excluídos os complexos em que a geometria apresentou problemas ou que convergiram para uma das geometrias já calculadas, como ocorre com os nitratos, por exemplo.

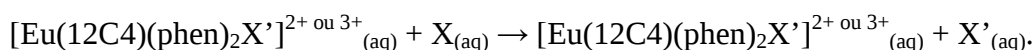
Tabela 3.2.2. Valores de $\Delta_r E$ para a reação de complexação entre o complexo $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2]^{3+}$ e os contra-íons F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SCN^- , e H_2O .

Ligante (modo e posição da coordenação)	$\Delta_r E$ (kJ mol^{-1})
F^- (superior)	-2.541,55
F^- (lateral)	-2.053,80
F^- (inferior)	-1.844,73
2F^- (superior e lateral)	-3.573,62
Cl^- (superior)	-1.248,85
Cl^- (lateral)	-1.267,78
Cl^- (inferior)	-986,16
2Cl^- (superior e lateral)	-2.051,35
Br^- (superior)	-1.405,03
Br^- (lateral)	-1.421,43
Br^- (inferior)	-1.049,82
2Br^- (superior e lateral)	-2.286,78
SCN^- (superior)	-1.154,75
2SCN^- (superior e lateral)	-1.863,90
NO_3^- (bidentado superior)	-1.446,57
NO_3^- (bidentado lateral)	-1.516,92
H_2O (superior)	-211,49
H_2O (lateral)	-190,77

Os valores obtidos para $\Delta_r E$ mostram que esta reação de complexação é energeticamente favorecida quando realizada em fase gás, o que é consistente com reações entre um cátion (complexo) e um ânion (contra-íons) ou ligante neutro polar (água). Os resultados obtidos são também consistentes com o raio iônico dos contra-íons, isto é, os íons com menores raios apresentam maior estabilização, pois a relação carga/raio é maior, além da distorção geométrica do complexo ser menor. Como esperado, o valor de $\Delta_r E$ para a complexação com água é muito menor que para os contra-íons, pois o ligante é neutro. Cabe lembrar que os valores mais negativos para os íons com menores raios iônicos devem ser corrigidos pelo fato destes íons também apresentarem os valores mais negativos de energias de hidratação. Logo, considerar os efeitos do solvente é essencial para obter resultados qualitativos sobre a seletividade da complexação.

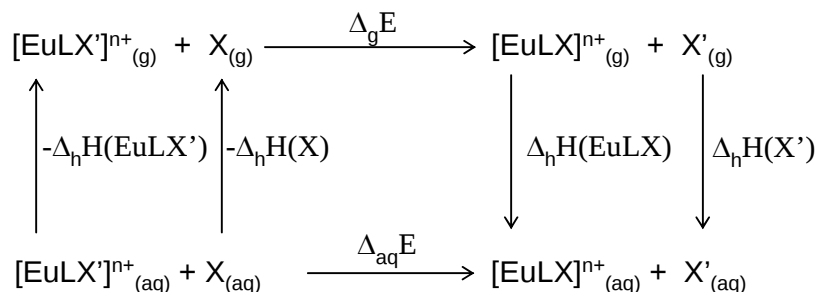
3.2.2.2. Determinação da Estrutura Molecular em Água

Foram realizados cálculos utilizando o modelo de campo de reação (PCM) com o programa Gaussian 98 com o objetivo de levar em consideração os efeitos do solvente sobre as energias de reação de complexação. Considerando ainda que temos interesse na seletividade (ordem relativa) da complexação e que os modelos de campo de reação são limitados no que se refere à determinação da energia de solvatação absoluta, investigamos a seletividade da substituição dos contra-íons (ou água), de acordo com a reação,



O modelo PCM considera o solvente como um meio dielétrico contínuo (polarizável). A interação entre uma densidade de carga (polarizável) contida numa cavidade, que representa a molécula do soluto, e o meio dielétrico contínuo (solvente) fornece a forma do funcional utilizado no cálculo quântico para simular o efeito do solvente⁷⁶.

Complexos contendo perclorato não foram calculados com o modelo PCM, pois, como foi mostrado anteriormente, estes contra-íons não devem estar coordenados ao Eu(III). Para os complexos contendo nitrato e tiocianato, os cálculos utilizando o modelo PCM não convergiram. Além disso, o modelo utilizado não forneceu resultados adequados, uma vez que as energias de hidratação para os contra-íons isolados não estão em concordância com os resultados experimentais. Por isso, os valores das energias de reação em água, $\Delta_{\text{aq}}E$, foram determinados utilizando os valores experimentais das entalpias de hidratação, $\Delta_{\text{h}}H$, para os contra-íons foram utilizados como aproximações para as suas energias de hidratação, $\Delta_{\text{h}}E$. Desde que a energia interna é uma função de estado é possível criar um ciclo termodinâmico que envolve a reação em fase gás e a hidratação de todas as espécies envolvidas na reação para obter a variação de energia em água, onde chamaremos o ligante, (12C4)(phen)₂, de “L”:



⁷⁶ (a) J. Tomasi, M. Persico *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2027; (b) C. J. Cramer, D. G. Truhlar *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2161.

Isto é,

$$\Delta_{\text{aq}}E = \Delta_{\text{g}}E + \{\Delta_{\text{h}}H([\text{EuLX}]^{n+}) - \Delta_{\text{h}}H([\text{EuLX}']^{n+})\} + \{\Delta_{\text{h}}H(\text{X}') - \Delta_{\text{h}}H(\text{X})\},$$

em que, $\Delta_{\text{h}}H(\text{A})$ é a energia de hidratação da espécie A, $\Delta_{\text{aq}}E$ e $\Delta_{\text{g}}E$ são as energias da reação em água e gás, respectivamente.

Assumindo que:

$$\{\Delta_{\text{h}}H([\text{EuLX}]^{n+}) - \Delta_{\text{h}}H([\text{EuLX}']^{n+})\} \approx 0,$$

isto é, que as energias de hidratação dos complexos com X ou X' são próximas, então,

$\Delta_{\text{aq}}E \approx \Delta_{\text{g}}E + \Delta_{\text{hid}}H(\text{X}') - \Delta_{\text{hid}}H(\text{X})$, em que os valores experimentais das entalpias de hidratação dos contra-íons e de vaporização da água estão apresentadas na tabela 3.2.3.

Tabela 3.2.3. Valores experimentais de $\Delta_{\text{hid}}H$ à diluição infinita para os contra-íons e $\Delta_{\text{vap}}H$ para a água.

X (X')	$\Delta_{\text{hid}}H^{\text{absoluto}}(\text{kJ mol}^{-1})$
F^-	-419
Cl^-	-376
Br^-	-345
NO_3^-	-329
SCN^-	-307
$\Delta_{\text{vap}}H \text{ à } 25^\circ\text{C} (\text{kJ mol}^{-1})$	
H_2O	44,0*

*Notar que o valor utilizado nos cálculos de $\Delta_{\text{r}}E$ corresponde ao inverso de $\Delta_{\text{vap}}H \text{ H}_2\text{O}$

Na tabela 3.2.4, estão apresentados os valores de $\Delta_{\text{g}}E$ e $\Delta_{\text{aq}}E$ para a reação de substituição de contra-íons (ou H_2O). A substituição lateral por tiocianato não foi determinada, visto que, a geometria em fase gás para este complexo não foi adequada, como foi mostrado anteriormente. Foi considerada apenas, a substituição de um ligante por vez, pois, não seria apropriado comparar o $\Delta_{\text{aq}}E$ de complexos monosubstituídos e dissustituídos.

Mesmo com as correções associadas à maior energia de hidratação dos íons menores, as energias da reação de troca em água são bem distintas e podem ser utilizadas para inferir sobre a seletividade na troca destes contra-íons. Cabe notar que a substituição pela água é desfavorável energeticamente, mas devido ao fato de ser solvente, sua contribuição na constante de equilíbrio deve ser significativa, tornando a substituição favorável em alguns casos.

Tabela 3.2.4. Valores estimados de $\Delta_g E$ e $\Delta_{aq} E$ para a substituição de X' por X

X' (posição de substituição)	X	$\Delta_g E$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{aq} E$ (kJ mol ⁻¹)
F ⁻ (superior)	Cl ⁻	767,65	724,65
	Br ⁻	611,47	537,47
	SCN ⁻	861,75	749,75
	NO ₃ ⁻	569,93	479,93
	H ₂ O	1.805,01	1.430,02
F ⁻ (lateral)	Cl ⁻	768,02	725,02
	Br ⁻	632,38	558,38
	NO ₃ ⁻	536,88	446,88
	H ₂ O	1.863,03	1.488,04
Cl ⁻ (superior)	F ⁻	-767,65	-724,65
	Br ⁻	-156,18	-187,18
	SCN ⁻	94,11	25,11
	NO ₃ ⁻	-197,72	-244,72
	H ₂ O	1037,36	705,36
Cl ⁻ (lateral)	F ⁻	-768,02	-725,02
	Br ⁻	-153,64	-184,64
	NO ₃ ⁻	-249,14	-296,14
	H ₂ O	1077,01	745,01
Br ⁻ (superior)	F ⁻	-611,47	-537,47
	Cl ⁻	156,18	187,18
	SCN ⁻	250,28	212,28
	NO ₃ ⁻	-41,54	-57,54
	H ₂ O	1.193,54	892,54
Br ⁻ (lateral)	F ⁻	-632,38	-558,38
	Cl ⁻	153,64	184,64
	NO ₃ ⁻	-95,49	-111,49
	H ₂ O	1.230,65	929,66
H ₂ O (superior)	F ⁻	-1.805,01	-1.430,02
	Cl ⁻	-1.037,36	-705,36
	Br ⁻	-1.193,54	-892,55
	NO ₃ ⁻	-1.235,08	-950,09
	SCN ⁻	-943,26	-680,27
H ₂ O (lateral)	F ⁻	-1.863,03	-1.488,04
	Cl ⁻	-1.077,01	-745,01
	Br ⁻	-1.230,65	-929,66
	NO ₃ ⁻	-1.326,15	-1.041,15
NO ₃ ⁻ (superior)	F ⁻	-569,93	-479,93
	Cl ⁻	197,72	244,72
	Br ⁻	41,54	57,54
	H ₂ O	1.235,08	950,09
	SCN ⁻	291,83	269,83
NO ₃ ⁻ (lateral)	F ⁻	-536,88	-446,88
	Cl ⁻	249,14	296,14
	Br ⁻	95,49	111,49
	H ₂ O	1.326,15	1.041,15
SCN ⁻ (superior)	F ⁻	-861,75	-749,75
	Cl ⁻	-94,11	-25,11
	Br ⁻	-250,28	-212,28
	H ₂ O	943,26	680,27
	NO ₃ ⁻	-291,83	-269,83

3.2.3. Cálculos Espectroscópicos

Em complexos com íons lantanídeos, o estado doador de energia, em geral, é o estado tripleto do ligante e os aceitadores são os estados 5D_J ($J = 0, 1$ e 2) do íon Eu(III), por exemplo. Logo, as energias relativas dos estados tripletos aos estados 5D_J do íon Eu(III) são determinantes para as taxas de transferência de energia entre estes estados. Por exemplo, a taxa de transferência de energia do estado tripleto para o estado 5D_0 é muito pequena, exceto quando o nível tripleto do ligante é localizado entre os níveis 5D_1 (19.050 cm^{-1}) e 5D_0 (17.300 cm^{-1}), ou seja, quando há uma quase-ressonância entre os níveis doadores e aceitadores. Para o Eu(III), a luminescência originada do nível 5D_0 é a transição mais intensa no espectro de emissão.

Em geral, assume-se que as energias dos níveis tripletos nos complexos sejam próximas daquelas nos ligantes livres. Porém, não há uma correlação satisfatória entre os estados excitados calculados nos ligantes livres e os estados excitados experimentais. Acredita-se que o motivo principal seja o fato do ligante livre apresentar maior flexibilidade e graus de liberdade quando comparado com o ligante coordenado, como ilustrado na figura 3.2.17 para um ligante do tipo β -dicetonato, por exemplo. Além disso, os efeitos de uma carga $3+$ próxima aos átomos coordenados, que geralmente têm grandes contribuições para os estados tripletos, são significativos, alterando as energias destes estados quando comparadas com as dos ligantes livres. Por isso é necessário calcular os estados excitados dos ligantes coordenados ao íon lantanídeo.

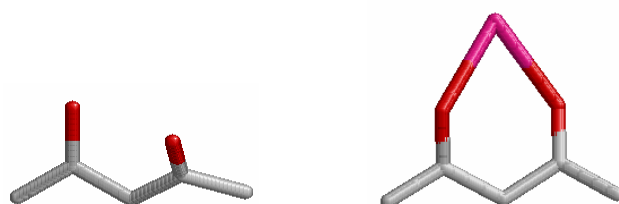


Figura 3.2.17. (a) Ligante livre e (b) ligante coordenado ao íon metálico.

A partir das estruturas moleculares determinadas para os complexos, os estados excitados singletos e tripletos foram obtidos com o método INDO/S-CIS implementado no programa ZINDO⁷⁴, com todas as configurações simples (CIS) geradas dentro de um conjunto de orbitais moleculares ocupados e virtuais.

M. C. Zerner *et al.*, ZINDO Manual, QTP, University of Florida, Gainesville, **2000**.

Este conjunto de orbitais foi determinado variando-se sistematicamente seu tamanho até que não fossem observadas mudanças significativas nos espectros de absorção do complexo. O espaço configuracional utilizado tem dimensão de 100 configurações.

A presença das *o*-fenantrolinas (cromóforos) sugere que a transferência de energia ligante-metal deva ocorrer através dos estados excitados destes ligantes e não via bandas de transferência de carga ligante-metal (LMCT) provenientes do éter 12-coroa-4. Acredita-se que os estados LMCT não devem ajudar na luminescência nesse caso, mas, atuar como supressores, caso eles sejam ressonantes com os estados singletos.

Na tabela 3.2.5 estão apresentados alguns estados excitados localizados nos ligantes, foram selecionados os dez primeiros estados e seus tripletos associados.

Tabela 3.2.5. Energias de transição (cm^{-1}) e suas forças de osciladores (entre parênteses) para os estados singletos e as energias de transição (cm^{-1}) dos estados tripletos associados, e as diferenças de energias (cm^{-1}) entre os estados tripleto os estados energeticamente mais próximos do íon Eu(III), $\Delta E_{T-Eu(III)}$. Cálculos INDO/S-CI.

Complexo (posição)	Singletos	Tripletos	$\Delta E_{T-Eu(III)}$
[Eu(12C4)(phen) ₂] ³⁺	28.826 (0,04835)	20.439	3.169 (⁵ D ₀) e 1.409 (⁵ D ₁)
	29.312 (0,03866)	20.494	3.224 (⁵ D ₀) e 1.464 (⁵ D ₁)
	30.136 (0,00195)	20.820	3.550 (⁵ D ₀) e 1.790 (⁵ D ₁)
	31.303 (0,12347)	20.885	3.615 (⁵ D ₀) e 1.855 (⁵ D ₁)
	33.772 (0,00371)	24.089	6.819 (⁵ D ₀) e 5.059 (⁵ D ₁)
	35.369 (1,18477)	24.168	6.898 (⁵ D ₀) e 5.138 (⁵ D ₁)
	36.637 (0,19771)	24.744	7.474 (⁵ D ₀) e 5.714 (⁵ D ₁)
	37.269 (0,11641)	24.820	7.550 (⁵ D ₀) e 5.790 (⁵ D ₁)
	38.263 (0,03942)	27.888	10.618 (⁵ D ₀) e 8.858 (⁵ D ₁)
[Eu(12C4)(phen) ₂ (F)] ²⁺ (sup)	30.290 (0,01780)	21.465	4.195 (⁵ D ₀) e 2.435 (⁵ D ₁)
	30.488 (0,01811)	21.467	4.197 (⁵ D ₀) e 2.437 (⁵ D ₁)
	31.259 (0,00012)	22.139	4.869 (⁵ D ₀) e 3.109 (⁵ D ₁)
	31.977 (0,12691)	22.145	4.875 (⁵ D ₀) e 3.115 (⁵ D ₁)
	34.605 (0,00033)	24.309	7.039 (⁵ D ₀) e 5.279 (⁵ D ₁)
	35.964 (1,27909)	24.317	7.047 (⁵ D ₀) e 5.287 (⁵ D ₁)
	37.045 (0,25526)	25.142	7.872 (⁵ D ₀) e 6.112 (⁵ D ₁)
	37.552 (0,11467)	25.149	7.879 (⁵ D ₀) e 6.119 (⁵ D ₁)
	41.330 (0,00424)	28.883	11.613 (⁵ D ₀) e 9.853 (⁵ D ₁)

Tabela 3.2.5 (continuação).	Singletos	Tripletos	$\Delta E_{T-Eu(III)}$
[Eu(12C4)(phen) ₂ (F)] ²⁺ (lat)	30.343 (0,02943)	20.922	3.652 (⁵ D ₀) e 1.892 (⁵ D ₁)
	30.539 (0,03829)	21.029	3.759 (⁵ D ₀) e 1.999 (⁵ D ₁)
	31.316 (0,06080)	21.093	3.823 (⁵ D ₀) e 2.063 (⁵ D ₁)
	31.894 (0,16573)	22.247	4.977 (⁵ D ₀) e 3.217 (⁵ D ₁)
	34.889 (0,00248)	23.360	6.090 (⁵ D ₀) e 4.330 (⁵ D ₁)
	35.085 (0,17742)	24.739	7.469 (⁵ D ₀) e 5.709 (⁵ D ₁)
	36.030 (0,93733)	25.121	7.851 (⁵ D ₀) e 6.091 (⁵ D ₁)
	36.486 (0,03076)	25.356	8.086 (⁵ D ₀) e 6.326 (⁵ D ₁)
	37.092 (0,34147)	28.230	10.960 (⁵ D ₀) e 9.200 (⁵ D ₁)
[Eu(12C4)(phen) ₂ (F) ₂] ⁺ (sup e lat)	31.269 (0,00328)	21.355	4.085 (⁵ D ₀) e 2.325 (⁵ D ₁)
	31.647 (0,00133)	22.021	4.751 (⁵ D ₀) e 2.991 (⁵ D ₁)
	32.352 (0,01460)	23.250	5.980 (⁵ D ₀) e 4.220 (⁵ D ₁)
	33.130 (0,11575)	24.062	6.792 (⁵ D ₀) e 5.032 (⁵ D ₁)
	35.412 (0,00465)	24.653	7.383 (⁵ D ₀) e 5.623 (⁵ D ₁)
	36.815 (1,26690)	24.838	7.568 (⁵ D ₀) e 5.808 (⁵ D ₁)
	37.719 (0,26410)	26.042	8.772 (⁵ D ₀) e 7.012 (⁵ D ₁)
	38.361 (0,13066)	26.270	9.000 (⁵ D ₀) e 7.240 (⁵ D ₁)
	39.261 (0,00043)	28.472	11.202 (⁵ D ₀) e 9.442 (⁵ D ₁)
[Eu(12C4)(phen) ₂ (Cl)] ²⁺ (sup)	29.936 (0,02858)	21.083	3.813 (⁵ D ₀) e 2.053 (⁵ D ₁)
	30.133 (0,01782)	21.084	3.814 (⁵ D ₀) e 2.054 (⁵ D ₁)
	30.877 (0,00003)	21.720	4.450 (⁵ D ₀) e 2.690 (⁵ D ₁)
	31.657 (0,14895)	21.722	4.452 (⁵ D ₀) e 2.692 (⁵ D ₁)
	34.386 (0,00017)	24.252	6.982 (⁵ D ₀) e 5.222 (⁵ D ₁)
	35.619 (1,19733)	24.255	6.985 (⁵ D ₀) e 5.225 (⁵ D ₁)
	36.903 (0,32136)	24.690	7.420 (⁵ D ₀) e 5.660 (⁵ D ₁)
	37.401 (0,08694)	24.694	7.424 (⁵ D ₀) e 5.664 (⁵ D ₁)
	40.867 (0,00104)	28.583	11.313 (⁵ D ₀) e 9.553 (⁵ D ₁)
[Eu(12C4)(phen) ₂ (Cl)] ²⁺ (lat)	30.099 (0,03440)	20.903	3.633 (⁵ D ₀) e 1.873 (⁵ D ₁)
	30.359 (0,04086)	21.319	4.049 (⁵ D ₀) e 2.289 (⁵ D ₁)
	31.314 (0,05961)	21.890	4.620 (⁵ D ₀) e 2.860 (⁵ D ₁)
	31.827 (0,16641)	22.062	4.792 (⁵ D ₀) e 3.032 (⁵ D ₁)
	33.582 (0,00311)	24.222	6.952 (⁵ D ₀) e 5.192 (⁵ D ₁)
	34.864 (0,16927)	24.800	7.530 (⁵ D ₀) e 5.770 (⁵ D ₁)
	35.155 (0,02003)	25.110	7.840 (⁵ D ₀) e 6.080 (⁵ D ₁)
	35.908 (0,98350)	25.267	7.997 (⁵ D ₀) e 6.237 (⁵ D ₁)
	37.116 (0,28072)	28.980	11.710 (⁵ D ₀) e 9.950 (⁵ D ₁)
[Eu(12C4)(phen) ₂ (Cl) ₂] ⁺ (sup e lat)	30.787 (0,00498)	21.734	4.464 (⁵ D ₀) e 2.704 (⁵ D ₁)
	31.091 (0,01036)	23.020	5.750 (⁵ D ₀) e 3.990 (⁵ D ₁)
	31.801 (0,01575)	23.900	6.630 (⁵ D ₀) e 4.870 (⁵ D ₁)
	32.650 (0,13648)	24.076	6.806 (⁵ D ₀) e 5.046 (⁵ D ₁)
	34.625 (0,03869)	24.093	6.823 (⁵ D ₀) e 5.063 (⁵ D ₁)
	35.309 (0,03766)	25.500	8.230 (⁵ D ₀) e 6.470 (⁵ D ₁)
	35.875 (0,89872)	25.636	8.366 (⁵ D ₀) e 6.606 (⁵ D ₁)
	37.255 (0,30183)	28.908	11.638 (⁵ D ₀) e 9.878 (⁵ D ₁)
	37.650 (0,02679)	29.528	12.258 (⁵ D ₀) e 10.498 (⁵ D ₁)

Tabela 3.2.5 (continuação).	Singletos	Tripletos	$\Delta E_{T-Eu(III)}$
[Eu(12C4)(phen) ₂ (Br)] ²⁺ (sup)	29.952 (0,03586)	21.024	3.754 (⁵ D ₀) e 1.994 (⁵ D ₁)
	30.148 (0,01652)	21.025	3.755 (⁵ D ₀) e 1.995 (⁵ D ₁)
	30.862 (0,00001)	21.727	4.457 (⁵ D ₀) e 2.697 (⁵ D ₁)
	31.625 (0,15417)	21.728	4.458 (⁵ D ₀) e 2.698 (⁵ D ₁)
	34.492 (0,00012)	24.303	7.033 (⁵ D ₀) e 5.273 (⁵ D ₁)
	35.678 (1,21139)	24.306	7.036 (⁵ D ₀) e 5.276 (⁵ D ₁)
	36.873 (0,35409)	24.663	7.393 (⁵ D ₀) e 5.633 (⁵ D ₁)
	37.383 (0,06915)	24.665	7.395 (⁵ D ₀) e 5.635 (⁵ D ₁)
	41.340 (0,00177)	28.541	11.271 (⁵ D ₀) e 9.511 (⁵ D ₁)
[Eu(12C4)(phen) ₂ (Br)] ²⁺ (lat)	30.207 (0,04051)	20.870	3.600 (⁵ D ₀) e 1.840 (⁵ D ₁)
	30.301 (0,03373)	21.188	3.918 (⁵ D ₀) e 2.158 (⁵ D ₁)
	31.282 (0,05284)	21.742	4.472 (⁵ D ₀) e 2.712 (⁵ D ₁)
	31.724 (0,16067)	22.152	4.882 (⁵ D ₀) e 3.122 (⁵ D ₁)
	33.250 (0,00588)	24.301	7.031 (⁵ D ₀) e 5.271 (⁵ D ₁)
	34.811 (0,07681)	24.574	7.304 (⁵ D ₀) e 5.544 (⁵ D ₁)
	34.937 (0,07752)	25.087	7.817 (⁵ D ₀) e 6.057 (⁵ D ₁)
	35.943 (0,98960)	25.097	7.827 (⁵ D ₀) e 6.067 (⁵ D ₁)
	36.982 (0,19952)	28.739	11.469 (⁵ D ₀) e 9.709 (⁵ D ₁)
[Eu(12C4)(phen) ₂ (Br) ₂] ⁺ (sup e lat)	30.925 (0,00785)	21.797	4.527 (⁵ D ₀) e 2.767 (⁵ D ₁)
	31.303 (0,01724)	23.010	5.740 (⁵ D ₀) e 3.980 (⁵ D ₁)
	31.804 (0,01320)	23.787	6.517 (⁵ D ₀) e 4.757 (⁵ D ₁)
	32.622 (0,13978)	23.944	6.674 (⁵ D ₀) e 4.914 (⁵ D ₁)
	34.931 (0,06658)	24.129	6.859 (⁵ D ₀) e 5.099 (⁵ D ₁)
	36.345 (1,12117)	25.553	8.283 (⁵ D ₀) e 6.523 (⁵ D ₁)
	37.290 (0,33504)	25.625	8.355 (⁵ D ₀) e 6.595 (⁵ D ₁)
	37.735 (0,01678)	28.906	11.636 (⁵ D ₀) e 9.876 (⁵ D ₁)
	37.926 (0,09352)	29.818	12.548 (⁵ D ₀) e 10.788 (⁵ D ₁)
[Eu(12C4)(phen) ₂ (SCN)] ²⁺ (sup)	29.665 (0,00922)	21.177	3.907 (⁵ D ₀) e 2.147 (⁵ D ₁)
	29.869 (0,02204)	21.232	3.962 (⁵ D ₀) e 2.202 (⁵ D ₁)
	30.107 (0,01828)	21.808	4.538 (⁵ D ₀) e 2.778 (⁵ D ₁)
	30.433 (0,02254)	21.937	4.667 (⁵ D ₀) e 2.907 (⁵ D ₁)
	30.747 (0,02749)	24.433	7.163 (⁵ D ₀) e 5.403 (⁵ D ₁)
	30.894 (0,08581)	24.451	7.181 (⁵ D ₀) e 5.421 (⁵ D ₁)
	31.381 (0,00542)	24.932	7.662 (⁵ D ₀) e 5.902 (⁵ D ₁)
	31.603 (0,01286)	24.951	7.681 (⁵ D ₀) e 5.921 (⁵ D ₁)
	31.779 (0,00153)	27.572	10.302 (⁵ D ₀) e 8.542 (⁵ D ₁)
[Eu(12C4)(phen) ₂ (SCN) ₂] ⁺ (sup e lat)	25.773 (0,01928)	22.006	4.736 (⁵ D ₀) e 2.976 (⁵ D ₁)
	26.453 (0,03215)	22.470	5.200 (⁵ D ₀) e 3.440 (⁵ D ₁)
	29.199 (0,00402)	22.794	5.524 (⁵ D ₀) e 3.764 (⁵ D ₁)
	30.166 (0,01561)	23.248	5.978 (⁵ D ₀) e 4.218 (⁵ D ₁)
	30.326 (0,00337)	24.330	7.060 (⁵ D ₀) e 5.300 (⁵ D ₁)
	30.667 (0,01357)	25.014	7.744 (⁵ D ₀) e 5.984 (⁵ D ₁)
	31.058 (0,02596)	25.228	7.958 (⁵ D ₀) e 6.198 (⁵ D ₁)
	31.128 (0,00360)	25.881	8.611 (⁵ D ₀) e 6.851 (⁵ D ₁)
	31.724 (0,01060)	26.625	9.355 (⁵ D ₀) e 7.595 (⁵ D ₁)

Tabela 3.2.5 (continuação).	Singletos	Tripletos	$\Delta E_{T-Eu(III)}$
[Eu(12C4)(phen) ₂ (NO ₃) ²⁺ (sup)	28.467 (0,00767)	21.271	4.001 (⁵ D ₀) e 2.241 (⁵ D ₁)
	29.966 (0,00242)	21.298	4.028 (⁵ D ₀) e 2.268 (⁵ D ₁)
	30.195 (0,02548)	21.997	4.727 (⁵ D ₀) e 2.967 (⁵ D ₁)
	30.457 (0,01795)	22.040	4.770 (⁵ D ₀) e 3.010 (⁵ D ₁)
	30.565 (0,02339)	24.223	6.953 (⁵ D ₀) e 5.193 (⁵ D ₁)
	31.419 (0,04745)	24.241	6.971 (⁵ D ₀) e 5.211 (⁵ D ₁)
	32.090 (0,14255)	25.323	8.053 (⁵ D ₀) e 6.293 (⁵ D ₁)
	32.224 (0,00663)	25.348	8.078 (⁵ D ₀) e 6.318 (⁵ D ₁)
	34.854 (0,04108)	28.492	11.222 (⁵ D ₀) e 9.462 (⁵ D ₁)
	35.787 (0,06908)	28.675	11.405 (⁵ D ₀) e 9.645 (⁵ D ₁)
[Eu(12C4)(phen) ₂ (NO ₃) ²⁺ (lat)	25.199 (0,00151)	21.401	4.131 (⁵ D ₀) e 2.371 (⁵ D ₁)
	26.888 (0,00837)	21.544	4.274 (⁵ D ₀) e 2.514 (⁵ D ₁)
	30.474 (0,02239)	22.460	5.190 (⁵ D ₀) e 3.430 (⁵ D ₁)
	30.821 (0,01767)	22.500	5.230 (⁵ D ₀) e 3.470 (⁵ D ₁)
	31.392 (0,02512)	24.206	6.936 (⁵ D ₀) e 5.176 (⁵ D ₁)
	32.249 (0,13426)	24.534	7.264 (⁵ D ₀) e 5.504 (⁵ D ₁)
	33.945 (0,00010)	25.265	7.995 (⁵ D ₀) e 6.235 (⁵ D ₁)
	34.892 (0,06173)	25.284	8.014 (⁵ D ₀) e 6.254 (⁵ D ₁)
	35.508 (0,00009)	25.631	8.361 (⁵ D ₀) e 6.601 (⁵ D ₁)
	35.531 (0,01775)	27.231	9.961 (⁵ D ₀) e 8.201 (⁵ D ₁)
[Eu(12C4)(phen) ₂ (H ₂ O)] ³⁺ (sup)	36.265 (0,99326)	29.058	11.788 (⁵ D ₀) e 10.028 (⁵ D ₁)
	29.076 (0,07859)	20.546	3.276 (⁵ D ₀) e 1.516 (⁵ D ₁)
	29.373 (0,01985)	20.560	3.290 (⁵ D ₀) e 1.530 (⁵ D ₁)
	30.533 (0,00017)	20.913	3.643 (⁵ D ₀) e 1.883 (⁵ D ₁)
	31.368 (0,13345)	21.075	3.805 (⁵ D ₀) e 2.045 (⁵ D ₁)
	34.133 (0,00469)	24.245	6.975 (⁵ D ₀) e 5.215 (⁵ D ₁)
	35.320 (1,20519)	24.257	6.987 (⁵ D ₀) e 5.227 (⁵ D ₁)
	36.942 (0,35931)	24.824	7.554 (⁵ D ₀) e 5.794 (⁵ D ₁)
	37.424 (0,05023)	24.899	7.629 (⁵ D ₀) e 5.869 (⁵ D ₁)
	39.505 (0,00182)	27.836	10.566 (⁵ D ₀) e 8.806 (⁵ D ₁)
[Eu(12C4)(phen) ₂ (H ₂ O)] ³⁺ (lat)	29.141 (0,04254)	20.656	3.386 (⁵ D ₀) e 1.626 (⁵ D ₁)
	29.567 (0,05171)	20.686	3.416 (⁵ D ₀) e 1.656 (⁵ D ₁)
	30.602 (0,02193)	20.970	3.700 (⁵ D ₀) e 1.940 (⁵ D ₁)
	31.321 (0,13694)	21.307	4.037 (⁵ D ₀) e 2.277 (⁵ D ₁)
	34.111 (0,07527)	24.366	7.096 (⁵ D ₀) e 5.336 (⁵ D ₁)
	35.288 (0,73368)	24.439	7.169 (⁵ D ₀) e 5.409 (⁵ D ₁)
	35.502 (0,26229)	24.639	7.369 (⁵ D ₀) e 5.609 (⁵ D ₁)
	36.808 (0,15980)	24.760	7.490 (⁵ D ₀) e 5.730 (⁵ D ₁)
	37.276 (0,18886)	28.005	10.735 (⁵ D ₀) e 8.975 (⁵ D ₁)

Na figura 3.2.18., estão apresentados os níveis de energia tripletos calculados, em função da complexação do contra-íon em relação aos níveis de energia experimentais para o íon Eu(III)⁷⁷.

⁷⁷ W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 3443.

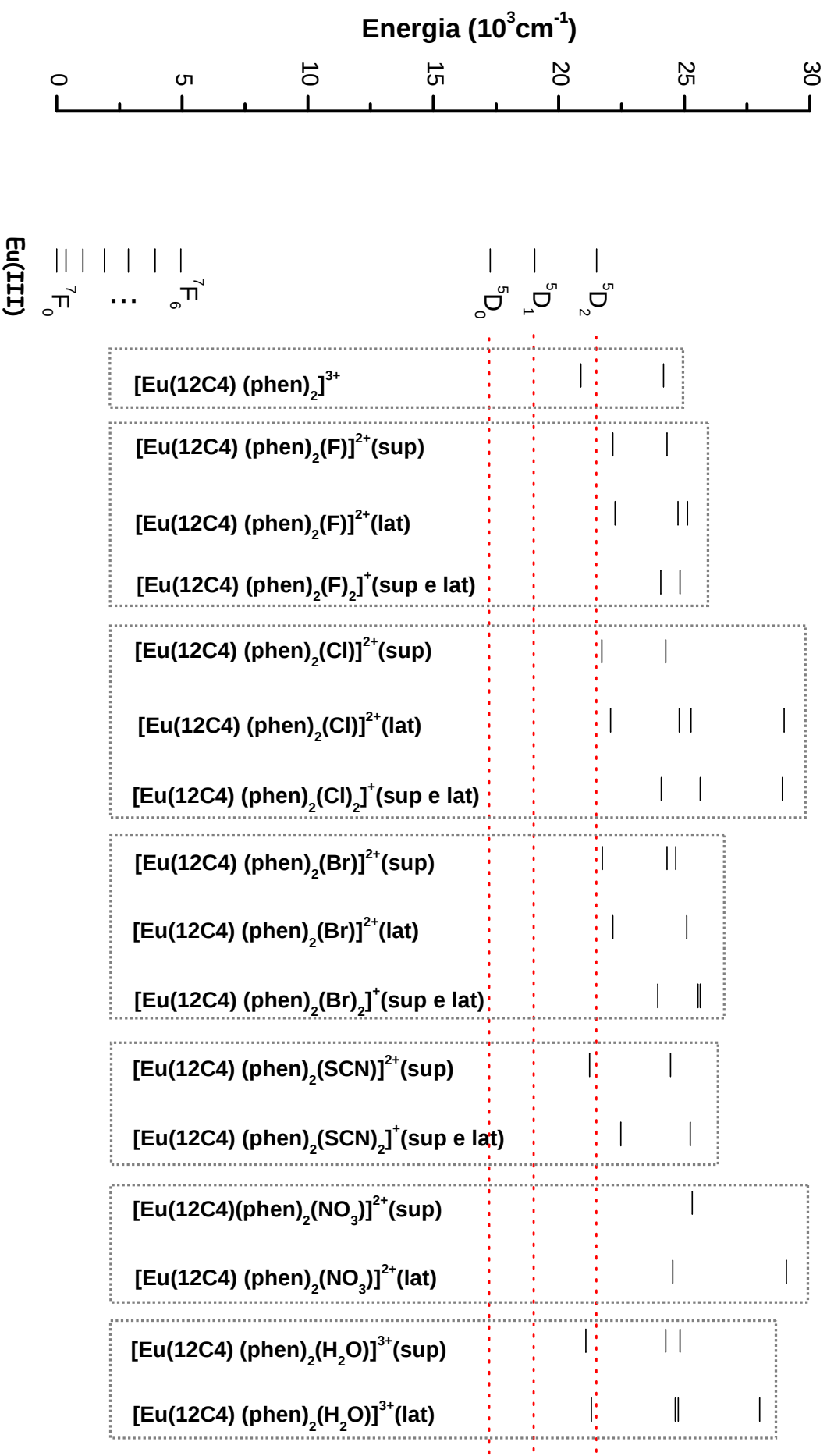


Figura 3.2.18. Diagrama de energias dos níveis $5D_0$ e dos $(2J + 1)$ níveis para os $7F_J$ para o íon Eu(III) (experimentais) e dos níveis tripleto (com maiores forças de oscilador) para os complexos de európio em função dos contra-íons e H₂O coordenados. Cálculos com o método INDO/S-CIS.

Observa-se que as energias dos estados tripletos nos complexos sofrem significativas variações em função do contra-íon utilizado. Estas variações podem ter efeitos significativos nas intensidades de emissão, principalmente devido à retro-transferência de energia do Eu(III) para os ligantes, consistentes com as diferenças espectrais observadas para os sistemas estudados.

Os estados tripletos associados aos estados singletos com maiores forças de osciladores não são, em geral, ressonantes com os estados do íon Eu(III). Acredita-se que decaimentos não-radiativos entre os estados tripletos possam ocorrer antes da transferência de energia para o íon lantanídeo, devido à pouca ressonância entre os estados do íon e os níveis tripletos associados aos singletos com maiores forças de osciladores. Estes resultados são então compatíveis com as observações experimentais sobre a influência do contra-íon no espectro de emissão, sugerindo que o contra-íon perde este papel e torna-se um ligante.

Entretanto, os resultados apresentados devem ser considerados somente semiquantitativos, pois se verificou uma forte dependência das energias dos estados tripletos com o número de configurações utilizadas no cálculo CIS, com variações de até 2.000 cm^{-1} nas energias dos níveis tripletos entre cálculos com 80 e 100 configurações. De fato, aumentando-se o espaço configuracional do CIS obtém-se valores de energias para os estados tripletos em maior ressonância com os estados do íon Eu(III). Esta dependência deverá ser analisada mais criteriosamente.

3.2.4. Conclusões

Cálculos de modelagem molecular com métodos de química quântica *ab initio* indicaram que a estrutura e a estabilidade dos complexos estudados são influenciadas pela coordenação (ou não) dos contra-íons, pela sua posição de coordenação, além do seu número e modo de coordenação.

Para os complexos de Eu(III) com éter 12-coroa-4 e o-fenantrolina, $[\text{Eu}(\text{12C4})(\text{phen})_2]^{3+}$, temos que a luminescência, em particular o espectro de emissão, é dependente da natureza do contra-íon utilizado, a saber, F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SCN^- e ClO_4^- . Os ânions F^- , Cl^- , Br^- e NO_3^- coordenam-se ao Eu(III), preferencialmente entre os ligantes o-fenantrolina e éter 12-coroa-4 comparada à coordenação entre os dois ligantes o-fenantrolina. No caso do íon SCN^- , a posição preferencial de coordenação ocorre entre as duas o-fenantrolinas. Já o íon perclorato (ClO_4^-) parece não se coordenar ao íon Eu(III), em

concordância com resultados experimentais da literatura. Além disso, o modo de coordenação bidentado é mais estável que o monodentado para compostos com nitrato (NO_3^-). De acordo com os valores calculados de $\Delta_r E$ das reações de substituições entre estes contra-íons, e também com água coordenada, as estruturas contendo dois contra-íons se mostraram prováveis, contudo, causam significativas distorções estruturais. A consideração dos efeitos de hidratação foi feita de maneira aproximada e os resultados não puderam ser quantitativos. Entretanto, sugeriram seletividade na coordenação dos ânions, como por exemplo, entre o cloreto e nitrato, a qual foi testada e comprovada experimentalmente pela complexação competitiva acompanhada pela espectroscopia de emissão.

A presença das *o*-fenantrolinas (cromóforos) sugere que a transferência de energia ligante-metal deva ocorrer através dos estados excitados destes ligantes e não via bandas de transferência de carga ligante-metal (LMCT) provenientes do éter 12-coroa-4. Acredita-se que os estados LMCT não devem ajudar na luminescência nesse caso, mas, atuar como supressores, caso eles sejam ressonantes com os estados singletos. As variações observadas para as energias dos estados tripletos podem explicar qualitativamente as diferenças nas intensidades de emissão dos complexos observadas experimentalmente.

3.2.5. Perspectivas

Pretende-se realizar um estudo sistemático sobre a dependência das energias dos estados tripletos com o tamanho do espaço configuracional dos cálculos CIS e obter resultados quantitativos para esses estados. Entretanto, a explicação e origem das diferenças observadas nos espectros de emissão em função do contra-íon somente serão quantitativamente descritas quando realizarmos cálculos das energias e de suas forças de osciladores para as transições $4f$ - $4f$, que deverão ser viabilizadas pelo novo método INDO/S-SOCIS desenvolvido e implementado no Capítulo 2.

Do ponto de vista estrutural, devemos obter novas geometrias utilizando os novos desenvolvimentos e parametrização do método Sparkle/AM1 e verificar a sua aplicabilidade para ligantes pequenos, assim como para as conformações de macrociclos complexados.

3.3. Rendimento Quântico de Emissão de Novos Complexos de Lantanídeos Luminescentes

As propriedades ópticas de complexos de lantanídeos são diretamente relacionadas às transições $4f-4f$ em uma configuração eletrônica $4f^n$ e ao seu ambiente de coordenação.

O rendimento quântico de emissão é resultado de um balanço entre absorção pelos ligantes, taxas de transferência de energia ligante-lantanídeo, processos radiativos e não radiativos no composto. O controle destas quantidades é necessário para o design de novos dispositivos com propriedades específicas. Uma abordagem teórica é, em geral, realizada a partir de um conjunto de equações de taxa apropriadas envolvendo as taxas de transição e as populações dos níveis de energia de ambos, ligante e íon lantanídeo⁷⁸.

Novos ligantes orgânicos têm sido estudados na tentativa de se obter complexos mais estáveis e luminescentes^{79,80}. Baseado nestes ligantes, uma nova classe de compostos está sendo proposta como sensibilizadores de íons lantanídeos. Os ligantes estudados são derivados da 2-hidroxi-isoftalamida (IAM).

O objetivo deste estudo é investigar os efeitos de diversos substituintes nos ligantes orgânicos sobre os estados excitados, de modo a otimizar a transferência de energia dos ligantes ao íon lantanídeo. Em particular, substituintes nos ligantes 5Li-IAM-X, figura 3.3.1, coordenados a íons Eu(III) and Tb(III) foram estudados, em que X são os grupos: H, F, Cl, Br, OCH₃, NO₂, SO₃H, OH e (C=O)NHCH₃.

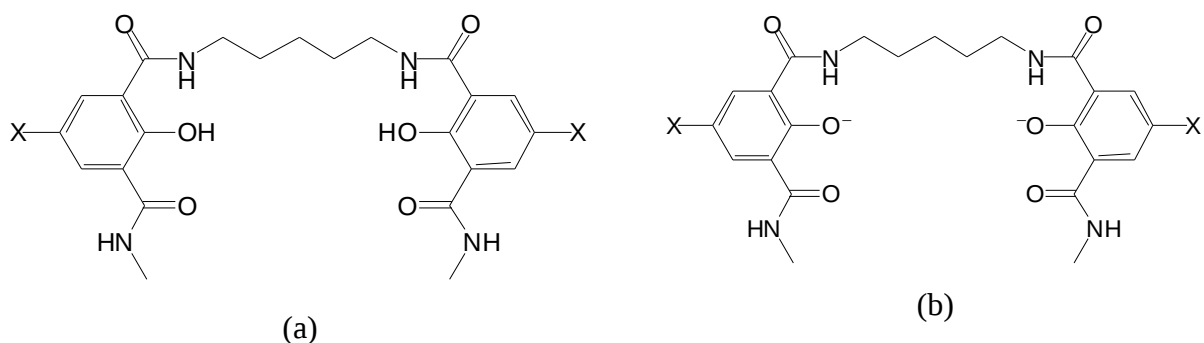


Figura 3.3.1. Estrutura do ligante 5-Li-IAM-X. (a) neutro e (b) desprotonado. Os seguintes substituintes foram considerados: X = H, F, Cl, Br, OCH₃, NO₂, SO₃H, OH e (C=O)NHCH₃.

⁷⁸ F. R. G. e Silva, O. L. Malta *J. Alloys Comp.* **1997**, 250, 427.

⁷⁹ S. Petoud, S. M. Cohen, J.-C. G. Bünzli, K. N. Raymond *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13324.

⁸⁰ A. P. S. Samuel, J. Xu, K. N. Raymond *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 687.

3.3.1. Resultados experimentais de interesse

Os espectros de fluorescência e luminescência foram medidos para soluções aquosas (tampão borato, pH = 7,4) à temperatura ambiente. Os rendimentos quânticos medidos são relativos àquele do sulfato de quinino.

Os rendimentos quânticos estão apresentados na tabela 3.3.1, e, para compostos com Tb(III) variaram de 0 a 36% na seguinte ordem em relação ao substituinte: $\text{NO}_2 \approx \text{OCH}_3 < \text{F} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{OH} < \text{H} < \text{SO}_3\text{H} < (\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_3$, enquanto para os complexos com Eu(III) os rendimentos quânticos foram baixos (0 a 1,2%) com a seguinte ordem: $\text{NO}_2 \approx \text{OH} < \text{OCH}_3 < \text{F} < \text{Cl} < \text{Br} \approx (\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_3 < \text{H} < \text{SO}_3\text{H}$.

Tabela 3.3.1. Máximos da fluorescência para os ligantes (5-Li-IAM-X) e rendimento quântico para os complexos. $[\text{Eu}(5\text{-Li-IAM-X})_2]^-$ obtidos experimentalmente.

X	Experimental		
	Ligantes	Complexos	
	$\tilde{\nu}_{\text{fluorescência}}^{\text{máximo}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Rendimento Quântico (%)	
		Tb ³⁺	Eu ³⁺
-SO ₃ H	24.800	36	1,2
-(C=O)NHCH ₃	24.700	38	0,13
-H	24.500	33	0,17
-OH	23.600	27	0
-Cl	23.400	26	0,11
-F	23.400	4,5	0,05
-Br	23.300	6,6	0,13
-OCH ₃	22.200	0	<0,01
-NO ₂	Sem fluorescência	0	0

3.3.2.Procedimento Computacional

3.3.2.1. Determinação das Estruturas Moleculares

As estruturas moleculares dos complexos $[\text{Eu}(5\text{-Li-IAM-X})_2]^-$ foram determinadas, inicialmente, com o método *ab initio* RHF/6-31+G/ECP-*f* implementado no programa

Gaussian03⁸¹. Nos cálculos *ab initio* o íon Eu(III) foi tratado com potencial efetivo de caroço (ECP) com os elétrons 4*f* incluídos no caroço⁸².

A forma de coordenação do ligante aos íons lantanídeos está ilustrada na figura 3.3.2.

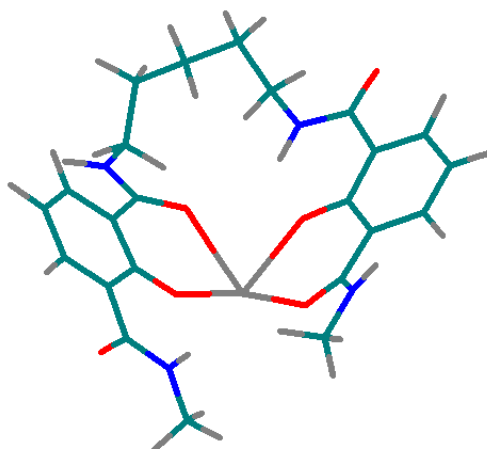


Figura 3.3.2. Estrutura do ligante 5-Li-IAM-X coordenado ao íon lantanídeo.

Uma ilustração do complexo calculado, para X = H pode ser vista na figura 3.3.3.

Complexos de Tb(III) e Eu(III) com os substituintes X sendo H, F, Cl, Br, OCH₃, e NO₂, OH, (C=O)NHCH₃ e SO₃H foram calculados.

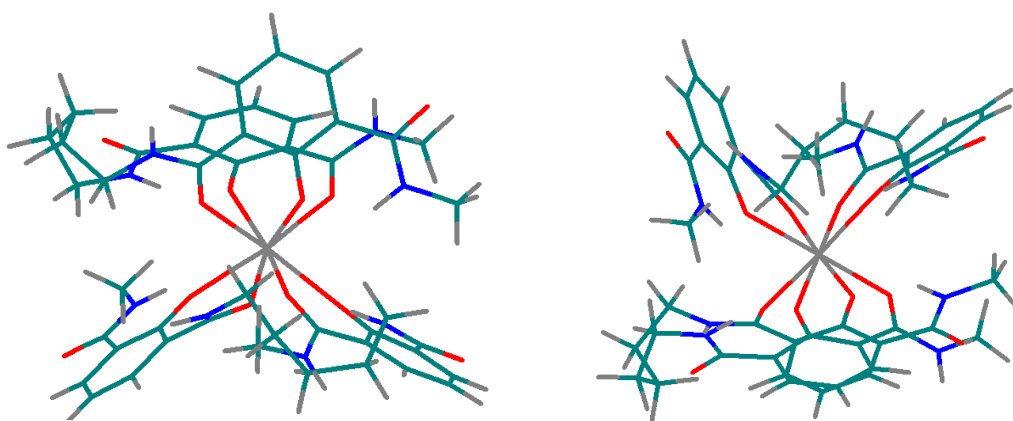


Figura 3.3.3. Estrutura molecular determinada para o complexo [Eu(5-Li-IAM-H)₂]⁻, vista de dois ângulos.

Na figura 3.3.4 está ilustrada a sobreposição dos complexos [Eu(5-Li-IAM-F)₂]⁻ e [Tb(5-Li-IAM-F)₂]⁻. Nota-se que há boa concordância entre as estruturas calculadas.

⁸¹ M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 98, Revision A.6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

⁸² M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss *Theor. Chim. Acta* 1989, 75, 173.

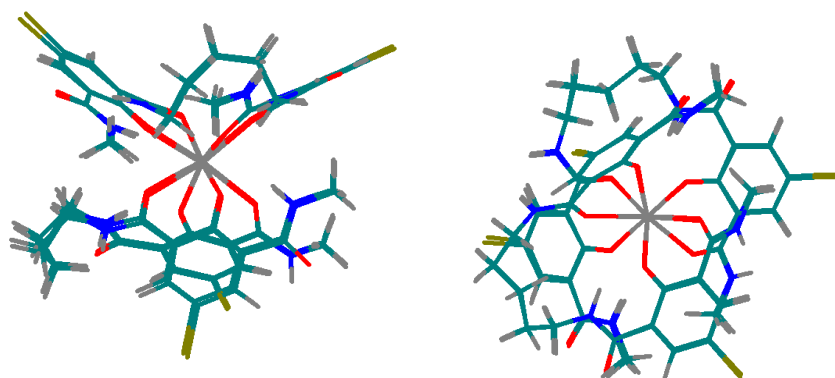


Figura 3.3.4. Sobreposição das estruturas moleculares determinadas para os complexos e $[\text{Tb}(\text{5-Li-IAM-F})_2]$ Vista de dois ângulos

Foram explorados novos modos de coordenação do ligante ao metal, como está ilustrado na figura 3.3.5. Assim, cada unidade do ligante passa a coordenar-se com o metal ora pelos oxigênios das extremidades, ora pelos oxigênios mais internos ao ligante, e também através de oxigênios alternados, também ilustrado na figura 3.3.2. Salientando que, como duas unidades do ligante se coordenam de cada vez ao metal, ambas podem ser do mesmo tipo ou pode ocorrer uma mistura dos tipos apresentados. Chamaremos as estruturas apresentadas de: ligante 1 (oxigênios externos), ligante 2 (oxigênios internos) e ligante 3 (oxigênios alternados).

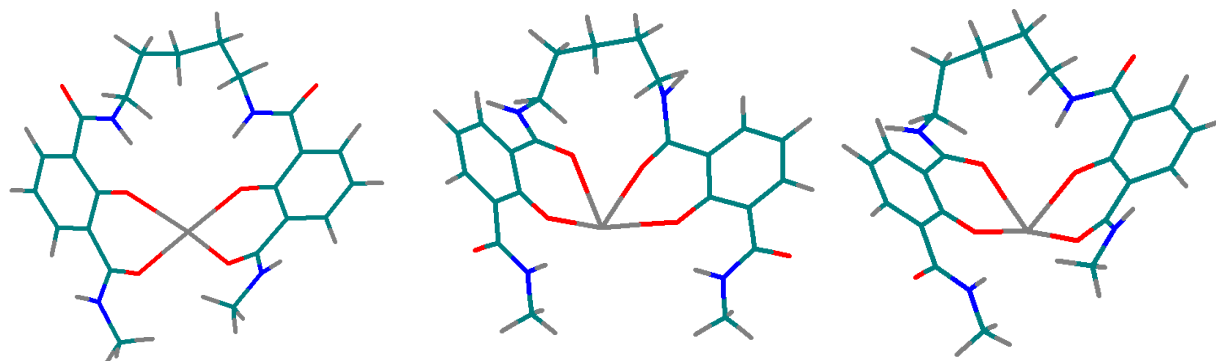


Figura 3.3.5. Estrutura do ligante 5-Li-IAM-X coordenado de duas formas diferentes ao íon lantanídeo. (a) ligante 1 (oxigênios externos), (b) ligante 2 (oxigênios internos) e (c) ligante 3 (oxigênios alternados).

Os cálculos considerando as várias possibilidades de coordenação do ligante ao európio foram realizados utilizando o método Sparkle/AM1⁸³ implementado no programa MOPAC93. Para as possíveis combinações entre cada unidade do ligante, foram estabelecidos índices nos cálculos, são eles:

⁸³ R. O. Freire, G. B. Rocha, A. M. Simas *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3299.

- i) complexo zero (0): ligante 3 + ligante 3;
- ii) complexo um (1): ligante 3 + ligante 1;
- iii) complexo dois (2): ligante 1 + ligante 1;
- iv) complexo três (3): ligante 2 + ligante 2;
- v) complexo quatro (4): ligante 3 + ligante 2;
- vi) complexo cinco (5): ligante 2 + ligante 2.

Os cálculos das estruturas moleculares indicaram que as estruturas com os dois ligantes coordenados ao metal através de oxigênios alternados (complexo zero) são de 10-40 kJ mol⁻¹ mais estáveis que as demais. Cálculos com os ligantes complexados ao íon térbio, ainda estão em andamento, devido a problemas de convergência.

3.3.2.2. Cálculos Espectroscópicos

Os cálculos espectroscópicos (estados excitados e forças do oscilador) foram então realizados com o método INDO/S-CIS implementado no programa ZINDO.

Os resultados obtidos para os estados excitados dos ligantes em complexos do tipo zero (o) em função dos substituintes, estão listados nas tabelas 3.3.2. Os níveis aceitadores de energia dos lantanídeos são: ⁵D₀: 17.270 cm⁻¹ e ⁵D₁: 19.050 cm⁻¹, para Eu(III).

Tabela 3.3.2. Energias de transição (cm⁻¹) e suas forças de osciladores (entre parênteses) para os estados singletos e as energias de transição (cm⁻¹) dos estados tripletos associados, e as diferenças de energias (cm⁻¹) entre os estados tripleto os estados energeticamente mais próximos do íon Eu(III), $\Delta E_{T-Eu(III)}$, para os complexos [Eu(5-Li-IAM-X)₂]⁻. Cálculos INDO/S-CI.

Complexo	Singletos	Tripletos	$\Delta E_{T-Eu(III)}$
[Eu(5-Li-IAM-H) ₂] ⁻	29.933 (0,02120)	21.759	4.489 (⁵ D ₀) e 2.729 (⁵ D ₁)
	30.170 (0,04588)	21.771	4.501 (⁵ D ₀) e 2.741 (⁵ D ₁)
	30.741 (0,32506)	21.984	4.714 (⁵ D ₀) e 2.954 (⁵ D ₁)
	31.312 (1,05659)	21.992	4.722 (⁵ D ₀) e 2.962 (⁵ D ₁)
[Eu(5-Li-IAM-F) ₂] ⁻	29.386 (0,02576)	20.770	3.500 (⁵ D ₀) e 1.740 (⁵ D ₁)
	29.665 (0,03818)	20.880	3.610 (⁵ D ₀) e 1.850 (⁵ D ₁)
	30.231 (0,32771)	21.078	3.808 (⁵ D ₀) e 2.048 (⁵ D ₁)
	30.822 (1,11256)	21.138	3.868 (⁵ D ₀) e 2.108 (⁵ D ₁)

Tabela 3.3.2 (Continuação)

Complexo	Singletos	Tripletos	$\Delta E_{T-Eu(III)}$
[Eu(5-Li-IAM-Cl) ₂] ⁻	29.703 (0,02731)	21.314	4.044 (⁵ D ₀) e 2.284 (⁵ D ₁)
	29.981 (0,04029)	21.428	4.158 (⁵ D ₀) e 2.398 (⁵ D ₁)
	30.532 (0,31565)	21.660	4.390 (⁵ D ₀) e 2.630 (⁵ D ₁)
	31.111 (1,09609)	21.705	4.435 (⁵ D ₀) e 2.675 (⁵ D ₁)
[Eu(5-Li-IAM-Br) ₂] ⁻	30.249 (0,01342)	22.391	5.121 (⁵ D ₀) e 3.361 (⁵ D ₁)
	30.434 (0,01998)	22.393	5.123 (⁵ D ₀) e 3.363 (⁵ D ₁)
	30.912 (0,26989)	22.473	5.203 (⁵ D ₀) e 3.443 (⁵ D ₁)
	31.568 (1,17307)	22.661	5.391 (⁵ D ₀) e 3.631 (⁵ D ₁)
[Eu(5-Li-IAM-OCH ₃) ₂] ⁻	27.952 (0,02717)	18.807	1.537 (⁵ D ₀) e -223 (⁵ D ₁)
	28.213 (0,04434)	18.874	1.604 (⁵ D ₀) e -156 (⁵ D ₁)
	28.825 (0,28948)	19.105	1.835 (⁵ D ₀) e 75 (⁵ D ₁)
	29.422 (1,15232)	19.152	1.882 (⁵ D ₀) e 122 (⁵ D ₁)
[Eu(5-Li-IAM-NO ₂) ₂] ⁻	31.190 (0,01404)	23.385	6.115 (⁵ D ₀) e 4.355 (⁵ D ₁)
	31.357 (0,02387)	23.448	6.178 (⁵ D ₀) e 4.418 (⁵ D ₁)
	31.828 (0,26058)	23.578	6.308 (⁵ D ₀) e 4.548 (⁵ D ₁)
	32.455 (1,23491)	23.697	6.427 (⁵ D ₀) e 4.667 (⁵ D ₁)
[Eu(5-Li-IAM- OH) ₂] ⁻	27.513 (0,00686)	17.978	708 (⁵ D ₀) e -1.052 (⁵ D ₁)
	27.963 (0,02123)	18.071	801 (⁵ D ₀) e -959 (⁵ D ₁)
	28.328 (0,39888)	18.080	810 (⁵ D ₀) e -950 (⁵ D ₁)
	29.006 (1,10352)	18.878	1.608 (⁵ D ₀) e -152 (⁵ D ₁)
[Eu(5-Li-IAM- SO ₃ H) ₂] ⁻	31.348 (0,03254)	23.495	6.225 (⁵ D ₀) e 4.465 (⁵ D ₁)
	31.571 (0,02280)	23.664	6.394 (⁵ D ₀) e 4.634 (⁵ D ₁)
	31.980 (0,35871)	23.719	6.449 (⁵ D ₀) e 4.689 (⁵ D ₁)
	32.643 (1,16242)	23.731	6.461 (⁵ D ₀) e 4.701 (⁵ D ₁)
[Eu(5-Li-IAM- (C=O)NHCH ₃) ₂] ⁻	29.528 (0,01028)	20.885	3.615 (⁵ D ₀) e 1.855 (⁵ D ₁)
	29.958 (0,00374)	21.756	4.486 (⁵ D ₀) e 2.726 (⁵ D ₁)
	30.293 (0,36535)	22.093	4.823 (⁵ D ₀) e 3.063 (⁵ D ₁)
	30.928 (1,04882)	22.274	5.004 (⁵ D ₀) e 3.244 (⁵ D ₁)

Cálculos preliminares mostraram que os estados tripletos associados aos estados singletos com maiores forças de osciladores não são, em geral, tão ressonantes com os estados

do íon Eu(III) quanto são com os estados do íon Tb(III), o que explica os maiores rendimentos quântico dos complexos com Tb(III), bem como, os baixos rendimentos quânticos observados para complexos com o íon Eu(III).

Na tabela 3.3.3. temos uma comparação das energias dos estados tripletos calculados com valores experimentais e calculados, para o complexo com o térbio, retirados da literatura⁸⁰. Neste trabalho cálculos com o método TDDFT foram realizados somente para uma unidade do ligante e o Tb(III) foi substituído por Na⁺. Logo, os resultados obtidos podem ser fortuitos.

Tabela 3.3.3. Energias dos níveis tripletos experimentais e calculadas. Cálculos TDDFT para uma unidade do ligante e Tb(III) substituído por Na⁺. Cálculos INDO/S-CIS para complexos com 2 unidades do ligante (energia mais baixa e com maior força do oscilador).

Substituinte	Experimental	TDDFT (Na ⁺)IAM ₁	INDO/S-CIS (Eu) ^{a)}	
			Mais baixa	Maior <i>f.o.</i>
(C=O)NHCH ₃) ₂	23.981	23.753	20.885	22.274
SO ₃ H	23.966	23.753	23.495	23.731
H	23.310	23.255	21.759	21.992
Br	22.321	22.026	22.391	22.661
Cl	22.123	22.172	21.314	21.705
F	21.645	21.459	20.770	21.138
NO ₂	21.413	20.080	23.385	23.697
OCH ₃	19.841	19.455	18.807	19.152

^{a)} Menor energia do estado tripleto e a energia associada ao estado singleto com maior força de oscilado (*f.o.*).

Além disso, as estruturas utilizadas nos cálculos INDO/S-CIS foram para os complexos com Eu(III), que podem ser diferentes dos complexos com Tb(III) medidos experimentalmente. Também, usamos a forma SO₃H e não a forma ionizada (SO₃⁻) como talvez deva estar presente nas medidas experimentais. No caso do NO₂, possivelmente o espaço de configurações do CIS utilizado foi pequeno e não envolveu orbitais localizados neste grupo.

Nota-se que a ordem obtida considerando a energia do estado tripleto associado ao estado singleto com maior força de oscilador está em melhor concordância com a sequência experimental:

⁸⁰ A. P. S. Samuel, J. Xu, K. N. Raymond *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 687.

Experimental: $(\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_3)_2 > \text{SO}_3\text{H} > \text{H} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{F} > \text{NO}_2 > \text{OCH}_3$

TDDFT: $(\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_3)_2 = \text{SO}_3\text{H} > \text{H} > \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{Br} > \text{F} > \text{NO}_2 > \text{OCH}_3$

ZINDO (menor energia): $\text{SO}_3\text{H} > \text{NO}_2 > \text{Br} > \text{H} > \text{Cl} > (\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_3)_2 > \text{F} > \text{OCH}_3$

ZINDO (maior *f.o.*): $\text{SO}_3\text{H} > \text{NO}_2 > \text{Br} > (\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_3)_2 > \text{H} > \text{Cl} > \text{F} > \text{OCH}_3$.

Decaimentos não-radiativos entre os estados tripletos podem ainda ocorrer antes da transferência de energia para o íon Eu(III), devido à baixa ressonância entre os estados do íon metálico e os níveis singletos com maiores forças de osciladores. A presença de estados LMCT supressores de energia em energias diferentes dependendo do substituinte não pode ser descartada para os complexos com Eu(III), pois devem ser parte da explicação para os pequenos rendimentos quânticos observados. Além disso, verificou-se uma forte dependência das energias dos estados tripletos com o número de configurações utilizadas no cálculo CIS, o que deverá ser estudado em mais detalhes posteriormente.

A ordem dos níveis de energia tripletos não parece estar correlacionada à ordem dos rendimentos quânticos. Estudos mais detalhados têm que ser realizados para explicar os rendimentos quânticos observados. Resultados preliminares estão apresentados na tabela 3.3.2. A partir dos resultados obtidos com o método INDO/S-CIS do programa ZINDO para os complexos, em que o íon lantanídeo é simulado por uma carga pontual 3+, utilizou-se um programa desenvolvido pelo estudante do Grupo de Química Teórica e Computacional do DQF-UFPE, Victor H. Rusu, o qual implementa as expressões para os cálculos das taxas de transferência de energia ligante-lantanídeo⁸⁴. Com os valores das taxas de transferência de energia, bem como utilizando valores típicos para taxas de transição intra-ligante e intra-metal calculou-se os valores dos rendimentos quânticos através da resolução numérica das equações de taxas. Cabe ressaltar que o rendimento quântico é obtido utilizando as energias de todas as transições obtidas com o método INDO/S-CIS do programa ZINDO, e não apenas aquelas com as maiores forças de oscilador.

Não há uma correlação evidente entre os valores calculados e os experimentais para os rendimentos quânticos. Possivelmente, devido ao fato destes valores serem muito pequenos, os erros experimentais podem exceder os valores observados, assim como os valores calculados serem fortemente dependentes dos valores das distâncias ligante-metal e do recobrimento entre os orbitais dos ligantes com os do Eu(III).

⁸⁴ O. L. Malta *J. Non-Crystal. Sol.* **2008**, 354, 4770.

Entretanto, o maior valor observado também correspondeu ao maior valor calculado, sugerindo que os valores calculados devem ser confiáveis somente para valores de rendimentos quânticos observados acima de 1%.

Tabela 3.3.4. Rendimento quântico para os complexos $[\text{Eu}(5\text{-Li-IAM-X})_2]^-$.

Complexo	Rendimento Quântico (%)	
	Calculado	Experimental
$[\text{Eu}(5\text{-Li-IAM-H})_2]^-$	$5,63 \times 10^{-4}$	0,17
$[\text{Eu}(5\text{-Li-IAM-F})_2]^-$	$5,56 \times 10^{-4}$	0,05
$[\text{Eu}(5\text{-Li-IAM-Cl})_2]^-$	$1,20 \times 10^{-1}$	0,11
$[\text{Eu}(5\text{-Li-IAM-Br})_2]^-$	$8,11 \times 10^{-2}$	0,13
$[\text{Eu}(5\text{-Li-IAM-OCH}_3)_2]^-$	$7,85 \times 10^{-4}$	<0,01
$[\text{Eu}(5\text{-Li-IAM-NO}_2)_2]^-$	$8,71 \times 10^{-1}$	0
$[\text{Eu}(5\text{-Li-IAM-OH})_2]^-$	$8,99 \times 10^{-4}$	0
$[\text{Eu}(5\text{-Li-IAM-SO}_3\text{H})_2]^-$	2,08	1,2
$[\text{Eu}(5\text{-Li-IAM-(C=O)NHCH}_3)_2]^-$	$5,72 \times 10^{-4}$	0,13

3.3.3. Conclusões

Para os complexos $[\text{Ln}(5\text{-Li-IAM-X})_2]^-$, os valores das energias dos estados tripletos associados aos estados singletos com maiores forças de osciladores não são, em geral, ressonantes com os estados do íon Eu(III), mas apresentam boa ressonância com os estados do íon Tb(III), o que explica os maiores rendimentos quânticos dos complexos com Tb(III), assim como, os baixos rendimentos quânticos observados para complexos com o íon Eu(III). Além dos argumentos baseados em quase-ressonâncias, os complexos com íon Eu(III) devem apresentar estados LMCT supressores da luminescência.

Não foram observadas correlações diretas entre as energias dos níveis tripletos calculadas com as diferenças de rendimentos quânticos observadas experimentalmente. Para os complexos $[\text{Eu}(5\text{-Li-IAM-X})_2]^-$, os valores dos rendimentos quânticos calculados não se correlacionam diretamente com os experimentais, exceto para valores acima de 1%, possivelmente devido às incertezas nas medidas experimentais e os erros associados à modelagem computacional.

3.3.4. Perspectivas

Pretende-se concluir os cálculos para os complexos $[\text{Tb}(\text{5-Li-IAM-X})_2]^-$, assim como generalizar o programa para determinar os rendimentos quânticos destes complexos. Estes cálculos também deverão ser realizados com o programa MOPAC, possibilitando assim a validação dos programas utilizados de forma independente.

Uma vez estabelecida a validade da metodologia e modelagem, serão propostos novos complexos luminescentes para síntese, obtidos de análise combinatória computacional utilizando novos grupos substituintes doadores e retiradores de elétrons, e ainda com substituintes para a cadeia alquílica *n*-pentil.

3.4. Reação de Hidrólise de Ésteres de Fosfato Catalisada por Complexos de Lantanídeos

Os íons lantanídeos apresentam um efeito importante na aceleração da velocidade de reação de hidrólise de ésteres de fosfato e dessa forma, suas características intrínsecas os promovem a potenciais constituintes no desenvolvimento de catalisadores destas reações. Entretanto, os íons Ln(III) livres tornam-se instáveis em meio alcalino, além de serem tóxicos aos sistemas biológicos. Dessa maneira, a complexação desses íons se faz de extrema importância na busca de novos complexos com íons Ln(III) que sejam cinética e termodinamicamente estáveis e que possam catalisar de forma eficiente a hidrólise de ligações ésteres de fosfato.

A obtenção de catalisadores dotados de alta atividade catalítica e especificidade, tanto para aplicação industrial como terapêutica, constitui uma das buscas primordiais. Ênfase é dada para a catálise de reações de ésteres fosfóricos e carbonílicos. Entretanto, o desenvolvimento de novos catalisadores organolantanídeos usualmente sofre das dificuldades de interpretação dos mecanismos, como da compreensão da estrutura eletrônica, etc. O objetivo principal é compreender o mecanismo de catálise por esses sistemas e estabelecer fronteiras para a construção de novos catalisadores.

3.4.1. Comentários Gerais

Neste trabalho, realizado em colaboração com o Grupo de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, os cálculos computacionais foram realizados pelo doutorando Tiago A. S. Brandão, como parte de sua tese doutorado e por mim, Ana Carolina Roma. Os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 98. A descrição dos efeitos do solvente pelo modelo de dielétrico contínuo (PCM) foi realizada aplicando os parâmetros padrões. No estudo dos complexos entre o 8QP e os lantanídeos foi utilizado o método B3LYP/ECP-*f* considerando os elétrons 4*f* no caroço. Na ausência de lantanídeos, a conformação final de 8QP²⁻ foi obtida por mudança contínua sobre o confôrmero inicial, e na presença, as conformações iniciais dos complexos foram baseadas em números de coordenação de 8-9 para os lantanídeos e nos prováveis sítios de ligação de 8QP (nitrogênio quinolínico e oxigênios dos grupos fosfatos). As moléculas de água e os demais ligantes foram posicionados de forma a satisfazer uma distância de ~2,5 Å em relação ao metal. As frequências vibracionais das estruturas finais foram calculadas analiticamente

para garantir que eram mínimos verdadeiros de energia (com nenhuma frequência imaginária). Os estados de transições foram obtidos inicialmente através de mudanças estruturais contínuas sobre a Superfície de Energia Potencial (PES), e então otimizados para considerar apenas uma frequência imaginária, que interligava produtos e reagentes. As cargas foram obtidas para as estruturas completamente otimizadas, e nos cálculos ChelpG os raios (em Å) dos lantanídeos foram definidos como segue: La^{3+} 1,216; Sm^{3+} 1,132, Tb^{3+} 1,095 e Er^{3+} 1,062 Å.

Os resultados experimentais e computacionais do estudo de complexos entre lantanídeos e 8-quinolil hidrogenofosfato levaram às seguintes conclusões: i) a reação de hidrólise de 8QP ocorre com a formação de um complexo altamente estável de $[\text{Ln.8QP}]^+$, que se decompõe aos produtos, 8QOH e Pi, diretamente ou através da participação de um segundo lantanídeo. Observou-se que esse comportamento depende do lantanídeo. Enquanto com La^{3+} a reação exibe um perfil de primeira-ordem, na presença dos demais, Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Er^{3+} , o perfil inclui um termo de segunda-ordem em relação ao metal; ii) a reação de hidrólise de 8QP foi fortemente catalisada, sem expressar uma influência nítida em relação aos raios iônicos dos lantanídeos. Na presença de La^{3+} houve um aumento de velocidade igual a 107 vezes à pH 7,5, que na presença dos demais lantanídeos é aumentado pela ação catalítica do segundo lantanídeo; iii) através de cálculos teóricos B3LYP/ECP-*f* observou-se que a catálise é causada pela estabilização do grupo de saída, indicando que a reação pode seguir um mecanismo puramente dissociativo, que não seria ocasionado por um aumento do comprimento da ligação P-Ofenol, mas pela complexação do lantanídeo.

Uma discussão mais detalhada está apresentada no Apêndice A:

“Hydrolysis of 8-Quinolyl Phosphate Monoester: Kinetic and Theoretical Studies of the Effect of Lanthanide Ions” Bruno S. Souza, Tiago A. S. Brandão, Elisa S. Orth, Ana C. Roma, Ricardo L. Longo, Clifford A. Bunton, Faruk Nome, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 1042.

Apêndice A – Artigo Publicado

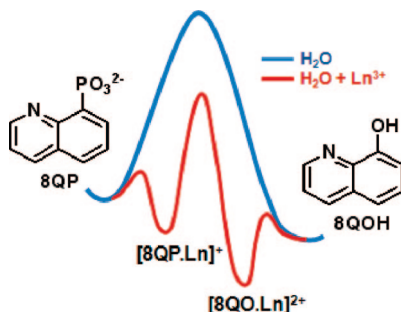
Hydrolysis of 8-Quinolyl Phosphate Monoester: Kinetic and Theoretical Studies of the Effect of Lanthanide Ions

Bruno S. Souza,[†] Tiago A. S. Brandão,[†] Elisa S. Orth,[†] Ana C. Roma,[‡] Ricardo L. Longo,[‡] Clifford A. Bunton,[§] and Faruk Nome^{*,†}

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 88040-900, Brazil, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Recife, Pernambuco, 50740-540, Brazil, and Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Santa Barbara, California, 93106-9510

faruk@qmc.ufsc.br

Received August 21, 2008

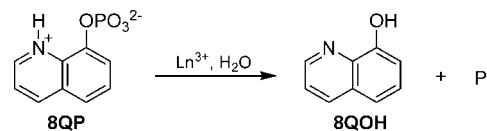


8-Quinolyl phosphate (8QP) in the presence of the trivalent lanthanide ions (Ln = La, Sm, Eu, Tb, and Er) forms a $[\text{Ln} \cdot 8\text{QP}]^+$ complex where the lanthanide ion catalyzes hydrolysis of 8QP. In reactions with Tb^{3+} or Er^{3+} , there is evidence of limited intervention by a second lanthanide ion. Rate constants are increased by more than 10^7 -fold, and kinetic data and B3LYP/ECP calculations indicate that the effects are largely driven by leaving group and metaphosphate ion stabilization. The lanthanides favor a single-step $\text{D}_\text{N}\text{A}_\text{N}$ mechanism with a dissociative transition state, with limited nucleophilic assistance, consistent with the low hydroxide ion dependence and the small kinetic effect of Ln^{3+} radii.

Introduction

Phosphoryl transfer is very important in the control of biological activity,^{1,2} notably with very slow phosphate monoester spontaneous hydrolysis, that occur in seconds when catalyzed by kinases or phosphatases.³ This remarkable acceleration of reactions with poor leaving groups, e.g., alcohol and sugar derivatives, involves precisely located metal ions. Mechanistic differences are striking as compared with reactions in aqueous solution, where in many instances it has been suggested that unlike strictly “dissociative” reactions, enzyme catalysis involves metaphosphate ion-like transition states, with large amounts of bond breaking, and metal ions and cationic

SCHEME 1



side chains should favor the increased negative charge in the transition state.^{3–5}

Reactions of dianionic phosphate esters, whose leaving groups contain strongly electron-withdrawing substituents, are often written as involving “dissociation”, to the very labile metaphosphate ion, PO_3^- , which should be rapidly trapped by a nucleophilic solvent, e.g., H_2O , present in the substrate’s solvent shell. In some reactions, an intermediate can be trapped without affecting the reaction rate, but absent such evidence, the

* Corresponding Author. Tel: +55-48-37216849. Fax: +55-48-37216850.

[†] Universidade Federal de Santa Catarina.

[‡] Universidade Federal de Pernambuco.

[§] University of California.

(1) Barford, D.; Das, A. K.; Egloff, M. P. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1998**, 27, 133–164.

(2) Jackson, M. D.; Denu, J. M. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2313–2340.

(3) Williams, N. H. *Biochim. Biophys. Acta* **2004**, 1697, 279–287.

(4) Lahiri, S. D.; Zhang, G.; Dunaway-Mariano, D.; Allen, K. N. *Science* **2003**, 299, 2067–2071.

(5) Cleland, W. W.; Hengge, A. C. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3252–3278.

distinction between “associative” and “dissociative” depends on indirect evidence, for example, by drawing a distinction between substrate solvation and partial formation of a new covalency, relying on theoretical modeling to make this distinction, or by estimating life times of putative intermediates.

We use the term dissociative to indicate that there is significant P–O1 bond breaking in the transition state. Insofar as water is omnipresent it is difficult to draw a clear distinction between solvation and formation of a new covalent bond. There are many examples of attempts to make this distinction by using ab initio/DFT calculations, and a variety of mechanistic routes are available for the different phosphate derivatives. Triesters such as *O,O*-diethyl *p*-nitrophenyl phosphate (paraoxon) and related compounds react with hydroxide ion and other nucleophiles via rate-limiting pentacoordinate intermediate formation.^{6–8} Similarly, the reaction of dineopentyl phosphate anion diester with water proceeds through an associative mechanism which results in a phosphorane intermediate.⁹ Simple models of phosphate ester monoanions show that both associative and dissociative mechanisms are represented on the potential energy surface, and the associative mechanism seems to be preferred for metallo-enzymes, while enzymes that function without a metal may react via a dissociative path.¹⁰ Phosphate monoester dianions show a flat potential energy surface for the associative and dissociative mechanisms, and the transition state changes from associative to dissociative upon a decrease in the pK_a of the leaving group.^{11,12}

Models sharing enzymic characteristics have shown how catalysis may involve multiple interactions, as in the metallo-phosphatase associative mechanisms.^{13–15} Recently, lanthanide ions have shown very strong catalytic efficiencies due to their higher charge densities and coordination numbers than other metal ions, including some with biological relevance,^{15,16} and lanthanide ion catalysis is important in synthetic organic chemistry, especially for slow or regioselective reactions.^{17,18}

Lanthanide ion complexes are medicinally important, e.g., as magnetic resonance imaging contrast agents,^{19,20} luminescent probes,^{21–23} and artificial phosphatases, nucleases, and ribonucle-

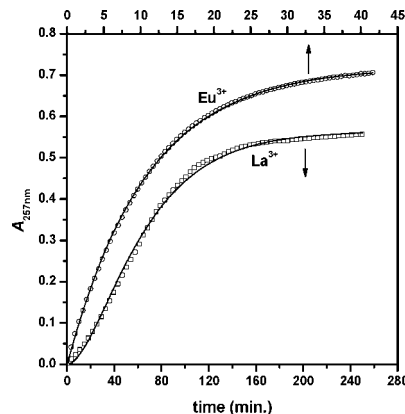


FIGURE 1. Absorbances at 257 nm (A_{257nm}) as a function of time in the hydrolysis of 8QP (33.3 μ M) in the presence of 1.28 mM of La^{3+} ($\square$) or 0.98 mM of Eu^{3+} ($\circ$). Reactions at pH 7.00, 0.01 M BTP at 25.0 $^{\circ}C$. Absorbances were set to zero at time = 0.

ases.^{24–26} They are potentially useful in detoxification of pesticides and chemical warfare nerve agents.^{15,27,28}

Catalysis by Ln^{3+} of phosphate monoester reactions are models for phosphoryl transfer and molecular recognition in biological systems, and in this respect, 8-quinolyl phosphate, 8QP, is a useful substrate in investigating metal ion effects on dephosphorylation of phosphomonoesters. For example, there is a 10^6 -fold rate enhancement in the Cu^{2+} -catalyzed hydrolysis of 8QP due to a favorable interaction with oxygen in the leaving group, and in some of these reactions there is high nucleophilicity of metallo-bound H_2O .^{29,30} Here, we show effects of trivalent lanthanide ions, $Ln^{3+} = La, Sm, Tb, Eu,$ and Er , on the hydrolysis of 8QP (Scheme 1) and we compare the conclusions with those from B3LYP/ECP calculations.

Results and Discussion

Kinetic and Product Studies. Addition of an excess of any of the trivalent lanthanide ions ($Ln = La, Sm, Eu, Tb,$ and Er) results in fast complexation with 8QP, and the complexed organic phosphate subsequently hydrolyzes. The complexation step for the lanthanide ions was much faster than subsequent hydrolysis, and typical first-order plots were observed for absorbances as a function of time (Figure 1). Reactions of 8QP in the presence of the trivalent lanthanide ions were followed by measuring the absorbance at 257 nm and reactions are first order, except for La^{3+} , where with $[La^{3+}]/[8QP] < 40$ the initial complex formation affects the initial part of the kinetics, but they can be conveniently treated as consecutive first-order reactions (Figure 1). The reaction gives 8-quinolinol (8QOH), or its anion, and inorganic phosphate, identified by absorption and NMR spectroscopy, with comparisons with the spectra of standard samples.³¹

- (6) Zheng, F.; Zhang, C. G.; Ornstein, R. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 12, 2355–2363.
- (7) Bhattacharya, S.; Vemula, P. K. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9677–9685.
- (8) Kumar, V. P.; Ganguly, B.; Bhattacharya, S. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8634–8642.
- (9) Kamerlin, S. C. L.; Williams, N. H.; Warshel, A. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 6960–6969.
- (10) Kamerlin, S. C. L.; Wilkie, J. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 2098–2108.
- (11) Klähn, M.; Rosta, E.; Warshel, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15310–15323.
- (12) Iche-Tarrat, N.; Ruiz-Lopez, M.; Barthelat, J.-C.; Vigroux, A. *Chem.–Eur. J.* **2007**, 13, 3617–3629.
- (13) Holmes, R. R. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 746–753.
- (14) Mitić, N.; Smith, S. J.; Neves, A.; Guddat, L. W.; Gahan, L. R.; Schenk, G. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3338–3363.
- (15) Schneider, H.-J.; Yatsimirsky, A. K. *The Lanthanides and Their Interrelations with Biosystems*; New York, 2003; Vol. 40, pp 369–462.
- (16) Williams, N. H.; Takasaki, B.; Wall, M.; Chin, J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 485–493.
- (17) Marks, T. J.; Hong, S. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 673–686.
- (18) Tosaki, S.; Tsuji, R.; Ohshima, T.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2147–2155.
- (19) Zhou, J.; van Zijl, P. C. M. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2006**, 48, 109–136.
- (20) Aime, S.; Cich, S. G.; Gianolio, E.; Giovenzana, G. B.; Tei, L.; Terreno, E. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1562–1579.
- (21) Pandya, S.; Yu, J.; Parker, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 2757–2766.
- (22) Hemmälä, I.; Laitala, V. J. *J. Fluoresc.* **2005**, 15, 529–542.
- (23) Song, J.-L.; Lei, C.; Mao, J.-G. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5630–5634.

- (24) Zhu, B.; Xue, D.; Wang, K. *Biomaterials* **2004**, 17, 423–433.
- (25) Liu, C.; Wang, M.; Zhang, T.; Sun, H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 147–168.
- (26) Chang, C. A.; Wu, B. H.; Duan, B. Y. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6646–6654.
- (27) Yang, Y.-C. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 109–115.
- (28) Yang, Y.-C.; Baker, J. A. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1729–1743.
- (29) Murakami, Y.; Sunamoto, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 1827–1834.
- (30) Hay, R. W.; Basak, A. K.; Pujari, M. P.; A., P. *J. Coord. Chem.* **1991**, 23, 43–55.
- (31) Sapelli, E.; Brandão, T. A. S.; Fiedler, H. D.; Nome, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 314, 212–222.

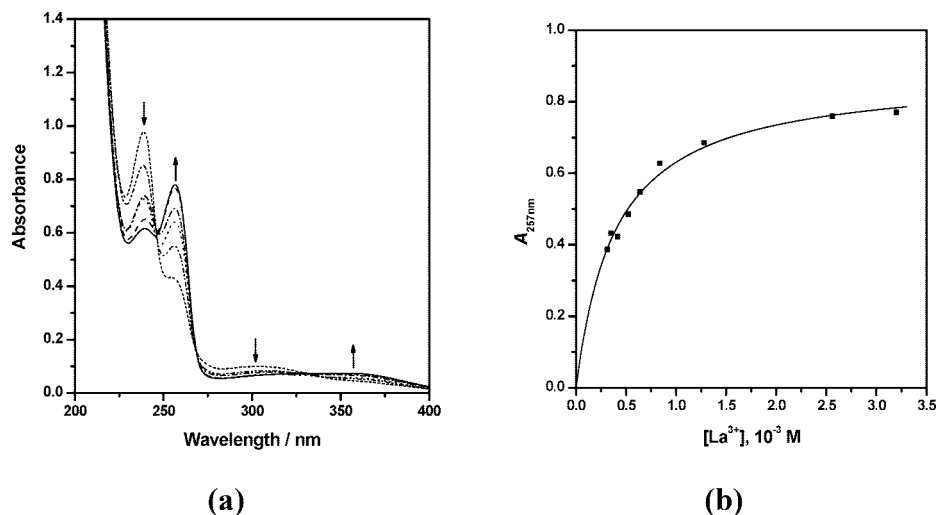
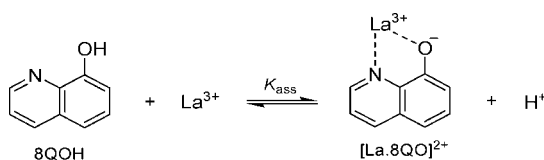


FIGURE 2. (a) UV-vis spectra of 8QO^- in the presence of 0.32 to 3.2 mM $[\text{LaCl}_3]$, at pH 7.0 and 25 °C. (b) Absorbances of $[\text{La}8\text{QO}]^{2+}$ complex at 257 nm ($A_{257\text{nm}}$) as a function of $[\text{La}^{3+}]$, at pH 7.00, 0.01 M BTP and 25 °C. The solid line is a fit by using eq 1.

SCHEME 2



The reaction products are complexes of Ln^{3+} and 8QO^- as shown by their spectra, which were identical to those obtained from 8QOH titration with Ln^{3+} . Figure 2a shows the UV-vis spectra taken after at least 8 half-lives of the hydrolysis of 8QP in the presence of different La^{3+} concentrations, and there is a pronounced spectral change as a function of $[\text{La}^{3+}]$, consistent with a 1:1 equilibrium complexation of 8QOH with La^{3+} (Figure 2b). Complex formation decreases the pK_a of the hydroxyl group in 8QOH and allows formation of a stronger chromophore ($[\text{La}8\text{QO}]^{2+}$) and increasing absorbance. The spectral changes reflect the equilibrium depicted in Scheme 2 with derivation of eq 1 and describe observed absorbance changes.

$$A_{257\text{nm}} = \frac{A_{\text{Ln}8\text{QO}} K_{\text{assoc}}^{\circ} K_a [\text{Ln}^{3+}]_0}{K_{\text{assoc}}^{\circ} K_a [\text{Ln}^{3+}]_0 + K_a + [\text{H}^+]} \quad (1)$$

For the other lanthanides, the observed behavior was similar to that of La^{3+} . The thermodynamic association constants between 8QOH and Ln^{3+} (K_{assoc}°) were obtained by nonlinear fitting of the absorbance at 257 nm ($A_{257\text{nm}}$) versus $[\text{Ln}^{3+}]$ data by using eq 1, where $A_{\text{Ln}8\text{QO}}$ is the maximum absorbance of the complex and K_a is the 8QOH dissociation constant (2.40×10^{-7})³² as shown in Table 1.

The observed spectra indicate that ligand- Ln^{3+} bonds have significant ionic character rather than the usual charge-transfer coordination of these ligands with transition-metal ions, and as a consequence, the spectra in the presence of Ln^{3+} are similar to that of 8-quinolate ion (8QO^-).³¹ Stability constants for complexes of 8QO^- with a variety of lanthanides and metal ions have been estimated and are fully consistent with our

TABLE 1. K_{assoc}° and Absorbance Values for the $[\text{Ln}8\text{QO}]^{2+}$ complex at 257 nm, pH 7.00, 0.01 M BTP and 25.0 °C

Ln^{3+}	$\log (K_{\text{assoc}}^{\circ}, \text{M}^{-1})^a$	$A_{\text{Ln}8\text{QO}}$
La	6.24 ± 0.01	0.879 ± 0.009
Sm	6.55 ± 0.01	1.019 ± 0.006
Eu	6.93 ± 0.02	0.963 ± 0.017
Tb	6.92 ± 0.02	0.867 ± 0.008
Er	7.25 ± 0.04	0.791 ± 0.014

^a K_{assoc}° values were corrected according to the free Ln^{3+} fraction.³³

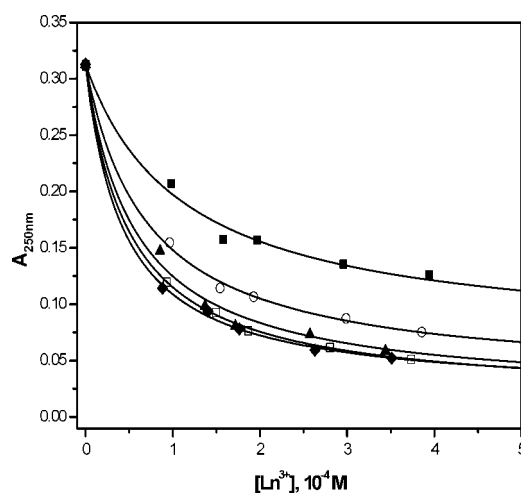


FIGURE 3. Absorbance at 250 nm of 8QP in the presence of (■) LaCl_3 , (○) SmCl_3 , (▲) EuCl_3 , (□) TbCl_3 , and (◆) ErCl_3 , at pH 7.0 and 25 °C. Solid lines calculated using eq 2.

results³² and indicative of strong interactions of Ln^{3+} with the aryl oxide ion.

In order to determine the association constant between 8QP and the lanthanides ions, the UV-vis spectrum of the mixture was registered immediately after fast mixing in order to minimize spectral changes due to hydrolysis. Increasing the metal ion concentration (for all the lanthanides) decreased the absorbance at 250 nm (Figure 3).

The observed absorbance changes (Figure 3) are consistent with a 1:1 complex between 8QP and the Ln^{3+} (Scheme 3), which allows the derivation of eq 2. Increasing the metal ion concentration decreases the absorbance at 250 nm, allowing

(32) Martell, A. E.; Smith, Z. M.; Motekaitis, R. J. *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database: NIST Standard Reference Database 46*; NIST: Gaithersburg, 1993.

(33) Gómez-Tagle, P.; Yatsimirsky, A. K. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3786–3796.

SCHEME 3

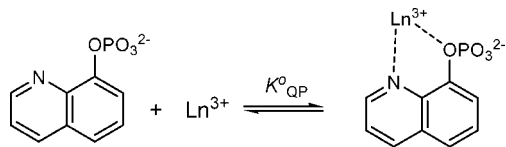


TABLE 2. K_{QP} , K_{QP}° , A_{Ln8QP} , and A_{8QP} Values for the $[Ln\cdot 8QP]^+$ Complex at 250 nm, pH 7.00, 0.01 M BTP and 25.0 °C

Ln^{3+}	$\log (K_{QP}, M^{-1})^a$	$\log (K_{QP}^\circ, M^{-1})^a$	A_{8QP}	A_{Ln8QP}
La	3.96	4.07	0.313 ± 0.004	0.070 ± 0.003
Sm	4.14	4.25	0.313 ± 0.002	0.030 ± 0.003
Eu	4.25	4.36	0.313 ± 0.009	0.018 ± 0.011
Tb	4.30	4.41	0.313 ± 0.002	0.016 ± 0.002
Er	4.36	4.47	0.313 ± 0.003	0.020 ± 0.003

^a K_{QP} values were corrected according to the free Ln^{3+} fraction and are accurate to ± 0.05 units.³³

determination of the apparent association constants (K_{QP}) by the nonlinear fit of the absorbance at 250 nm (A_{250nm}) versus $[Ln^{3+}]$ data with eq 2, and fitted curves are shown in Figure 3. The thermodynamic association constant for the complex formation (K_{QP}°) was calculated by considering the fraction of the phosphate monoester that is deprotonated at the nitrogen atom (eq 3).

$$A_{250nm} = (A_{Ln8QP}K_{QP}[Ln^{3+}]_0 + A_{8QP}) \left(\frac{1}{1 + K_{QP}[Ln^{3+}]_0} \right) \quad (2)$$

$$K_{QP}^\circ = K_{QP}/\chi_{QP} \quad (3)$$

In eqs 2 and 3, A_{Ln8QP} and A_{8QP} are absorbances of the complex and that of free 8QP, respectively; $[Ln^{3+}]_0$ is the total metal ion concentration, and χ_{QP} is the mole fraction of 8QP deprotonated at the nitrogen atom. The equilibrium constants K_{QP} and K_{QP}° correspond to the apparent and thermodynamic association constants, respectively, for the equilibrium depicted in Scheme 3. The parameters used in the calculation and the calculated equilibrium constants are in Table 2.

Titration Studies. Potentiometric titrations in the pH range 3–11 gave pK_a values for 8QP of 4.30 ± 0.01 and 6.62 ± 0.02 . Spectrophotometric titration was used to assign these pK_a values to hydroxyl or quinolinium groups. Spectral scans from pH 2.0 to 7.8 at 242 and 247 nm (isosbestic point) were used to calculate pK_a values of 4.40 ± 0.03 and 6.48 ± 0.03 (Figure 4a). We observed a smaller absorbance change for the first relative to the second pK_a , indicating that it corresponds to deprotonation of the quinolinium moiety as confirmed by ^{31}P and 1H NMR titrations. As shown in Figure 4b, deprotonation of the phosphate hydroxyl group induced large upfield shifts on the ^{31}P signal, while deprotonation at nitrogen did not. The dependence of 1H chemical shifts on pH shows upfield shifts on H-2 and H-4 signals with phosphate group deprotonation, consistent with interaction of the phosphate dianion with the acidic hydrogen quinolinium atom, in the so-called Proton Sponge effect.³⁴ This effect shifts the pK_a of the NH^+ group from 4.94 in the 8-hydroxyquinolinium ion³² to 6.48 in 8QP. Potentiometric titrations at 25 °C of 8QP/ Ln^{3+} /BTP mixtures were not possible with lanthanide ions, because of fast hydroly-

sis of 8QP in their presence, and insolubility of the 8QP-lanthanide complexes prevents titration at low temperature (10 °C).

ATR-FTIR Studies. As a consequence of the ionic nature of ligand– Ln^{3+} bonds, UV–vis spectra of 8QP– Ln^{3+} complexes at pH 7 were indistinguishable from those without Ln^{3+} . Therefore, attenuated total reflectance infrared (ATR-FTIR) spectroscopy is a useful method for product identification but because of the form of the equipment not for kinetic work. It was employed to give evidence on Ln^{3+} complexation with 8QP. Figure 5a shows the spectra for aqueous 8QP and $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ (Pi) in the absence of La^{3+} , and Figure 5b shows the spectra at the beginning and end of hydrolysis in the presence of La^{3+} .

Without La^{3+} , the Pi vibrational spectrum shown in Figure 5a is formally that of $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ at pH 7.0, due to the asymmetric stretching in the PO_3 and PO_3H moieties, as in the literature.³⁵ Comparison of the 8QP spectrum at pH 9.0 (phosphate moiety as a dianion) with the vibrational frequencies for a series of aromatic phosphate monoester dianions,³⁶ allows assignment of the bands at 979 and 1107 cm^{-1} to symmetric and asymmetric stretchings in the PO_3 moiety, respectively. Similarly, the peaks at 1142 and 1202 cm^{-1} correspond to C–O and P–O–C stretchings.³⁷

Comparatively, the symmetric and asymmetric stretching vibrations of the PO_3 moiety in the $La\cdot 8QP$ spectrum are systematically shifted toward lower frequencies from 979 and 1107 cm^{-1} to 914 and 1001 cm^{-1} , respectively, while the C–O band is displaced from 1142 to 1108 cm^{-1} . In addition, there is a broad band at 1151 cm^{-1} that can also be assigned to the asymmetric stretching vibrations in the PO_3 moiety, probably due to symmetry lowering caused by coordination of the phosphate group with Ln^{3+} . The spectrum at the end of the hydrolysis reaction is basically identical with the $La\cdot Pi$ vibrational spectrum at pH 7.0, but the asymmetric vibrations of the PO_3H moiety are missing, due to displacement of hydrogen by La^{3+} , and there is a broadband with a maximum at 1054 cm^{-1} due to asymmetric stretching of the PO_3 moiety. The band at 1104 cm^{-1} due to the 8-quinolinolate C–O stretching is similar to the C–O band of 8QP in the complex with La^{3+} (Figure 5b). The band positions of 8QP and of the products in the presence of the other Ln^{3+} are similar (not shown), with similar vibrational frequencies through the series and are essentially identical to those shown in Figure 5b, because interactions are similar.

The ATR-FTIR spectra were taken as a function of time with approximately equimolar concentrations of 8QP and lanthanide ion. The results show disappearance of the band at 1150 cm^{-1} (asymmetric stretching in the PO_3 moiety of the $[Ln\cdot 8QP]^+$ complex) and appearance of a band at 1050 cm^{-1} , assigned as the asymmetric stretching vibrations of the PO_3 moiety in the $[Ln\cdot PO_4^{3-}\cdot 8QP]$ complexes (Figure 6). Examples of these spectral changes for La^{3+} , Tb^{3+} , and Er^{3+} are given in Figure S2 of the Supporting Information.

Figure 7 presents the kinetic results for the lanthanide catalyzed hydrolysis of 8QP with respect to $[Ln^{3+}]$ at different pHs in all cases with a significant acceleration. All kinetic

(35) Tejedor-Tejedor, M. I.; Anderson, M. A. *Langmuir* **1990**, *6*, 602–611.

(36) Cheng, H.; Nikolic-Hughes, I.; Wang, J. H.; Deng, H.; O'Brien, P. J.; Wu, L.; Zhang, Z.-Y.; Herschlag, D.; Callender, R. J. *Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11295–11306.

(37) Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; John Wiley & Sons: New York, 2005; p 126.

(34) Staab, H. A.; Saupe, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 865–879.

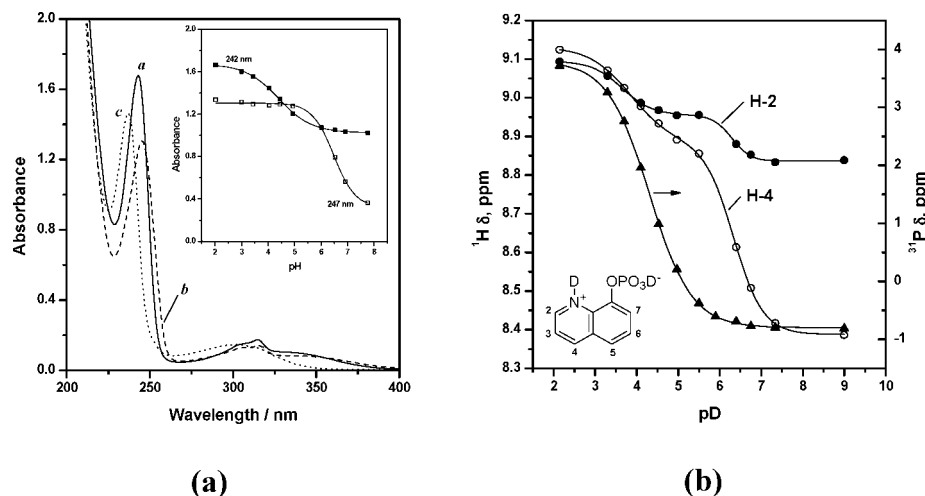


FIGURE 4. (a) Spectrophotometric scans of aqueous 33.3 μM 8QP at pH 2.0 (a), 4.9 (b), and 7.8 (c). The inset corresponds to absorbances at 242 nm (■) and 247 nm (□) as functions of pH, at 25.0 $^{\circ}\text{C}$. (b) ^{31}P (▲) and ^1H NMR chemical shifts for H-2 (●) and H-4 (○) as a function of pD, 0.04 M 8QP at 25 $^{\circ}\text{C}$.

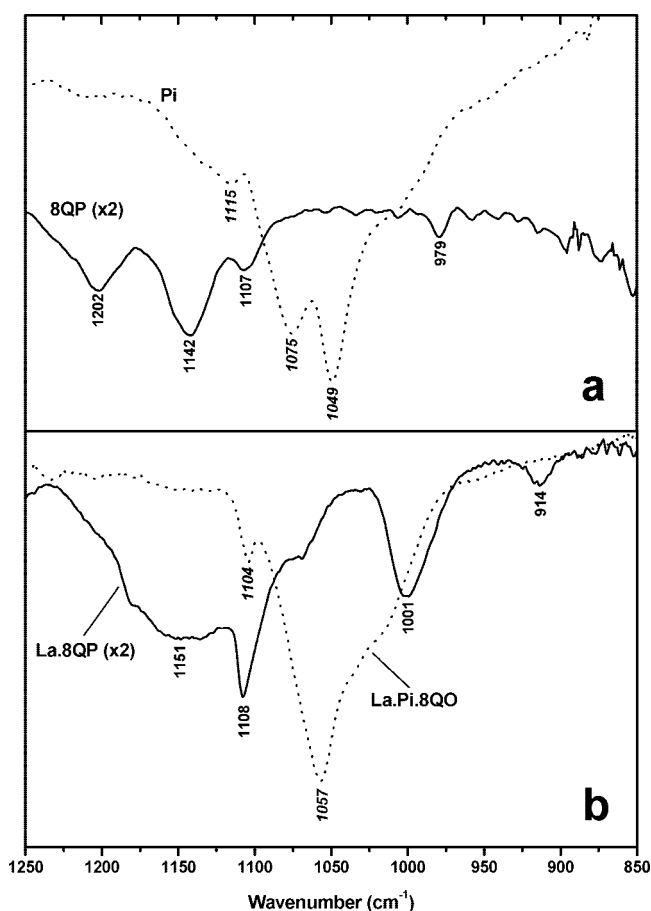


FIGURE 5. ATR-FTIR spectra (in transmittance) of aqueous 1.0 mM 8QP and Na_2HPO_4 (Pi) in the absence of La^{3+} (a) and at beginning (solid) and end (dotted) of hydrolysis of 1.0 mM 8QP in the presence of 2.0 mM La^{3+} at pH 7.0 (b). The spectra in the presence of La^{3+} were at pH 7.0 and in its absence at pH 9.0 (8QP) and 7.0 (Pi).

experiments were performed in the presence of BTP which, besides acting as a buffer, complexes with Ln^{3+} and, therefore, prevents aggregation and precipitation of the free lanthanide ions.³⁸

(38) Longhinotti, E.; Domingos, J. B.; Szpoganicz, B.; Neves, A.; Nome, F. *Inorg. Chem.* **2005**, 358, 2089–2092.

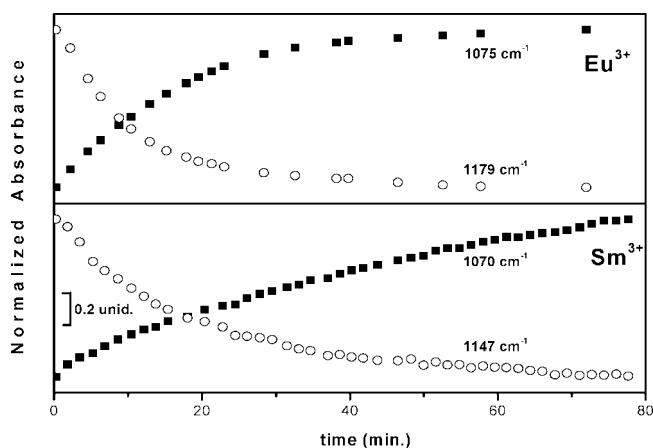
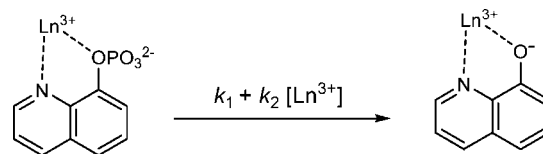


FIGURE 6. Kinetic profile for the hydrolysis of 8QP in the presence of Ln^{3+} ; aqueous 1.0 mM 8QP (initial concentration) and 1.0 mM Eu^{3+} and 2.0 mM Sm^{3+} 0.01 M of BTP at 25 $^{\circ}\text{C}$. The absorbances were normalized in relation to the highest values.

SCHEME 4



In the lanthanide-mediated hydrolysis of bis(2,4-dinitrophenyl)phosphate (BDNPP), increasing [BTP] from 0.01 to 0.1 M inhibits the reaction, probably because coordination of lanthanide ions with BDNPP is weaker than that with BTP ($K_{\text{assoc}} = 200 \text{ M}^{-1}$).³⁹ In the present reaction, an increase in [BTP] in the same range, at pH 8.0, and with 1.0 mM La^{3+} did not affect the hydrolysis of 8QP. This behavior is general⁴⁰ and is fully consistent with the fact that the association constant of the lanthanides with this organic substrate (K_{QP}) is at least 2 orders of magnitude larger relative to the BTP– La^{3+} complex (Table 2). Kinetics of the lanthanide catalyzed hydrolyses show two

(39) Longhinotti, E.; Domingos, J. B.; Silva, P. L. F.; Spoganicz, B.; Nome, F. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 167–172.

(40) Bruce, T. C.; Tsubouchi, A.; Dempcy, R. O.; Olson, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9867–9875.

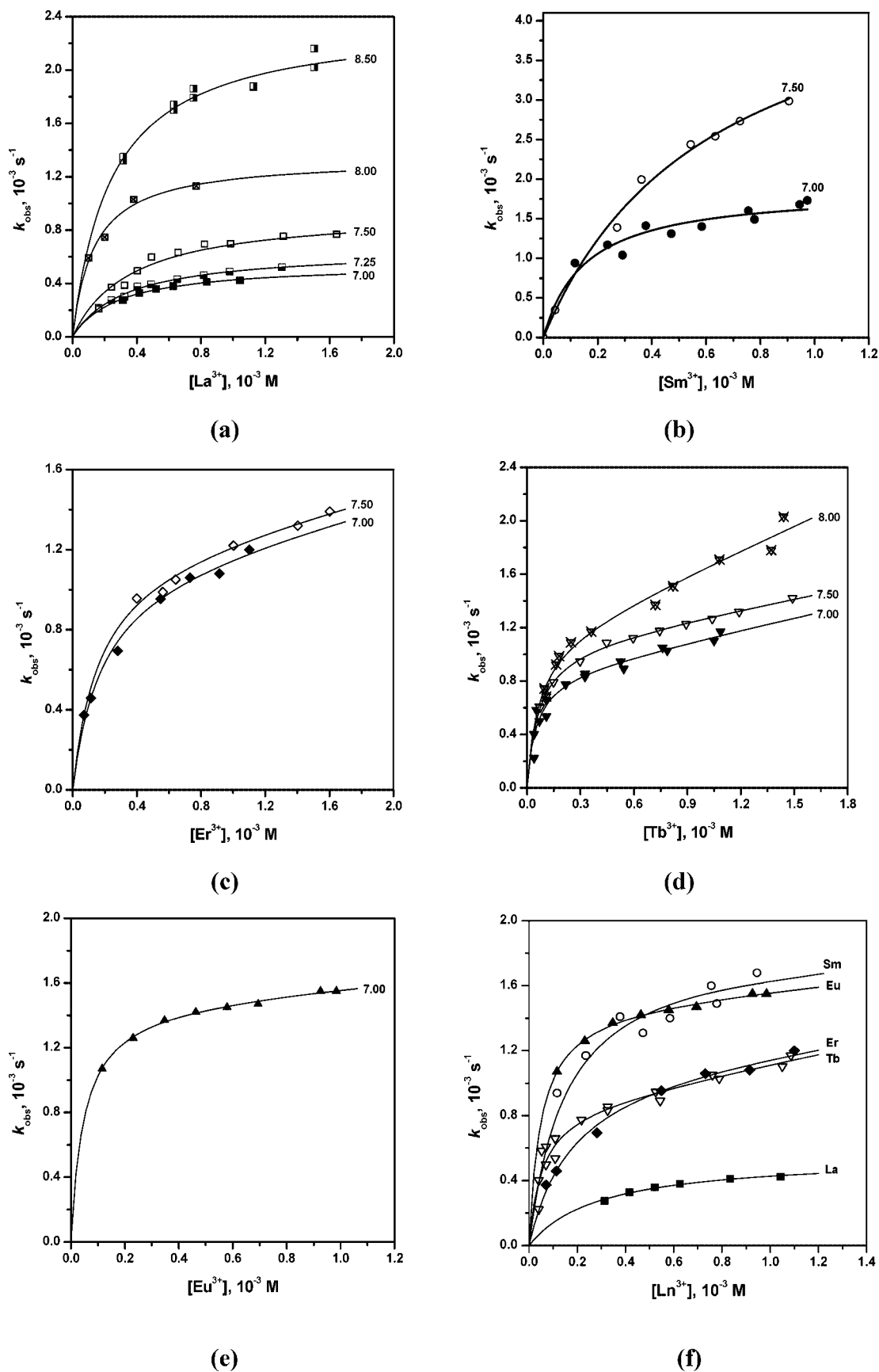


FIGURE 7. (a–e) Variation of k_{obs} for the hydrolysis of 8QP with respect to concentrations of various lanthanides as a function of pH, 0.01 M BTP and 25.0 °C. In (f) are the data for all lanthanides at pH 7.00. The solid lines are fits modeled according to eq 4, with equilibrium and kinetic parameters in Table 3.

TABLE 3. Association and Rate Constants for Hydrolysis of 8QP in the Presence of Ln^{3+} at Different pH, with 0.01 M BTP at 25.0 °C^a

	pH	$\log(K_{\text{QP}}^{\text{kin}}, \text{M}^{-1})$	$(\chi_{\text{Ln}})^b$	$10^4 \times k_1, \text{s}^{-1}$	$k_2, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1} (\%)^c$
La^{3+}	7.00	3.79 ± 0.17	0.986	5.50 ± 0.04	
	7.25		0.970	6.57 ± 0.06	
	7.50		0.945	9.46 ± 0.06	
	8.00		0.832	13.4 ± 0.3	
	8.50		0.582	23.8 ± 0.2	
Sm^{3+}	7.00	3.95 ± 0.19	0.964	16.5 ± 0.3	
	7.50		0.362	50.9 ± 0.7	
Eu^{3+}	7.00	4.36 ± 0.05	0.873	16.5 ± 0.8	
Tb^{3+}	7.00	4.42 ± 0.13	0.924	9.1 ± 0.3	$0.26 \pm 0.04 (3.0 - 23.5)$
	7.50		0.328	10.9 ± 0.1	$0.25 \pm 0.01 (2.3 - 18.9)$
	8.00		0.055	11.5 ± 0.2	$0.59 \pm 0.06 (4.9 - 34.0)$
Er^{3+}	7.00	4.43 ± 0.05	0.678	6.80 ± 0.40	$0.55 \pm 0.05 (4.0 - 35.0)$
	7.50		0.011	9.50 ± 1.5	$0.30 \pm 0.02 (1.5 - 13.2)$

^a Values of $\log K_{\text{QP}}^{\text{kin}}$ were corrected considering χ_{Ln} . ^b Mole fractions of free Ln^{3+} (χ_{Ln}), obtained from potentiometric titrations of the Ln^{3+} /BTP systems.^{33,39} ^c Contribution of k_2 to the overall reaction in the range of 0.1–1 mM $[\text{Ln}^{3+}]$.

behaviors, both independent of the presence of BTP: (i) with La^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} the reaction follows a classic saturation profile of stoichiometry 1:1 ($\text{Ln}/8\text{QP}$); whereas (ii) with Er^{3+} and Tb^{3+} , saturation is followed by a modest linear increase in k_{obs} (Figure 7). The following model, depicted in Scheme 4, is consistent with these observations, which can be expressed as

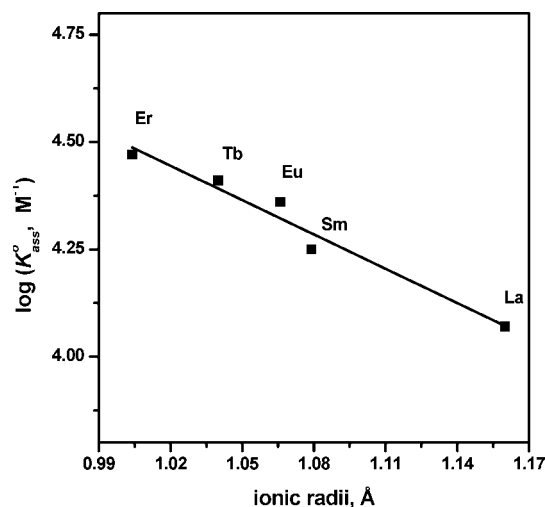
$$k_{\text{obs}} = (k_1 + k_2[\text{Ln}^{3+}]_0)\chi_c \quad (4)$$

where χ_c is the mole fraction of the complex given by

$$\chi_c = \frac{K_{\text{QP}}^{\text{kin}}K_a[\text{Ln}^{3+}]_0}{K_{\text{QP}}^{\text{kin}}K_a[\text{Ln}^{3+}]_0 + K_a + [\text{H}^+]} \quad (5)$$

where K_a is the acid dissociation constant of the quinolinium group in 8QP, $K_{\text{QP}}^{\text{kin}}$ is the apparent association constant for complexation of 8QP with Ln^{3+} , and $[\text{Ln}^{3+}]_0$ represents the total lanthanide ion concentration. The kinetic parameters obtained by least-squares fits are given in Table 3, and in all cases, the $K_{\text{QP}}^{\text{kin}}$ values agree with those obtained from the complexation studies (Table 2).

The $K_{\text{QP}}^{\text{kin}}$ values for the formation of the $[\text{Ln} \cdot 8\text{QP}]^+$ complex (Table 3) are similar to those determined spectroscopically (Table 2) and are at least 2 orders of magnitude greater than those for the interaction of lanthanides and BTP (vide supra), a fact fully consistent with the lack of an effect of BTP in this particular reaction. In the hydrolysis reactions in the presence of La^{3+} , Sm^{3+} , and Eu^{3+} , the kinetic data can be adequately explained with only the k_1 term. Conversely, in the presence of Tb^{3+} and Er^{3+} there is evidence of a small contribution of the second order term k_2 . The percentages of reaction going through the k_2 pathway are given in Table 3, and the contribution of the k_2 term to the overall reaction is significantly smaller than that of k_1 . With 0.1 mM Tb^{3+} (or Er^{3+}), the reaction proceeds with a contribution of a second lanthanide ion, which is less than 5% (Table 3). It is important to note that, although in Scheme 4 Ln^{3+} is shown as promoting reaction of the first complex, the reaction may actually correspond to the complexation of 8QP to a dinuclear lanthanide complex, such as those participating in the hydrolysis of BDNPP or BNPP.^{33,39} The existence of binuclear polyhydroxo species has been postulated, but there is the difficulty in identifying them as reactive species, and potentiometric titrations by Gómez-Tagle and Yatsimirsky³³ identified $[\text{Eu}_2(\text{BTP})_2(\text{OH})_2]^{4+}$ as the main species for Eu^{3+} at pH 7.8 and Longhinotti et al.³⁹ concluded that for Sm^{3+} , the main species is $[\text{Sm}_2(\text{BTP})_2(\text{OH})_5]^+$. However, because under relatively low concentrations of Ln^{3+} (0.1 mM) the monolan-

**FIGURE 8.** Logarithm of thermodynamic association constants for $[\text{Ln} \cdot 8\text{QP}]^+$ at pH 7.00 as a function of Ln^{3+} radii, 0.01 M BTP at 25.0 °C. Ionic radii for coordination number eight are from Shannon.⁴¹

thanide complex seems to be the dominant reactive form, and responsible for about 95–99% of the reaction, we focus our studies on it.

While the k_1 values for reaction with the largest lanthanides (La^{3+} and Sm^{3+}) increase monotonically over the pH range, these increases are less significant for the smaller lanthanides, probably because La^{3+} and Sm^{3+} can expand its coordination number with an additional hydroxo ligand as the pH increases, whereas the smaller ions would not have this ability. Figure 8 shows the dependence of the thermodynamic association constant for the complex formation (K°_{assoc}) with respect to the lanthanide radii at pH 7.0. Effects on K°_{assoc} are small, so that $\log K^{\circ}_{\text{assoc}}$ increases modestly from La^{3+} to Er^{3+} .

This overall effect is quite general over a number of ligands but it is subject to uncertainties. Basically, the increase of K°_{assoc} with decreasing Ln^{3+} diameter has been ascribed to the higher charge density of the smaller lanthanide ions.^{33,42,43} Regarding the steric requirements for complexation of the lanthanides and 8QP, it is known that all lanthanides can form bonds as long as 2.5 Å, which would uniformly allow complexation with the quinolinic nitrogen and the phosphate oxygen

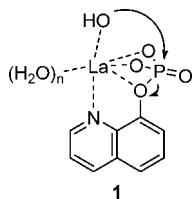
(41) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751–767.

(42) Moss, R. A.; Jiang, W. *Langmuir* **2000**, 16, 49–51.

(43) Roigk, A.; Hettich, R.; Schneider, H.-J. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 751–756.

atoms (vide infra). A probable model for the small effect of the diameter of the lanthanide on the K_{assoc}° values involves solvation and coordination numbers of the Ln^{3+} . Insofar as hydration energies of the lanthanides decrease for the higher coordination numbers, which are ca. 9 for La^{3+} to Eu^{3+} and 8 for those with smaller radii,^{44,45} the increasing stability with a larger charge to radius (Z/r) ratio is accompanied by a hydration barrier hindering coordination with 8QP.

The influence of Ln^{3+} radii on k_1 values is small in the pH range studied. Below pH 7.0, the reaction is much slower and the kinetic behavior is complex, most probably because the complexation becomes rate determining and thermodynamically unfavorable (Supporting Information). The observed increase in rate constants follow complexation in solution, and the observed increase in k_1 may be related to formation of monohydroxo $[\text{La} \cdot 8\text{QP}(\text{OH})]^{2+}$ complexes, **1**, as for the hydroxo complexes in the $\text{Ln}^{3+}/\text{BTP}$ systems.^{33,39}



The extent of catalysis promoted by the lanthanide ions formally involves the reactivity of 8QP^{2-} , which is very unreactive without the lanthanides. Although the rate constant for this spontaneous reaction is unknown, it can be predicted, from hydrolyses of 8QP at higher temperatures, to be of the order of $5 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ at pH 7.0 and 25 °C.⁴⁶ Thus, the lanthanide ion causes a greater than 10^7 -fold rate enhancement at pH 7.0, which may increase modestly with other Ln^{3+} due to contribution of the k_2 reaction.

A probable factor in the lanthanide acceleration of the hydrolysis of 8QP^{2-} is the decrease of the leaving group $\text{p}K_{\text{a}}$ ($\text{p}K_{\text{lg}}$), which, by assuming k_1 values for La^{3+} , and comparing them to those of phosphate monoesters assigns a leaving group $\text{p}K_{\text{a}}$ of about 5.5. Provided that the mechanism promoted by lanthanide ions resembles those in their absence, the catalyzed hydrolysis should have a typical $\text{D}_{\text{N}}\text{A}_{\text{N}}$ dissociative character,⁴⁷ with a very loose transition state, and limited nucleophilic assistance, as shown by the low hydroxide ion dependence and the small effect of Ln^{3+} radii on rate constants, k_1 . This mechanism differs from that proposed for hydrolysis of phosphate monoesters catalyzed by transition metals where association with an aquo complex is important and there is significant water attack on phosphorus. There is probably little charge transfer between the Ln^{3+} and 8QP, although it is important in transition-metal complexes. Quantum mechanical calculations were performed on the catalytic mechanism for hydrolysis of 8QP to test these conclusions.

Computational Studies. Probable reaction paths for the 8QP hydrolysis in the absence and presence of Ln^{3+} were modeled with the $[\text{8QP} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ and $[\text{Ln} \cdot 8\text{QP} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^{+}$ structures,

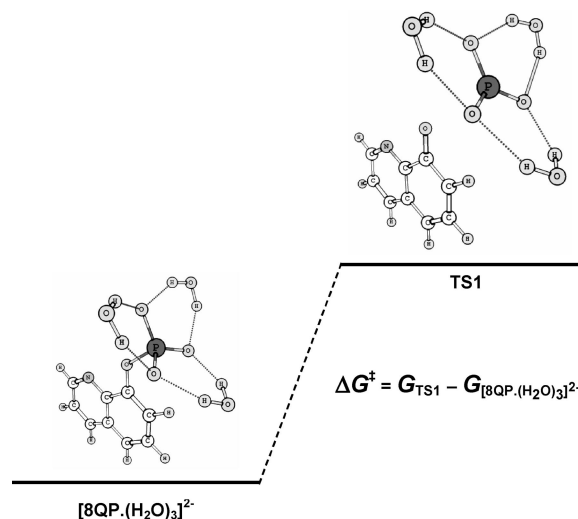
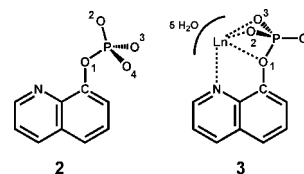


FIGURE 9. Dissociative reaction coordinates for reaction of 8QP in the absence of Ln^{3+} . Structures were optimized at the B3LYP level with basis sets O, N, and P (6-31+G*); C (6-31G*) and H (6-31G).

whose numbering schemes are as in **2** and **3**, i.e., Gibbs free energies of reaction and activation are compared for $[\text{8QP} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ and $[\text{Ln} \cdot 8\text{QP} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^{+}$. Figures 9 and 10 represent optimized reaction coordinates for the dissociative mechanism of 8QP in the absence and presence of lanthanide ions, respectively. Tables 4 and 5 include some selected geometric parameters for reactants and the transition states without and with Ln^{3+} , respectively.



The reaction coordinate for the reaction of 8QP^{2-} was modeled by the $[\text{8QP} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ structure because gas-phase 8QP^{2-} has a bond length P–O1 of 2.015 Å, which is ~0.3 Å longer than for phosphate monoester dianions in the solid state (~1.7 Å).⁴⁸ This difference is general for calculated structures of gas-phase monoester phosphate dianions, which relates their dissociation to the stability of the gas-phase metaphosphate anion.⁴⁹ Thus, inclusion of solvent effects is essential, by a polarizable continuum method (PCM-type approach), or by adding a few water molecules (explicit solvation) for hydration of polar and ionic groups,^{50,51} i.e., the phosphoryl oxygen atoms. Both approaches are limited, because PCM neglects specific interactions of water molecules with the phosphoryl group⁵² and explicit solvation should consider fluctuations with averaging over large numbers of water molecules and of accessible configurations,⁵³ which is very demanding and involves the interaction potential between solute and solvent.

(48) Jones, P. G.; Kirby, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6207–6212.

(49) Henchman, M.; Viggiano, A. A.; Paulson, J. F.; Freedman, A.; Wormhoudt, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1453–1455.

(50) Wang, Y.-N.; Topol, I. A.; Collins, J. R.; Burt, S. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13265–13273.

(51) Kirby, A. J.; Dubba-Roy, N.; Silva, D.; Goodman, J. M.; Lima, M. F.; Roussev, C. D.; Nome, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7033–7040.

(52) Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2161–2200.

(53) Åqvist, J.; Kolmodin, K.; Florian, J.; Warshel, A. *Chem. Biol.* **1999**, 6, R71–R80.

(44) Choppin, G. R.; Bünzli, J.-C. G. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences - Theory and practice*; Elsevier: Amsterdam, 1989; pp 1–41.

(45) Kodama, M.; Koike, T.; Mahatma, A. B.; Kimura, E. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1270–1273.

(46) Murakami, Y.; Sunamoto, J.; Sadamori, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 983–984.

(47) Kirby, A. J.; Varvoglis, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 415–423.

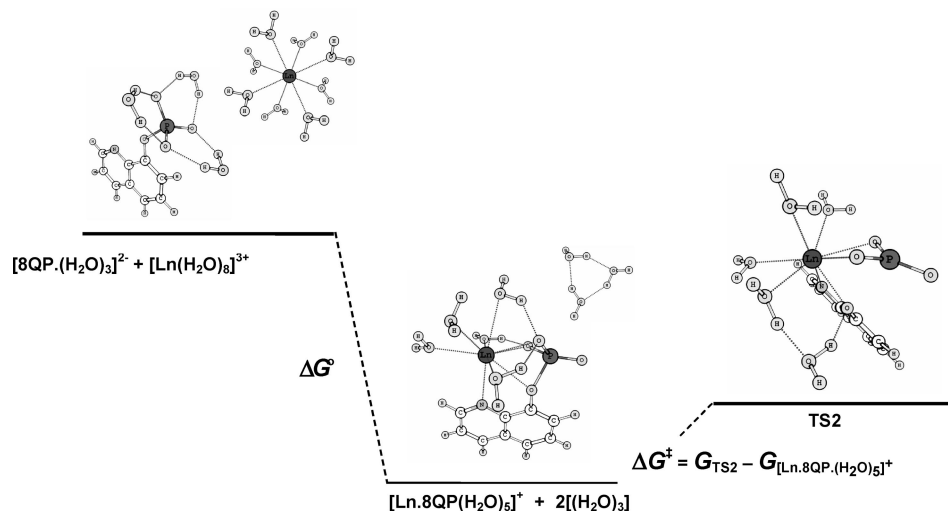


FIGURE 10. Dissociative reaction coordinates for reaction of 8QP in the presence of Ln^{3+} . Structures of the lanthanide complexes are similar and only those with La^{3+} are shown. Structures were optimized at the B3LYP level by using the following basis sets: La^{3+} (ECP46MWB); Sm^{3+} (ECP51MWB); Tb^{3+} (ECP54MWB); Er^{3+} (ECP57MWB); O, N, and P (6-31+G*); C (6-31G*), and H (6-31G).

TABLE 4. Selected Distances (Å) and Angles (deg) for Optimized Structures of 8QP^{2-} , $[8\text{QP}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$, and TS1^a

	8QP^{2-}	$[8\text{QP}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$	TS1
C–O1	1.287	1.317	1.262
P–O1	2.015	1.796	3.455
P–O2	1.522	1.531	1.509
P–O3	1.530	1.540	1.510
P–O4	1.529	1.541	1.510
O2–P–O3	118.2	116.1	119.8
O2–P–O4	118.2	116.1	119.8
O3–P–O4	116.4	114.5	119.5

^a B3LYP calculations with basis sets: O, N, and P (6-31+G*), C (6-31G*), and H (6-31G).

We consider explicit solvation with a few water molecules, mainly because PCM-type approaches have not been fully tested and validated for lanthanide complexes. Also, in order to avoid many local minima on the potential energy surface (PES), only three water molecules were explicitly added in hydration of the phosphoryl oxygens of 8QP^{2-} , establishing the $[8\text{QP} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ complex with a C_s symmetry (Figure 9). The calculated P–O1 bond length of 1.796 Å is consistent with that in solution, being less than 0.1 Å longer than in the solid, where packing forces and the absence of explicit hydration shorten bonds.

With lanthanide ions, reaction path calculations were performed on the $[\text{Ln} \cdot 8\text{QP}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ complexes (Figure 10), which were selected from optimizations of the $[8\text{QP} \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$ and $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ systems leading to $[\text{Ln} \cdot 8\text{QP}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + 2[\text{H}_2\text{O}]_3$ (clusters). Initial structures of these complexes were created by coordination at the probable sites of 8QP, namely, of the quinolinic nitrogen and phosphoryl oxygens to Ln^{3+} and by placing water molecules at ca. 2.5 Å from Ln^{3+} to complete coordination numbers of 8 or 9, typical for lanthanide ions.

As shown in Table 5, the main effects of Ln^{3+} complexation are on the structure of the phosphate group. Bond lengths change slightly from La^{3+} to Er^{3+} , with 0.009 Å shortening of the P–O1 bond, and there are evident changes in the bond angles, mainly O2–P–O3, which in the complexes are about 12° smaller than in $[8\text{QP}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$. There is also a gradual decrease of 1.3° in the O2–P–O3 angles with decreasing lanthanide radii. Changes in angles are energetically much less demanding than in bond length.

The equilibria in Scheme 3 and Figure 10 are markedly displaced toward formation of the $[\text{Ln} \cdot 8\text{QP}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ complexes, $\Delta G^\circ \approx -2000 \text{ kJ mol}^{-1}$, due to the strong bond with Ln^{3+} , the charge decrease, and the small $\text{Ln}-\text{OH}_2$ bond energies. We note that in this model, a few water molecules provide the solvation, so that major differences relative to the aqueous phase are mainly due to the last two factors, which are reduced by the solvent. Thus, for comparison, effects on the charge, and partially on the $\text{Ln}-\text{OH}_2$ bond energies, are reduced by scaling to La^{3+} . As a result, for Sm^{3+} , $\Delta \Delta G^\circ = (\Delta G^\circ_{\text{Sm}} - \Delta G^\circ_{\text{La}}) = -28.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, which decreases toward Er^{3+} , namely, $\Delta \Delta G^\circ = -45.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. This scaling yields a trend that to some extent follows the experimental data (Table 6).

The reaction coordinate from ground state, $[8\text{QP}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$, to TS1 is indicative of a very loose transition state with O–P–O angles near to 120° and a P–O1 bond longer by 1.665 Å and of C–O1 shorter by 0.111 Å. The calculated activation Gibbs energy, $\Delta G^\ddagger = 57.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, is typical of a gas phase reaction and is lower than in solution with no desolvation, solvent reorganization and differential solvation between ground and transition states. For example, the hydrolysis of *p*-nitrophenyl phosphate dianion has $\Delta G^\ddagger = 124 \text{ kJ mol}^{-1}$ at 25 °C in water, but in DMSO/ H_2O 95:5, it decreases to 93.6 kJ mol^{-1} , mainly due to partial desolvation of the phosphoryl group.⁵⁴ A similar argument can be made for the calculated values of $\Delta G^\ddagger$ for reactions in the presence of Ln^{3+} , which are systematically smaller than those calculated from values of k_1 at pH = 7.00. The behavior of TS2 differs from that of TS1 relative to their respective ground states, for example, the P–O1 bond length is longer in TS1 by about 1.7 Å, but 0.8 Å in TS2 (0.809 Å to La^{3+} and 0.774 Å to Sm^{3+}). This observation indicates a stronger P–O1 bond, and the putative metaphosphate ions in TS2 are practically planar and loose, but with distorted O–P–O bond angles, namely, $\sim 108^\circ$ and $\sim 126^\circ$, which are $\sim 6^\circ$ and $\sim 3^\circ$ larger than in the ground state. In structure 1, HO^- coordinated to La is shown as attacking phosphorus, as in dephosphorylations by $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ complexed to a transition metal ion. In this respect, we note that TS2 is consistent with a single step $\text{D}_\text{N}\text{A}_\text{N}$ mechanism with a rather loose transition state, where the planar

(54) Grzyska, P. K.; Czyryca, P. G.; Golightly, J.; Small, K.; Larsen, P.; Hoff, R. H.; Hengge, A. C. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1214–1220.

TABLE 5. Selected Atomic Distances (Å), Angles (deg), and Dihedral Angles (deg) for Optimized Structures of $[\text{Ln} \cdot 8\text{QP}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ and TS2^a

	$[\text{Ln} \cdot 8\text{QP}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$				TS2		
	La	Sm	Tb	Er	La	Sm	Tb
C—O1	1.374	1.374	1.373	1.373	1.353	1.353	1.354
P—O1	1.784	1.780	1.781	1.777	2.574	2.545	2.512
P—O2	1.579	1.579	1.578	1.580	1.534	1.533	1.534
P—O3	1.569	1.570	1.571	1.573	1.531	1.534	1.535
P—O4	1.475	1.475	1.474	1.473	1.470	1.470	1.470
Ln—O1	2.615	2.555	2.526	2.517	2.392	2.318	2.283
Ln—O2	2.563	2.478	2.418	2.364	2.592	2.521	2.480
Ln—O3	2.461	2.383	2.356	2.325	2.593	2.490	2.443
Ln—N	2.681	2.594	2.552	2.513	2.642	2.550	2.506
O2—P—O3	102.5	102.0	101.6	101.2	108.2	107.7	107.4
O2—P—O4	123.8	124.2	124.5	124.6	125.6	126.0	126.2
O3—P—O4	123.4	123.5	123.7	123.8	125.9	126.0	126.1
C—O1—Ln—N	22.2	22.8	23.4	23.8	10.5	9.5	8.3

^a B3LYP calculations with basis sets: La³⁺ (ECP46MWB), Sm³⁺ (ECP51MWB), Tb³⁺ (ECP54MWB), Er³⁺ (ECP57MWB), O, N, and P (6-31+G*), C (6-31G*), and H (6-31G).

TABLE 6. B3LYP/ECP Gibbs Energy of Reaction and of Activation, Enthalpy and Entropy of Activation, Experimental Gibbs Energies, And Relative Gibbs Energies Associated with Structures in Figures 9 (Absence of Ln³⁺) and 10 (Presence of Ln³⁺)^a

	TS1	La	Sm	Tb	Er
$\Delta\Delta G^\circ$ (B3LYP) ^b		0	−28.4	−39.0	−45.5
$\Delta H^\ddagger$ (B3LYP)	79.2	28.3	19.9	14.3	
$T\Delta S^\ddagger$ (B3LYP)	21.9	6.7	6.3	5.9	
$\Delta G^\ddagger$ (B3LYP)	57.3	21.6	13.6	8.3	5.5 ^c
$\Delta\Delta G^\ddagger$ (B3LYP) ^d	0	35.7	43.7	49.0	51.8
$\Delta G^\ddagger$ (exp) ^e	126.2	91.6	88.9	90.3	91.1
$\Delta\Delta G^\ddagger$ (exp) ^d	0	34.6	37.3	35.9	35.1
$\Delta\Delta G^\circ$ (exp) ^{b,f}		0	−1.03	−1.94	−2.28
$\Delta_{\text{hyd}}\Delta G^\ddagger$ ^g	68.9	70.0	75.3	82.0	85.6

^a All quantities calculated at 298.15 K and expressed in kJ mol^{−1}. B3LYP calculations with the following ECPs and basis sets: La³⁺ (ECP46MWB), Sm³⁺ (ECP51MWB), Tb³⁺ (ECP54MWB), Er³⁺ (ECP57MWB), O, N, and P (6-31+G*), C (6-31G*), and H (6-31G)).

^b $\Delta\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{Ln}} - \Delta G^\circ_{\text{La}}$. ^c Estimated from the linear relationship between $\Delta G^\ddagger$ (B3LYP) and Ln³⁺ radii. ^d $\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger(\text{TS1}) - \Delta G^\ddagger(\text{TS2})$. ^e Estimated from $\Delta G^\ddagger = RT \ln[(k_{\text{B}}T)/(h k_1)]$, with k_{B} and h being the Boltzmann and Planck constants, respectively, and k_1 was taken from Table 1 at pH = 7.00, and T is the temperature. ^f Calculated from $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{QP}}$. ^g Calculated as $\Delta G^\ddagger(\text{exp}) - \Delta G^\ddagger(\text{B3LYP})$.

PO₃[−] would allow limited “association” with a water molecule not included in the reaction scheme. Here the distinction between “associative” and “dissociative” is essentially one of timing. Computation indicates extensive formation of PO₃[−] in the transition state, but it is not evident from experiment and a single step **D_NA_N** is the most probable mechanism.

The B3LYP calculated values of $\Delta G^\ddagger$ for the gas phase indicate that these reactions are strongly favored by lanthanide ions with decreasing activation Gibbs energies from 56.9 kJ mol^{−1} in their absence to 21.6, 14.6, and 8.3 kJ mol^{−1} in the presence of La³⁺, Sm³⁺, and Tb³⁺, respectively. These calculated values are largely independent of the basis sets used for the P atom. The following changes of $\Delta G^\ddagger$ are calculated: 56.9, 57.3, and 59.9 kJ mol^{−1} with the 6-31G*, 6-31+G*, and 6-311+G(3df) basis sets, respectively, in the absence of Ln³⁺ and 21.7, 21.6, and 26.7 kJ mol^{−1} in the presence of La³⁺ (Supporting Information, Table S16). We note that the lanthanide ions energetically favor the reaction with significant decreases of the activation enthalpy, whereas the entropic contributions become less favorable with Ln³⁺. This conclusion is reasonable probably because the PO₃[−] moiety can coordinate to the lanthanide ion, thus making TS2 more compact than TS1, which decreases the

entropy difference between transition states and reactants. However, despite this less favorable entropic contribution, calculated Gibbs energies indicate the strong catalytic effects of Ln³⁺. There is a correlation between calculated values of $\Delta G^\ddagger$ and the ionic radii of Ln³⁺, namely, $\Delta G^\ddagger$ decreases linearly as a function of decrease in the Ln³⁺ radius (Supporting Information, Figure S4), and when this linear relationship is extrapolated to the Er³⁺ radius a $\Delta G^\ddagger = 5.5$ kJ mol^{−1} is predicted, hence the difficulties in describing TS2 for this ion.

Although B3LYP-calculated values of $\Delta G^\ddagger$ are much smaller than those estimated from k_1 , it is clear from Table 6 that differences are mainly due to hydration effects which are not included in the B3LYP calculations. The semiquantitative trends observed for the hydrolysis in absence and in the presence of Ln³⁺ are quite well reproduced by the calculations. In addition, the estimated hydration effects from the difference between the experimental and calculated values of $\Delta G^\ddagger$ follow a systematic increase with the decrease of the Ln³⁺ radii, consistent with the increase of charge densities of the ions. These comparisons between the calculated and experimental values of $\Delta G^\ddagger$ support the qualitative results and conclusions obtained from the B3LYP calculated properties.

Analyzing the effects of Ln³⁺ in the ground states shows that there is an increase in the C—O1—Ln—N dihedral angle from La³⁺ to Er³⁺, which is opposite to the trends in the transition states. Such behavior indicates that lanthanide ions with smaller radii should interact favorably with N and O1 atoms during leaving group departure. Because catalysis proceeds without an increase in the P—O1 bond length, it seems that electronic, rather than structural effects, are responsible for acceleration of 8QP hydrolysis, and atomic partial charges were estimated with the ChelpG method for the optimized structures (Table 7). Formation of a complex with Ln demonstrates the decrease of initial state free energy.

Differences in atomic charges in the ground ([8QP(H₂O)₃]^{2−}) and transition states (TS1) of the uncatalyzed reaction indicate a largely dissociative mechanism, with decrease of the partial positive charge on P and the O1 atom becoming more negative with metaphosphate and aryloxide ion formation.

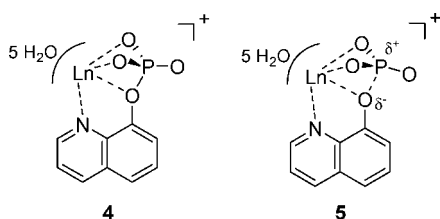
Despite postulated electronic effects of Ln³⁺, partial atomic charges in ground and transition states, TS2 and TS1 of catalyzed and uncatalyzed reactions, are unexpectedly similar and vary on P and O1 atoms by only $\sim 0.04e$ and $\sim 0.17e$, respectively, even though, P—O1 bond lengths change by ~ 0.8 and ~ 1.7 Å, respectively. In addition, while P—O1 bond lengths

TABLE 7. ChelpG Atomic Partial Charges at the B3LYP/ECP Level for $[8QP(H_2O)_3]^{2-}$, $[Ln \cdot 8QP(H_2O)_5]^+$, and Its Respective Transition States, TS1 and TS2^a

	$[8QP(H_2O)_3]^{2-}$		$[Ln \cdot 8QP(H_2O)_5]^+$					
	GS	TS	La	Sm	Tb	Er	TS2 (La)	TS2 (Sm)
P	1.23	1.17	1.40	1.40	1.40	1.39	1.38	1.37
C	0.32	0.38	0.09	0.03	0.01	0.03	0.18	0.20
N	-0.63	-0.69	-1.04	-1.03	-1.01	-1.01	-0.88	-0.90
O1	-0.42	-0.62	-0.60	-0.58	-0.54	-0.54	-0.74	-0.75
O2	-0.84	-0.67	-0.86	-0.86	-0.86	-0.87	-0.83	-0.82
O3	-0.84	-0.68	-0.91	-0.93	-0.93	-0.95	-0.86	-0.85
O4	-0.84	-0.68	-0.65	-0.64	-0.63	-0.63	-0.56	-0.56
Ln	—	—	2.57	2.53	2.45	2.45	2.58	2.55

^a ECPs and basis sets: La³⁺ (ECP46MWB), Sm³⁺ (ECP51MWB), Tb³⁺ (ECP54MWB), Er³⁺ (ECP57MWB), O and N (6-31+G*), C and P (6-31G*), and H (6-31G).

in $[8QP(H_2O)_3]^{2-}$ and $[8QP \cdot Ln(H_2O)_5]^+$ complexes are similar, 1.80 and 1.78 Å, respectively, ChelpG charges are P^{+1.23}—O^{-0.42} and P^{+1.40}—O^{-0.60}, respectively, indicating increased polarization. This difference could indicate a higher stability of structure **4** relative to **5**, indicating that lanthanide ions favor leaving group departure in a loose transition state, which is consistent with a single step **D_NA_N** mechanism. However, we note that partial atomic charges are only as reliable as the energies calculated with DFT. Thus, caution should be exercised when using atomic charges to interpret reaction mechanisms, and other electronic quantities should also be used.



Lanthanide ions increase the P—O1 bond polarization bringing the electronic structure of the reactant (ground state) closer to that of the transition state for P—O1 dissociation (in hydrolysis) and, in addition to this polarization, coordination of Ln³⁺ to O1 decreases the C—O1 bond order. Wiberg bond indexes on the natural atomic orbital (NAO) basis are 1.17 and 0.97, consistent with the overlap-weighted NAO bond orders: 0.94 and 0.80 for $[8QP(H_2O)_3]^{2-}$ and $[8QP \cdot La(H_2O)_5]^+$ complexes. These results favor structure **5**, where the metaphosphate ion is stabilized, which is close to a transition state in a **D_NA_N** type dissociative mechanism. The similarities of structure **5** and the transition state, induced by Ln³⁺, is also shown by the decreasing C—O1 bond distance which decreases by only ~0.02 Å (1.37 Å × 1.35 Å) from the ground state to TS2 in the $[8QP \cdot Ln(H_2O)_5]^+$ complex.

The coordination of PO₃⁻ to the Ln³⁺ ion changes the features of the ground and transition states, because without lanthanide ion the interaction of the PO₃⁻ with water is significant (see Figures 9 and 10), whereas upon coordination, these interactions lose their importance (see Figure 10), which considerably alters the reaction paths.

The reaction paths involving a direct water attack on the P atom, without and with the presence of the lanthanide ion, have also been explored by the same computational approach. The model systems used differ slightly from those presented in Figures 9 and 10 by the presence of one additional hydration water molecule, which will be responsible for the attack. The

reaction coordinates for these associative paths are illustrated in Figures S5 and S6 in the Supporting Information.

It is clear that the reaction paths involving the direct attack of the water molecule in the absence and presence of La³⁺ are highly energetic and, are thus, unfavored compared to the dissociative paths presented in Figures 9 and 10. In addition, the reaction profiles illustrated in Figures S5 and S6 (Supporting Information) are very steep, which make determination of the transition-state structures very difficult, and even after more than 20 attempts such determinations were unsuccessful. However, despite the lack of these transition-state structures, given the large energetic differences between these reaction paths and the dissociative ones (Figures 9 and 10), the former would be disallowed. In order to avoid comparison between different model systems (Figure 9 and Figure S4, Supporting Information), the dissociative reaction profile P—O1 has been calculated with the structure in Figure 9 with one additional water molecule. The energy maximum in this P—O1 reaction coordinate is ~90 kJ mol⁻¹ (Supporting Information, Figure S7) and is significantly lower than that found in Figure 9 (~270 kJ mol⁻¹) and very similar to ΔH[‡] (79.2 kJ mol⁻¹) in Table 6, thus validating the previous statement.

Conclusions

Hydrolysis of 8-quinolyl phosphate (8QP) in the presence of trivalent lanthanides (Ln = La, Sm, Eu, Tb, and Er) proceed through formation of an $[Ln \cdot 8QP]^+$ complex that decomposes into products. The computational studies indicate that there is significant P—O1 bond breaking in the transition state, a result consistent with the fact that phosphate monoesters dianions show a flat potential energy surface and that the transition state changes from associative to dissociative upon decrease in the pK_a of the leaving group.¹¹ The theoretical results were fundamental in facilitating understanding of the mechanistic results, especially because kinetics, activation parameters and isotope effects did not allow a conclusive distinction between associative and dissociative mechanisms. Apparently, formation of the $[Ln \cdot 8QP]^+$ complex alters electron distribution and effectively lowers the pK_a of the leaving group, favoring the dissociative pathway. The reactions exhibit more than 10⁷-fold rate enhancements, which B3LYP calculations indicate are driven by leaving group and metaphosphate stabilization in a single step **D_NA_N**-type dissociative mechanism, consistent with limited nucleophilic assistance, as shown by the low hydroxide ion dependence and the small effects of Ln³⁺ radii on rate constants, k₁.

Experimental Section

Materials. Inorganic salts, buffers, and 8-hydroxyquinoline (8QOH), analytical grade, were used without further purification. Bis-tris-propane (BTP) and hydrated lanthanide chlorides ($\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), >99% purity, were used as received. Solvents were dried over drying agents and distilled before use. Distilled, deionized water was used in all studies, and CO_2 was removed by boiling. ^1H and ^{31}P NMR spectra were recorded at 200 and 81 MHz, respectively, in D_2O with sodium 3-(trimethylsilyl)propionate (TSP) as internal reference for ^1H NMR and 85% phosphoric acid as external reference for ^{31}P NMR spectra.

Synthesis of Quinolinium-8-yl Hydrogen Phosphate (8-Quinolyl Phosphate, Zwitterion Form).^{29,30} A solution of PCl_5 (718 mg, 3.45 mmols) in CHCl_3 (15 mL) was added dropwise to 8QOH (500 mg, 3.45 mmol) in CHCl_3 (15 mL) in an ice–water bath. The mixture was stirred at room temperature for 60 min. Water was then added (~3 equiv) and the mixture left to react overnight. The solvent was removed under reduced pressure, and acetone (10 mL) and water (3 mL) were added to the crude oil. Pale fine crystals formed slowly and were collected by filtration and acetone washed to give 313 mg (40%, mp 200–202 °C dec). Results of ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy are consistent with a sample with purity >99%. At $\text{pD} = 2.15$ in D_2O , the following signals were observed: ^{31}P NMR δ 3.72 ppm; ^1H NMR δ 7.86 (dd, 1H, $J_{56} = 6.7$ Hz and $J_{67} = 7.8$ Hz), δ 7.96 (d, 2H), δ 8.08 (dd, 1H, $J_{23} = 7.1$ Hz and $J_{34} = 5.6$ Hz), δ 9.09 (d, 1H, $J_{34} = 5.6$ Hz) and δ 9.12 ppm (d, 1H, $J_{23} = 7.1$ Hz).

Kinetics and Products. ATR-FTIR Studies. Reactions were monitored at 25 ± 2 °C on a spectrometer with a MCT detector, and a CIRCLE cell (Spectra Tech) mounted with a ZnSe crystal, 10 cm path length. Parameters were set to 10.0 Å aperture, automatic gain and 0.20 cm^{-1} scan rate. Each spectrum was recorded in the 800–4000 cm^{-1} range with spectral resolution, 1.0 cm^{-1} , and is the result of 64 interferograms. Reactions were started by addition of 200 μL of 0.05 M stock aqueous solutions of 8QP or K_2HPO_4 into 10.0 mL of reaction mixture.

UV–vis Spectrophotometry. Buffered solutions were prepared by addition of aqueous standard HCl (0.1M; Merck) to aqueous BTP (0.01 M), and the pH of each reaction mixture was measured at the beginning and end of each run. Hydrolysis of 8QP in the presence of the Ln^{3+} were followed by monitoring the lanthanide 8-quinolinolate complex, $[\text{Ln} \cdot 8\text{QO}]^{2+}$, at 257 nm and 25.0 °C in quartz cuvettes controlled with a thermostated water-jacketed cell holder. Reactions were started by injection of 10 μL of 10 mM stock solutions of 8QP in water (pH ~ 10) and stored in a refrigerator to minimize hydrolysis) into 3 mL of aqueous 0.01 M BTP giving 33.3 μM 8QP. Absorbance versus time data (at least 90% reaction) were stored directly on a microcomputer. First-order rate constants, k_{obs} , were estimated from linear plots of $\ln(A_{\infty} - A_t)$ against time, except when $[\text{La}^{3+}]/[\text{8QP}] < 40$, where reactions were consecutive and rate constants were estimated from eq 6

$$A_t = \left\{ 1 + \frac{k_a e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_a t}}{k_1 - k_a} \right\} A_{\infty} \quad (6)$$

where k_a is the rate constant for formation of the $[\text{8QO} \cdot \text{La}]$ complex, with $k_a \neq k_1 \gg$ rate constant for reversion of $[\text{8QO} \cdot \text{La}]$ to reagents. All correlation coefficients were >0.996, as estimated by iterative least-squares fits.

Potentiometric Titration. The pK_a values of 8QP were determined with a digital pH meter and a combined glass electrode. Titrations were in a 150-mL thermostated cell, under N_2 at 25.0 °C, ionic strength 0.1 M, KCl, and 1.0 mM initial 8QP. The solution was titrated with small increments of 0.1008 M KOH, CO_2 -free, and precautions were taken to eliminate carbonate and CO_2 during the titration. The program BEST7³² was used to calculate the dissociation constants.

Spectrophotometric pH Titration. Absorbances were monitored on a diode-array spectrophotometer with a thermostated cell holder at 25.0 °C with 33.3 μM of 8QP with 0.01 M buffer: HCOOH (pH 3–4.5); CH_3COOH (pH 4–5.5); NaH_2PO_4 (pH 5.5–7.8); H_3BO_3 (pH 7.8–9.0).

NMR titration was at 25.0 °C. The 8QP solution (10 mg/mL) was titrated with NaOD with $\text{pD} = \text{pH}_{\text{read}} + 0.4$.⁵⁵

Calculations were performed with Gaussian 98⁵⁶ at the DFT level, with the B3LYP functional.^{57,58} Defaults for convergence and optimization were used without any symmetry constraints. The 46 + 4 f^N electrons of Ln^{3+} were treated as core electrons (MWB46 La^{3+} , MWB51 Sm^{3+} , MWB54 Tb^{3+} , and MWB57 Er^{3+}) described by the effective core potential (ECP) of Dolg et al.⁵⁹ which describes the valence electrons by the contracted basis sets (7s6p5d)/[5s4p3d]. The N, O, and P atoms were described by the 6-31+G* basis sets and C and H by 6-31G* and 6-31G basis sets, respectively.^{60,61}

The initial conformation of 8QP^{2-} without lanthanide was obtained conventionally. With a lanthanide, initial structures of the complexes were based on coordination numbers of 8 and 9, as probable binding sites of 8QP, the quinolinic nitrogen and phosphate oxygen atoms. Water molecules and other ligands were positioned at a distance of ca. 2.5 Å from the metal. The critical points in the Potential Energy Surface (PES), namely, reactants, products, intermediates and transition states, were properly characterized by their force constants, which were all positive, except for the transition state with its imaginary frequency. The transition states were found through a continuous structural search on the PES and then optimized by using an eigenvalue-following algorithm. The charges were obtained with fully optimized structures and the ChelpG procedure,⁶² with lanthanide radii of La^{3+} 1.216, Sm^{3+} 1.132, Tb^{3+} 1.095 and Er^{3+} 1.062 Å.⁴¹ The natural orbital analysis for the La^{3+} complexes was performed with the WMB28 ECP basis set.⁵⁹

Acknowledgment. We dedicate this paper to Prof. Francisco Carlos Nart (in memoriam), and we acknowledge the Brazilian agencies FUNCITEC (PRONEX) and CNPq for their financial support and the Office of International Programs, NSF.

Supporting Information Available: Potentiometric titration of 8QP, Cartesian coordinates of the B3LYP-optimized structures, and the energy profile for the associative and dissociative path containing four water molecules. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

JO801870V

(55) Schowen, K. B. J. *Transition States of Biochemical Processes*; Springer: New York, 1978; pp 225–284.

(56) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.6; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.

(57) Becke, A. D. J. *Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

(58) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.

(59) Dolg, M.; Stoll, H.; Savin, A.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 173–194.

(60) Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. J. *Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728.

(61) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. J. *Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.

(62) Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. J. *Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361–373.