



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MODELAGEM ESTRUTURAL EM SOLUÇÃO POR
MÉTODOS CONTÍNUOS DE SOLVATAÇÃO**

Filipe Belarmino de Lima

Recife
Março/2016

Filipe Belarmino de Lima*

**MODELAGEM ESTRUTURAL EM SOLUÇÃO POR
MÉTODOS CONTÍNUOS DE SOLVATAÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Orientador: Hécio José Batista
Co-orientador: Juliana Angeiras Batista da Silva

***Bolsista CAPES**

Recife
Março/2016

Ficha catalográfica

L732m Lima, Filipe Belarmino de
Modelagem estrutural em solução por métodos contínuos de
solvatação / Filipe Belarmino de Lima. – Recife, 2016.
69 f. : il.

Orientador: Hécio José Batista.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal
Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Recife, 2016.
Referências.

1. Efeito gauche 2. PCM 3. Aquacomplexos de lantanídeos
I. Batista, Hécio José, orientador II. Título

CDD 540

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, o criador do Universo. Aos meus pais, que com muito sacrifício, não mediram esforços na minha criação. Também sou imensamente grato aos professores Hécio Batista e Juliana Angeiras, pela grande paciência que tiveram para comigo. Apesar de árdua tarefa, estes professores sempre buscaram lapidar a minha personalidade científica através de críticas construtivas.

*"O software não sabe química."
Hécio Batista.*

Resumo

Na primeira parte deste trabalho, foi realizado um estudo sistemático de vários esquemas de cálculo PCM (*Polarizable Continuum Model*) no Programa Gaussian com o intuito de propor protocolos mais otimizados para sistemas orgânicos envolvendo o efeito anomérico generalizado (efeito *gauche*). Para isto, foi escolhido como sistema modelo a série de 1,2-dihaloetanos (DHEs) ($H_2XC - CXH_2$, onde $X = F, Cl, Br$ e I), que são sistemas clássicos onde o efeito *gauche* está bem estabelecido do ponto de vista experimental. Desta forma, foram previstas teoricamente, energias livres de solvatação das formas *gauche* e *anti* para os DHEs, no vácuo e em quatro diferentes solventes, dois apolares (ciclohexano e CCl_4), um pouco polar ($CHCl_3$) e um bastante polar (DMSO). Vários modelos de cavidade foram testados. Foram utilizadas as versões 2003 (G03) e 2009 (G09) do Programa Gaussian, usando métodos químico-quânticos do tipo DFT (funcionais B3LYP e M05-2X) e para os seguintes conjuntos de base: 6-31g*, 6-31+g*, 6-311g*, 6-311+g*, cc-PVTZ e def2-TZV. Os modelos PCM utilizados foram IEFPCM, CPCM e SMD. Os resultados mostram primeiramente que a porção eletrostática da solvatação em comparação com a não eletrostática é dominante energeticamente, e é ela quem define, com certa margem de erro, a estabilidade relativa entre os conformeros. Os cálculos CPCM e IEFPCM deram resultados similares, sendo este último um pouco pior; o modelo SMD não estimou bem a energia de solvatação. Foi observado que para a construção da cavidade os modelos de raio dos tipos Pauling e Bondi foram os mais satisfatórios dentre os analisados. As bases 6-31+g*, 6-311g* e 6-311+g* deram melhores resultados para F, Cl e Br . Para o iodo, utilizamos os pseudopotenciais LanL2DZ, CRENBL e StuttRLC. O pseudopotencial LanLD2Z deu melhores resultados.

Na segunda parte, foram estudados os aquacomplexos de íons lantanídeos (Ln^{3+}) trivalentes tanto em fase gás como em meio solvente (água), para a toda série Ln. Após os complexos terem suas geometrias otimizadas no vácuo (isolados), foram feitos cálculos destas estruturas em solvente utilizando o método COSMO, que é baseado no modelo contínuo de solvatação. Avaliamos a termodinâmica da reação $[Ln(H_2O)_9]_{(aq)}^{3+} \rightarrow [Ln(H_2O)_8]_{(aq)}^{3+} + H_2O$. Até o momento, temos resultados semiempíricos, realizados no programa MOPAC utilizando o modelo *Sparkle*, e resultados parciais pelo método DFT estão em andamento.

Palavras-chave: efeito *gauche*, PCM, aquacomplexos de lantanídeos.

Abstract

In the first part of this work, several schemes for PCM method (*Polarizable Continuum Model*) calculations were employed within the Gaussian Program, with the purpose of suggesting more suitable and rational calculation protocols designed for organic systems involving the gauche effect. For this, the 1,2-dihaloethanes (DHEs) series ($H_2XC - CXH_2$, where $X = F, Cl, Br$ and I) were chosen as model systems as long as they are classical systems with well established experimental characterization of the gauche effect. Then, free energy solvation energies for the *gauche* and *anti* forms were theoretically determined in different solvents, two non polar (cyclohexane and CCl_3), one weakly polar ($CHCl_3$) and one very polar (DMSO). Several cavity models were tested. Two versions of the Gaussian Program, namely 2003 and 2009, and DFT-type quantum chemical methods (B3LYP and M05-2X) were employed with the following basis sets: 6-31g*, 6-31+g*, 6-311g*, 6-311+g*, cc-PVTZ and def2-TZV. The results have shown that the electrostatic portion of the solvation is dominant over the non-electrostatic component, and furthermore the former defines alone the qualitative trend concerning the relative energies among the conformers. Yet, it was observed that the Pauling and Bondi radii models used for the cavity's building were the most appropriate. Also, for the F, Cl and Br elements, the 6-31+g*, 6-311g* and 6-311+g* basis sets yielded better results. For iodine, it were used the LanL2DZ, CRENBL and StuttRLC pseudopotentials. The LanLD2Z one gave better results.

In the second part of this work, aqua-complexes of trivalent lanthanide (Ln^{3+}) ions in gas and water solution phases were studied, for the whole Ln series. After optimizing the geometries of the complexes in vacuum (isolated), calculations without structural relaxation were done in solution, using the cosmo continuum solvation model. The thermodynamics of the reaction $[Ln(H_2O)_9]_{(aq)}^{3+} \rightarrow [Ln(H_2O)_8]_{(aq)}^{3+} + H_2O$ was analysed. Up to moment, only semiempirical results, using the Sparkle model (AM1 and PM3) within the MOPAC Program, were obtained. DFT results are in progress.

Keywords: *gauche* effect, PCM, lanthanide aquacomplexes.

Lista de ilustrações

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Comportamento suave do pseudopotencial em relação à função de onda. | 3 |
| Figura 2 – Diferença de energia entre as formas <i>gauche</i> e <i>anti</i> do XCH_2CH_2X , com $X = F, Cl, Br$. Para $X = I$, a tendência é a mesma do bromo. Os valores experimentais são das referências (13) e (14). As interrogações são respeitantes aos valores experimentais encontrados na literatura cujos erros não foram bem definidos. | 5 |
| Figura 3 – (a) Dihaloetano na forma <i>anti</i> ; (b) Dihaloetano na forma <i>gauche</i> . . . | 6 |
| Figura 4 – Molécula de etano. A configuração <i>trans</i> (a) diz respeito à forma na qual as ligações C-H e C-H* estão opostas. Na forma <i>cis</i> (b), as ligações C-H e C-H* não estão opostas. | 7 |
| Figura 5 – Representação do soluto em diferentes modelos: (a) solvente como um meio dielétrico (solvente implícito) com constante dielétrica ϵ ; (b) soluto cercado por moléculas de solvente (modelo explícito). | 14 |
| Figura 6 – Modelo de Born: a carga fica dentro de uma cavidade esférica, a qual está embebida em um meio dielétrico. | 15 |
| Figura 7 – Modelo de Onsager. Neste modelo, considera-se um dipolo polarizável. | 16 |
| Figura 8 – As superfícies SAS e SES. | 19 |
| Figura 9 – As estruturas dos aquacomplexos de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}). a) complexos com $NC = 9$ e geometria TTP, b) complexos com $NC = 8$ e geometria BTP, e c) complexos com $NC = 8$ e geometria SAP. As geometrias TTP e SAP são experimentais (25). A BTP foi uma geometria de teste, derivada da TTP. | 21 |
| Figura 10 – Raios atribuídos pelo modelo <i>United Atom</i> (UAKS ou UAHF). Em (a) o raio atribuído à esfera CH_2 foi de 1,95 para o DFE, enquanto que para o DCE (b) e DBE (c) os raios foram de 1,86, cujo valor condiz com a equação anteriormente mostrada. | 29 |
| Figura 11 – ΔG_{GA} e ΔG_{GA-tot} ($kcal \cdot mol^{-1}$) no método B3LYP/CPCM/Pauling para $1,2 - XCH_2CH_2X$ ($X=F,Cl,Br$) nas bases 6-31g*, 6-31+g*, 6-311g*, 6-311+g*, cc-PVTZ e def2-TZV. | 31 |
| Figura 12 – ΔG_{GA} e ΔG_{GA-tot} ($kcal \cdot mol^{-1}$) no método B3LYP/CPCM/Bondi para $1,2 - XCH_2CH_2X$ ($X=F,Cl,Br$) nas bases 6-31g*, 6-31+g*, 6-311g*, 6-311+g*, cc-PVTZ e def2-TZV. | 32 |
| Figura 13 – ΔG_{GA} e ΔG_{GA-tot} ($kcal \cdot mol^{-1}$) no método B3LYP/IEFPCM/Pauling para $1,2 - XCH_2CH_2X$ ($X=F,Cl,Br$) nas bases 6-31g*, 6-31+g*, 6-311g*, 6-311+g*, cc-PVTZ e def2-TZV. | 33 |

| | |
|---|----|
| Figura 14 – ΔG_{GA} e ΔG_{GA-tot} ($kcal \cdot mol^{-1}$) no método B3LYP/IEFPCM/Bondi para 1,2 – XCH_2CH_2X (X=F,Cl,Br) nas bases 6-31g*, 6-31+g*, 6-311g*, 6-311+g*, cc-PVTZ e def2-TZV. | 34 |
| Figura 15 – ΔG_{GA} e ΔG_{GA-tot} ($kcal \cdot mol^{-1}$) no método B3LYP/IEFPCM/Bondi para o DIE nas bases 6-31g*, 6-31+g*, 6-311g*, 6-311+g*, cc-PVTZ e def2-TZV. Para o iodo foram empregados pseudopotenciais: LanL2DZ, CRENBL e StuttRLC | 36 |
| Figura 16 – Valores de ΔG_{GA-tot} e ΔG_{GA} ($kcal \cdot mol^{-1}$) para DFE, DCE e DBE no cálculo B3LYP/SMD. | 38 |
| Figura 17 – ΔG_{GA-tot} ($kcal \cdot mol^{-1}$) nos cálculos SMD nos funcionais B3LYP e M05-2X. Solventes $CHCl_3$ e DMSO. Os gráficos para o iodo seguem a mesma tendência | 39 |
| Figura 18 – Superfície SAS do DFE. | 40 |
| Figura 19 – As setas em vermelho indicam a distorção de geometria da estrutura para remover a frequência imaginária. Após isso, as geometrias A' e B' são otimizadas, chegando-se às estruturas A e B, que não devem apresentar frequências imaginárias. | 41 |
| Figura 20 – geometria SAP com águas paralelas entre si | 47 |
| Figura 21 – geometria SAP com águas não paralelas entre si | 47 |
| Figura 22 – estruturas BTP e SAP (distorcida) à esquerda e direita respectivamente. A estrutura SAP foi obtida através da otimização da forma BTP | 48 |
| Figura 23 – Geometria TTP | 48 |

Lista de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Algumas diferenças entre os lantanídeos e os actinídeos | 3 |
| Tabela 2 – Valores de energia ($kcal \cdot mol^{-1}$) de solvatação para o DBE nos solventes CCl_4 e ciclohexano. Valores obtidos com o protocolo de cálculo B3LYP/6-31+g*/CPCM. | 27 |
| Tabela 3 – Energias de dispersão ($kcal \cdot mol^{-1}$) para o sistema DFE nos solventes CCl_4 , ciclohexano, $CHCl_3$ e DMSO, a nível B3LYP/CPCM/6-31+g*. | 28 |
| Tabela 4 – Energias de cavitação ($kcal \cdot mol^{-1}$) para o sistema DFE nos solventes CCl_4 , ciclohexano, $CHCl_3$ e DMSO, a nível B3LYP/CPCM/6-31+g*. | 28 |
| Tabela 5 – Magnitude dos erros ($kcal \cdot mol^{-1}$) nos valores de ΔG_{GA} para o DBE a nível B3LYP/CPCM/6-31g*. | 35 |
| Tabela 6 – Valores de ΔG_{GA-tot} ($kcal \cdot mol^{-1}$) nos pseudopotenciais LanLD2Z, StuttRLC e CRENBL para o DIE. Erros em relação aos valores experimentais também são mostrados. | 37 |
| Tabela 7 – Valores de ΔG_{GA-tot} ($kcal \cdot mol^{-1}$) nos cálculos SMD, IEFPCM/Bondi e CPCM/Pauling/ no funcional M05-2X para o DFE. A tendência é a mesma para o funcional B3LYP e os outros modelos de cavidade | 40 |
| Tabela 8 – Entropias padrão a 298 K para todos os lantanídeos da série | 43 |
| Tabela 9 – Dados termodinâmicos obtidos no MOPAC para a geometria SAP/AM1. | 43 |
| Tabela 10 – Dados termodinâmicos obtidos no MOPAC para a geometria TTP/AM1. | 44 |
| Tabela 11 – Diferença entre as energias livres SAP e TTP no cálculo AM1. DE significa diferença de estabilização. | 44 |
| Tabela 12 – Diferença entre as energias livres SAP e TTP no cálculo PM3. DE significa diferença de estabilização. | 45 |

Lista de abreviaturas e siglas

| | |
|-------------|---|
| G03 | Versão 2003 do programa Gaussian |
| G09 | Versão 2009 do programa Gaussian |
| <i>DMSO</i> | Dimetilsufóxido |
| <i>Ln</i> | Lantanídeo |
| PCM | <i>Polarizable Continuum Model</i> |
| DFE | 1,2-Difluoroetano |
| DCE | 1,2-Dicloroetano |
| DBE | 1,2-Dibromoetano |
| DIE | 1,2-Diiodoetano |
| DHE | 1,2-dihaloetano |
| HF | <i>Hartree-Fock</i> |
| DFT | Teoria do funcional de densidade |
| DE | Diferença de estabilização |
| AE | Água encapsada |
| AP | Água-prisma |
| UFF | <i>Universal Force Field</i> |
| UA0 | <i>United Atom Topological Model</i> |
| UAHF | <i>United Atom Topological Model</i> (otimizado em cálculo Hartre-Fock) |
| UAKS | <i>United Atom Topological Model</i> (otimizado no método de Kohn-Sham) |
| LDA | <i>Local-Density Aproximation</i> |
| LDSA | <i>Local-Density-Spin Aproximation</i> |
| GGA | <i>generalized-gradient approximation</i> |
| CPCM | <i>Conductor Polarizable Continuum Model</i> |

| | |
|--------|--|
| SMD | <i>Universe Solvation Model</i> |
| IEFPCM | <i>Integral Equation Formalism PCM</i> |
| SAS | <i>Solvent Accessible Surface</i> |
| SAP | <i>Square Antiprism</i> |
| BTP | <i>Bicapped Trigonal Prism</i> |
| TTP | <i>Tricapped Trigonal Prism</i> |
| SES | <i>solvent excluded surface</i> |
| PP | Pseudopotential |
| RECP | <i>Relativistic Effective Core Potential</i> |

Lista de símbolos

| | |
|---------------------|---|
| ΔG_{GA} | Diferença de energia em solução entre as formas <i>gauche</i> e <i>anti</i> sem os termos não eletrostáticos. |
| ΔG_{GA-tot} | Diferença de energia em solução entre as formas <i>gauche</i> e <i>anti</i> incluindo os termos não eletrostáticos. |
| ΔG_{GA-exp} | Diferença de energia experimental em solução entre as formas <i>gauche</i> e <i>anti</i> |
| ΔG_f | Energia de reação |
| ϵ | Constante dielétrica |
| $\mu = 0$ | Momento dipolar |

Sumário

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | Lantanídeos e os aquacomplexos de Ln³⁺ | 2 |
| 1.1.1 | Terras raras e lantanídeos | 2 |
| 1.1.2 | Pseudopotenciais (PP) | 3 |
| 1.1.3 | Aquacomplexos de íons lantanídeos | 4 |
| 1.2 | Efeito <i>gauche</i> em 1,2-dihaloetanos | 4 |
| 1.2.1 | Racionalizando o efeito <i>gauche</i> | 7 |
| 1.2.2 | Hiperconjugação | 7 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 9 |
| 2.1 | Métodos de cálculo de estrutura eletrônica | 9 |
| 2.1.1 | Separação de Born-Oppenheimer | 10 |
| 2.1.2 | Método de Hartree-Fock (HF) | 10 |
| 2.1.3 | Princípio variacional | 11 |
| 2.1.4 | Teoria do funcional de densidade | 11 |
| 2.1.5 | O modelo de Thomas Fermi | 12 |
| 2.1.6 | O teorema variacional de Hohenberg-Kohn | 12 |
| 2.1.7 | Método de Kohn-Sham | 12 |
| 2.1.8 | Funcionais híbridos | 13 |
| 2.2 | Métodos de tratamento do efeito de solvente | 13 |
| 2.2.1 | Tratamento do efeito de solvente | 14 |
| 2.2.2 | Abordagens discreta e contínua | 14 |
| 2.2.3 | Modelos contínuos de solvente | 15 |
| 2.2.4 | Os modelos de Born e Onsager | 15 |
| 2.2.5 | Polarização | 16 |
| 2.2.6 | Termos eletrostáticos | 17 |
| 2.2.7 | Descrição dos modelos contínuos | 17 |
| 2.2.8 | Equação de Poisson | 18 |
| 2.2.9 | Cargas da superfície da cavidade e o potencial eletrostático | 18 |
| 2.2.10 | Construção da cavidade para o soluto | 19 |
| 2.3 | Método EFP - Effective fragment potential | 20 |
| 3 | OBJETIVOS | 21 |
| 3.1 | 1ª parte | 21 |
| 3.2 | 2ª parte | 21 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 23 |
| 4.1 | Modelo PCM no MOPAC e no Gaussian | 23 |
| 4.2 | DHEs em solução | 23 |
| 4.2.1 | Peculiaridades nos cálculos dos raios no modelo United Atom | 24 |
| 4.2.2 | Raios atribuídos pelos modelos Pauling e Bondi | 25 |
| 4.3 | Aquacomplexos de lantanídeos | 25 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES - 1ª PARTE | 27 |
| 5.1 | Inconsistências nos valores da energia de solvatação | 27 |
| 5.2 | Performance dos protocolos PCM na avaliação da contribuição não-eletrostática | 30 |
| 5.3 | Cálculos para o DIE | 35 |
| 5.4 | Resultados SMD | 37 |
| 5.5 | Mudança B3LYP → M05-2X | 38 |
| 5.6 | Comparação SMD/PCM | 39 |
| 5.6.1 | Superfície SAS gerada | 40 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÕES - 2ª PARTE | 41 |
| 6.1 | Aquacomplexos de íons Ln^{3+} - cálculos <i>Sparkle</i> | 41 |
| 6.1.1 | Termoquímica de aquacomplexos de Ln^{3+} | 42 |
| 6.2 | Estruturas moleculares obtidas pelo método DFT | 46 |
| 6.2.1 | Otimização de geometria | 46 |
| 6.2.2 | Aquacomplexos com NC=8 | 46 |
| 6.2.3 | Aquacomplexos com NC=9 | 47 |
| 7 | CONCLUSÕES | 49 |
| 7.1 | Sistemas DHE: sugestão de protocolos para o PCM: | 49 |
| 7.2 | Aquacomplexos de Ln^{3+} | 49 |
| 7.2.1 | Modelo <i>Sparkle</i> | 49 |
| 7.2.2 | Cálculos DFT | 49 |
| 8 | PERSPECTIVAS | 51 |
| 8.1 | Efeito <i>gauche</i> | 51 |
| 8.2 | Termoquímica de aquacomplexos de Ln^{3+} | 51 |
| 9 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 52 |

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho trata do estudo teórico de certas espécies químicas em solução, em especial, íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) em água. Ao passo que temos o compromisso de alcançar resultados satisfatórios, uma estratégia que permeia todo o desenvolvimento do trabalho é o uso de métodos computacionais de baixo custo. Tal fato se justifica dada a complexidade tanto do soluto, no caso dos lantanídeos, como da modelagem do efeito solvente. Do ponto de vista do efeito solvente, foram empregados métodos denominados genericamente como métodos contínuos de solvatação (1), os quais têm sido, já há algumas décadas, uma boa opção em termos de economia computacional, pois evitam o tratamento explícito das moléculas de solvente (modelo microscópico), tratando o meio como um contínuo polarizável, caracterizado por uma constante dielétrica. Uma segunda opção também abordada, um pouco mais sofisticada, refere-se ao método de potencial efetivo de fragmentos (2), que trata o meio solvente de forma discreta, porém ainda de forma bastante aproximada. Já do ponto de vista da modelagem da estrutura eletrônica do soluto, foram empregados o método do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), associado ao uso de potenciais efetivos de caroço relativísticos (3), e os métodos semiempíricos AM1 e PM3, associados ao uso do modelo *Sparkle* (4). Tal modelo, implementado especificamente para íons lantanídeos no programa MOPAC, representa os íons lantanídeos como Sparkles ionizados (Ln^{3+}), eliminando a função de base. Na literatura encontramos trabalhos utilizando modelos perturbativos do tipo MP2 no estudo da hidratação de lantanídeos. Por exemplo, no trabalho de Ciupka *et al* (5), os autores encontraram que o número de hidratação preferido é 9 para $La^{3+} - Sm^{3+}$ e 8 para $Eu^{3+} - Lu^{3+}$. No nosso trabalho intencionamos aplicar os métodos e verificar a concordância dos nossos resultados com as evidências experimentais.

O objetivo original do trabalho sofreu um desdobramento no que se refere ao emprego do método contínuo de solvatação (PCM) (do inglês *Polarizable Continuum Model*) (6) implementado no Programa Gaussian (7). Devido ao fato de tal método possuir um caráter empírico e elevado grau de parametrização, verifica-se certa dificuldade no seu uso de forma apropriada quanto à escolha dentre os protocolos de cálculo disponíveis, conforme o manual do programa e da literatura específica dos métodos implementados. Há certa escassez na literatura de estudos mais sistemáticos quanto ao estabelecimento de critérios no uso deste método. Frente a estes fatos, visando uma maior familiaridade com o método PCM, buscou-se preliminarmente fazer uma análise sistemática e comparativa do uso de diferentes protocolos de cálculo. A propriedade referencial escolhida para este estudo foi o efeito de solvatação na distri-

buição conformacional de certos sistemas moleculares como sistemas modelo, neste caso em particular, a série dos DHEs, para os quais calculamos a estabilidade relativa entre os confôrmeros *gauche* e *anti* em solução. Nosso objetivo aqui não foi validar o efeito *gauche*, pois na literatura vemos que já está estabelecida experimentalmente as estabilidades relativas das formas *gauche* e *anti* para os DHEs, seja em gás ou solução. O acervo de dados dos cálculos PCM para os DHEs pode ter importância para futuros estudos de moléculas em solução na análise conformacional. Portanto, tais resultados, embora independentes dos cálculos de aquacomplexos, merecem atenção especial nesta dissertação, cuja discussão constituirá a 1ª parte dos resultados.

1.1 Lantanídeos e os aquacomplexos de Ln^{3+}

1.1.1 Terras raras e lantanídeos

As terras raras correspondem aos elementos do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$), incluindo o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$). Segundo recomendações da IUPAC (8), o termo lantanídeo designa os elementos do La ao Lu, e terras raras somente quando se incluem o Sc e o Y.

A expressão "raras" não deve ser levada ao pé da letra, tendo em vista que os lantanídeos são muito mais abundantes que certos elementos. Os elementos túlio e lutécio são as terras raras menos abundantes, porém mais abundantes que a prata (9).

Lantanídeos e actinídeos, conjuntamente, são chamados elementos de transição interna, na tabela periódica. Para os lantanídeos, o estado de oxidação mais comum é o +3, e os íons correspondentes apresentam preenchimento progressivo do subnível $4f^n$ ($n=0-14$, do La ao Lu). Para os actinídeos, os números atômicos estão entre 89 a 103, com o preenchimento progressivo do subnível $5f$, porém há uma maior variabilidade dos números de oxidação. A tabela 1 mostra algumas diferenças entre estes dois tipos de elementos. Os lantanídeos ocorrem juntos na natureza e em minerais (10). Duas características os distinguem dos metais de transição. A primeira é o estado de oxidação mais comum no valor +3, cuja separação de minérios em metais individuais é extremamente difícil. A química de cada íon lantanídeo trivalente (Ln^{3+}) é determinada primariamente pelo seu raio. A segunda é o decréscimo suave e monotônico do raio ao longo da série lantanídica, também conhecido como contração lantanídica. Este fenômeno é resultado da fraca blindagem pelos elétrons 4f, que são fortemente internos, penetrando os orbitais 5s e 5p, subcamadas cheias, consideradas como pertencendo ao caroço. Consequentemente, os elétrons 5s e 5p tornam-se cada vez mais desblindados à medida que se aumenta a carga nuclear, implicando na variação monotônica do raio ao longo da série. Por seu caráter interno, os elétrons 4f pouco participam nas

Tabela 1: Algumas diferenças entre os lantanídeos e os actinídeos

| Lantanídeos | Actinídeos |
|--|---|
| Estados de oxidação estado mais comum = +3 outros estados = +2,+4 | Estados de oxidação estado mais comum = +3 outros estados = +4,+5,+6 |
| Configuração eletrônica $[Xe]5d^16s^2$ | Configuração eletrônica $[Rn]6d^17s^2$ |
| Formação do complexo Menor tendência | Formação do complexo Maior tendência |
| Radioatividade Com exceção do promécio, não são radioativos | Radioatividade Todos os actinídeos são radioativos |

ligações químicas. Os fatores eletrostáticos e estéricos governam as propriedades de coordenação. Lantanídeos são classificados como ácidos duros, preferindo se ligar a bases duras como oxigênio e nitrogênio.

1.1.2 Pseudopotenciais (PP)

Os elétrons $4f$ participam muito pouco das ligações químicas, sendo estas predominantemente eletrostáticas. Esta característica permite num cálculo por métodos de estrutura eletrônica o uso de pseudopotenciais (PP) (3) de caroço que incluem os elétrons $4f$. Tais pseudopotenciais são apropriados, devido ao fato de os elétrons de valência oscilarem frente ao caroço; com a ortogonalidade ainda mantida, a energia cinética cresce rapidamente, compensando fortemente a interação de Coulomb. Assim, os elétrons de valência são fracamente ligados. Um cálculo usando pseudopotenciais é muito vantajoso, além de serem funções mais suaves que a função de onda (figura 1).

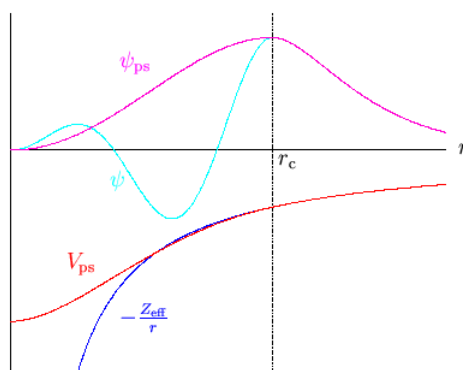


Figura 1: Comportamento suave do pseudopotencial em relação à função de onda.

1.1.3 Aquacomplexos de íons lantanídeos

O número e a distribuição geométrica das moléculas de solvente ao redor do metal exercem o papel mais importante no comportamento químico do cátion (Ln^{3+}). Uma característica peculiar dos lantanídeos é sua forte tendência em formar ligações iônicas.

O número de hidratação (coordenação) é a média do número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação. Neste trabalho, temos como objetivo também estudar a influência dos elétrons 4f na mudança do número de coordenação dos aquacomplexos de lantanídeos. As estruturas mais prováveis para os aquacomplexos são aqueles com números de coordenação 8 e 9, e existem evidências da mudança do número de coordenação (NC) ao longo da série. Devido principalmente às ligações de hidrogênio entre os complexos e a água, a descrição apropriada seria por dinâmica molecular (DM) (11), onde o cátion Ln^{3+} é imerso em um *bulk* de moléculas de água tratadas explicitamente. Porém, devido ao elevado custo computacional deste tratamento discreto, neste trabalho foram intencionados modelos contínuos de solvente, como o PCM ou COSMO (12), bem como modelos discretos, porém com uso de potenciais efetivos, como por exemplo, o método de potencial efetivo de fragmentos (EFP, do inglês *Effective Fragment Potential Method*).

1.2 Efeito *gauche* em 1,2-dihaloetanos

Para a molécula DFE (1,2-difluoretano) em fase gás (ou solvente), a forma *gauche* é preferencial à forma *anti*, o que não é intuitivo, pois a forma mais estável apresenta repulsão dipolo-dipolo. Nas seções seguintes serão mostradas algumas explicações a respeito do efeito *gauche*.

Em soluções, o aumento da polaridade do solvente implica que uma maior estabilização da forma *gauche* para qualquer DHE. Para o DCE (1,2-dicloroetano), é sabido que a sua forma *anti* é a conformação mais estável, seja na fase gás ou em solvente apolar. Porém, como nos resultados experimentais (figura 2), para este DHE há uma inversão de estabilidade quando em solvente polar, sendo a forma *gauche* predominante. Para os outros DHEs mais pesados ($X = Br$ e I), a forma *anti* se apresenta como a mais estável, tanto em gás como em qualquer solvente.

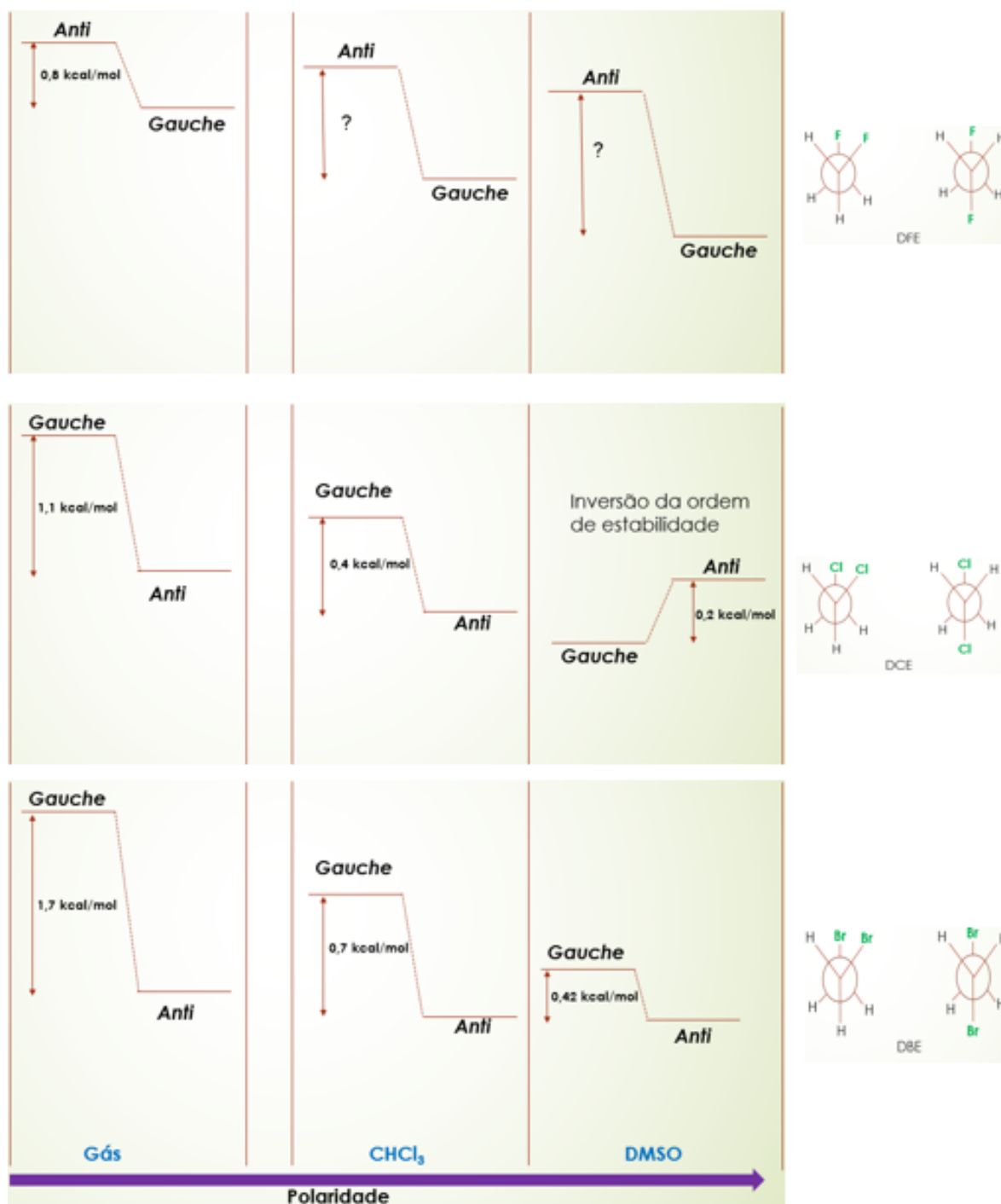


Figura 2: Diferença de energia entre as formas *gauche* e *anti* do XCH_2CH_2X , com $X = F, Cl, Br$. Para $X = I$, a tendência é a mesma do bromo. Os valores experimentais são das referências (13) e (14). As interrogações são respeitantes aos valores experimentais encontrados na literatura cujos erros não foram bem definidos.

A análise conformacional é amplamente estudada na química orgânica, porém muitas previsões teóricas acerca da estabilidade relativa de confôrmeros não se mostram claras. Um exemplo disto é o estudo do efeito *gauche*, que por mais de décadas tem recebido grande atenção (15). Em etanos dissustituídos (XCH_2CH_2X ,

$X = F, Cl, Br$ e I) (figura 3), este efeito é manifestado quando há contra-intuitivamente

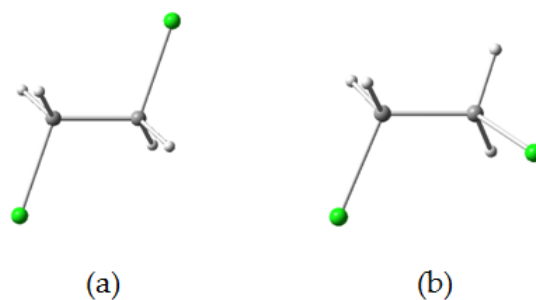


Figura 3: (a) Dihaloetano na forma *anti*; (b) Dihaloetano na forma *gauche*.

a preferência conformacional *gauche* de grupos polares. Poder-se-ia conjecturar que a forma *anti* fosse mais estável, uma vez que nesta conformação as repulsões não-ligantes são minimizadas. Além do mais, sendo X um grupo polar, a repulsão de dipolos desestabilizaria a forma *gauche*. Porém, no caso particular do DFE, o confôrmero de menor energia possui geometria *gauche*. Esta conformação é $-0,8kcal/mol$ (13) mais estável que a conformação *anti*, na fase gasosa. Seguindo ao longo da série dos halogênios, a proporção da forma *anti* cresce gradualmente com o aumento do número atômico.

1.2.1 Racionalizando o efeito *gauche*

Etanos 1,2-dissubstituídos com substituintes fortemente eletronegativos são mais estáveis na forma *gauche*. Na literatura, a origem do efeito *gauche* é explicada de várias maneiras, muitas vezes controversas entre si. Embora não seja objeto do trabalho avaliar a teorização relacionada, expomos aqui o conceito de hiperconjugação, que é um dos modelos encontrados na literatura, embora falho, que alguns autores abordam para a racionalização do efeito *gauche*.

1.2.2 Hiperconjugação

As interações de hiperconjugação podem fortemente validar o efeito *gauche*. Cálculos para etanos mostram que desconsiderar a interação ligante-antiligante (C-H/C-H^{*1}) inverte a estabilidade relativa *cis/trans*. Em um trabalho de 1979, Brunck *et al.* (16) calcularam a energia do conformero *cis* do etano como 7,6 *kcal/mol* mais alta do que a *trans* (figura 4).

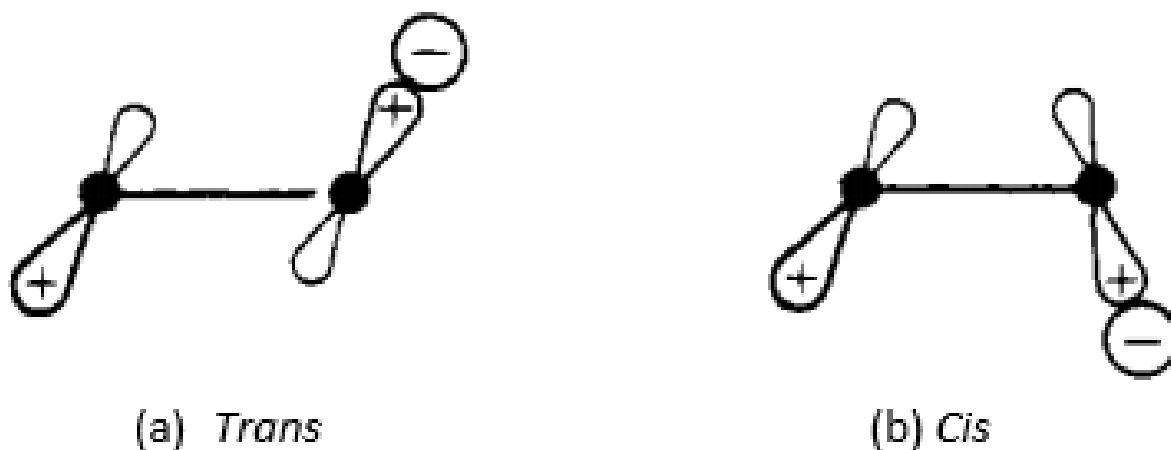


Figura 4: Molécula de etano. A configuração *trans* (a) diz respeito à forma na qual as ligações C-H e C-H^{*} estão opostas. Na forma *cis* (b), as ligações C-H e C-H^{*} não estão opostas.

Estes autores utilizaram o esquema INDO, desconsiderando o *overlap* ligante-antiligante. Portanto, a hiperconjugação desempenha um papel importante no efeito *gauche*. De modo a justificar a preferência da forma *gauche* para o DFE a partir do

¹ O C-H^{*} corresponde ao orbital antiligante

modelo de hiperconjugação, afirmamos que o orbital ligante C-H transfere densidade eletrônica para o orbital antiligante C-F*, estabilizando o confômero *gauche*.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A abordagem teórica feita neste capítulo envolve aspectos mais essenciais de cada método empregado no trabalho, o qual se divide em duas partes. A primeira trata do estudo da performance de diferentes protocolos de cálculo no contexto do método PCM, conforme mencionado na introdução, onde os sistemas escolhidos para a análise são da série dos DHEs, e a propriedade referencial é a diferença energética entre os confôrmeros *gauche* e *anti* em solução. A segunda parte refere-se ao estudo da solvatação por moléculas de água no entorno de íons lantanídeos em solução aquosa, e a influência dos orbitais 4f no fenômeno.

As seções iniciais deste capítulo mostram as aproximações e teorias envolvidas nos métodos de estrutura eletrônica, a saber: Hartre-Fock e DFT. E como um dos principais focos do trabalho é o tratamento de sistemas em solução por métodos de modelagem de solvente que representam soluções de baixo custo computacional, apresentamos um histórico geral de alguns métodos, tais como os métodos contínuos de solvatação (PCM). Ao final, no tocante à primeira parte do trabalho, o efeito *gauche* em DHEs é apresentado. Com relação à segunda parte, são expostas algumas peculiaridades da série lantanídica, onde apresentamos a motivação do uso de pseudopotenciais e a química de coordenação dos íons Ln^{3+} em solução aquosa.

2.1 Métodos de cálculo de estrutura eletrônica

Nesta seção, serão abordados alguns fundamentos teóricos gerais importantes para este trabalho, do ponto de vista da obtenção da estrutura molecular e eletrônica por métodos baseados na Mecânica Quântica. Em mecânica quântica, resolvemos a equação de Schrödinger para obter as energias do sistema, os auto-valores da equação, e as funções de onda e auto-funções. Mas primeiro temos que conhecer o hamiltoniano do sistema. Desprezando os termos relativísticos, o hamiltoniano que descreve um sistema de M núcleos e N elétrons é escrito da forma

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.1)$$

onde \mathbf{r} é o conjunto das coordenadas dos elétrons e \mathbf{R} o conjunto das coordenadas dos núcleos; os elétrons são referidos como i e j , enquanto que A e B se referem aos

núcleos. Resolver a equação de Schrödinger consiste em conseguir soluções para

$$\hat{H}(\mathbf{r},\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \quad (2.2)$$

Para sistemas moleculares, uma aproximação muito útil é separar os movimentos nuclear e eletrônico, a famosa separação de Born-Oppenheimer.

2.1.1 Separação de Born-Oppenheimer

A equação 2.2 não oferece solução analítica para sistemas moleculares. A aproximação de Born-Oppenheimer é uma maneira de simplificar tal problema. Ela consiste em separar parametricamente o hamiltoniano nos movimentos nuclear e eletrônico. A principal justificativa é que os elétrons movem-se muito mais rapidamente que os núcleos, possibilitando que a estrutura eletrônica se reorganize quase que instantaneamente a qualquer alteração na posição nuclear. A função de onda pode então ser expressa como um produto dos termos nuclear e eletrônico:

$$\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r};\mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.3)$$

2.1.2 Método de Hartree-Fock (HF)

Resolver a equação de Schrödinger para o hidrogênio é possível analiticamente. Quando adicionamos um elétron ao sistema, obtendo H^- , é razoável de primeira desconsiderar interação entre os dois elétrons. A função de onda então pode ser separável, ou seja, descrita como um produto de suas funções hidrogenóides (monoelétrônicas), cada qual para um elétron.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1)\Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.4)$$

Porém, a função de onda anterior não satisfaz o princípio de antissimetria, que declara que a uma função descrevendo férmions muda de sinal quando intercambiada as coordenadas dos elétrons. Para satisfazer o princípio de Pauli, uma possibilidade é escrever a função de onda na seguinte forma determinantal:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) = \begin{bmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \Psi_3(\mathbf{r}_1) \\ \Psi_1(\mathbf{r}_2) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \Psi_3(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\mathbf{r}_N) & \Psi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \Psi_3(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

2.1.3 Princípio variacional

O valor expectável (E) do hamiltoniano, com respeito a uma função qualquer Ψ , pode ser obtido assim:

$$E = \frac{\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.6)$$

onde E corresponde ao autovalor.

O princípio variacional estabelece que a energia obtida com uma função qualquer¹ é sempre maior ou igual à da autofunção de menor autovalor (E_0), ou seja:

$$E \geq E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (2.7)$$

2.1.4 Teoria do funcional de densidade

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a densidade eletrônica, $\rho(r)$, determina o potencial externo, $v(\mathbf{r})$. A densidade eletrônica também determina N , o número total de elétrons, pela integração:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.8)$$

Onde N e $v(\mathbf{r})$ determina o hamiltoniano molecular. De uma forma menos compacta, a equação 2.8 fica assim:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (2.9)$$

O valor esperado da energia é dado pela equação 2.10:

$$E = \langle |\hat{H}| \rangle = \langle |\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}| \rangle = \int \int \dots \int \Psi^* \left(- \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \right) \Psi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_3 \quad (2.10)$$

Dos três operadores, somente um é facilmente expresso em termos da densidade, o termo do potencial externo, V . Isto é feito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} V &= \int \int \dots \int \sum v(\mathbf{r}_i) \Psi \Psi^* d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int v(\mathbf{r}_i) N d(\mathbf{r}_i) = \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

¹ Com as mesmas propriedades da função de solução exata com o menor autovalor

2.1.5 O modelo de Thomas Fermi

Thomas e Fermi propuseram uma aproximação para expressar a energia cinética e o potencial interno como funcionais somente da densidade. A energia cinética é exprimida assim:

$$T[\Psi] \approx T_{HF}[n] = C_F \int n^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Para a energia potencial interna, U , não considerando correlação eletrônica, temos a seguinte expressão:

$$U[\Psi] \approx J[n] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.13)$$

A constante C_F é determinada no cálculo.

2.1.6 O teorema variacional de Hohenberg-Kohn

Este teorema fornece uma aproximação variacional para obter a densidade. Consegue-se isto minimizando a energia. A energia eletrônica média do estado fundamental é dada por:

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.14)$$

em que T , V_{ne} e V_{ee} são a energia cinética, a energia potencial elétrons-núcleo e a energia potencial elétron-elétron, respectivamente.

Hohenberg e Kohn demonstraram que quando a função densidade satisfaz a equação 2.14 e $\rho \geq 0$ para todo \mathbf{r} , vem que:

$$E_0 \geq E[\rho] \quad (2.15)$$

2.1.7 Método de Kohn-Sham

O teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a partir da densidade ρ_0 podemos obter todas as propriedades moleculares do estado fundamental. Mas nada foi falado a respeito de como se obter a energia através de ρ_0 . Kohn e Sham (17) propuseram um método para o cálculo dessa energia a partir de ρ_0 . A primeira aproximação foi considerar os elétrons como não interagentes, sofrendo o mesmo potencial externo. O hamiltoniano fica assim:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}_i) \quad (2.16)$$

A energia de correlação fica:

$$E_{xc}[N] = F[N] - T[N] - J[N] \quad (2.17)$$

Essa energia leva em conta correções não clássicas para a energia.

Seguindo a mesma proposta, temos também o potencial efetivo de Kohn-Sham, v_{eff} , que corrige a densidade dos orbitais obtidos através da resolução da equação de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff} \right) \Psi_i = \epsilon_i \Psi_i \quad (2.18)$$

2.1.8 Funcionais híbridos

As aproximações LDA (*Local-Density Aproximation*) e LSDA (*Local-Density-Spin Aproximation*) baseiam-se em um sistema uniforme de elétrons, com ρ variando lentamente com a posição. Para algumas moléculas, essa variação da densidade ocorre bruscamente com a posição. A correção deste problema é feita a partir da inclusão de gradientes em ρ^α e ρ^β no integrando:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla \rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla \rho^\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

A sigla GGA significa *generalized-gradient approximation*. É comum separar a GGA em duas partes: troca e correlação (equação 2.20).

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.20)$$

Os funcionais de Becke (18) e de Perdew-Wang (19) só utilizam o gradiente de correlação E_x . Os funcionais de correlação usando o gradiente de correção E_c incluem o funcional de Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew 1986, Perdew-Wang de 1991 e o funcional de correlação de Becke. Qualquer funcional de troca pode ser associado a outros, resultando em um funcional híbrido. O B3LYP nada mais é do que um cálculo com funcional de troca de Becke e o funcional de troca de Lee-Yang-Paar.

2.2 Métodos de tratamento do efeito de solvente

Nesta seção, serão abordados alguns fundamentos teóricos gerais sobre métodos de cálculos de solvatação, importantes para as duas partes deste trabalho, isto é, tanto para a análise da performance do método PCM como para o estudo de íons lantanídeos em solução aquosa.

2.2.1 Tratamento do efeito de solvente

Nesta seção, serão abordados alguns fundamentos teóricos gerais sobre métodos de cálculos de solvatação, importantes para as duas partes deste trabalho, isto é, tanto para a análise da performance do método PCM como para o estudo de íons lantanídeos em solução aquosa.

2.2.2 Abordagens discreta e contínua

Quando se quer simular efeitos de solvente, muitas aproximações são utilizadas, tendo em vista o custo computacional. O tratamento do solvente pode ser de maneira discreta ou contínua (figura 5).

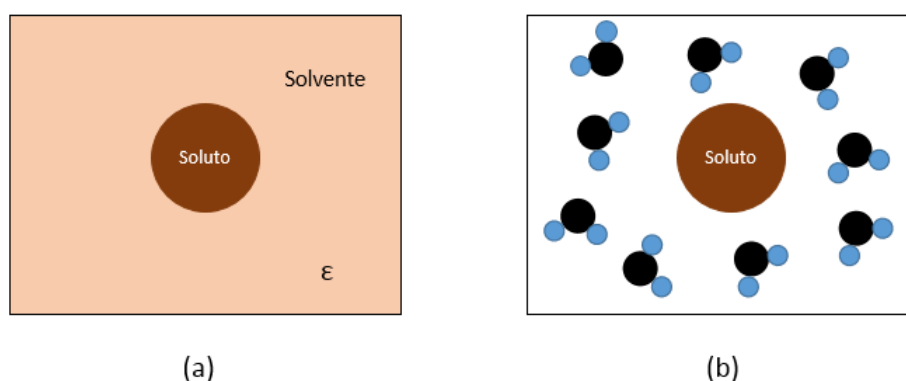


Figura 5: Representação do soluto em diferentes modelos: (a) solvente como um meio dielétrico (solvente implícito) com constante dielétrica ϵ ; (b) soluto cercado por moléculas de solvente (modelo explícito).

Os modelos discretos exigem uma média termodinâmica de configurações das moléculas de solvente. Tal procedimento pode ser feito em Monte Carlo ou via dinâmica molecular. Temos que considerar o tempo da simulação, que muitas vezes pode ser inviável dependendo do tamanho do sistema. A grande vantagem dos modelos contínuos em relação aos discretos é o custo computacional. Além do mais, na literatura encontramos trabalhos onde aproximações contínuas descreveram reações ânion-molécula em solventes apróticos com um erro de poucas $kcal \cdot mol^{-1}$ na energia de solvatação (20).

2.2.3 Modelos contínuos de solvente

Quando se pretende simular efeitos de solvente numa dada molécula, inúmeros métodos podem ser empregados, os quais fazem uso basicamente de duas estratégias. Na primeira, tratamos o sistema soluto/solvente como uma supermolécula, onde o foco está nas interações microscópicas do soluto com um número limitado de moléculas de solvente. Com o aumento do número de espécies de solvente, mais informações acerca dos efeitos de solvente são obtidas. Em contrapartida, o custo computacional pode ser altamente proibitivo.

A segunda estratégia, muito menos custosa computacionalmente, consiste em substituir o meio por um dielétrico contínuo (tratamento macroscópico). Vários tipos de cálculos podem ser realizados: otimizações de geometria em solução, efeitos de solvente, reações químicas no meio, etc. Apesar das aproximações presentes, o método tem bom respaldo físico. Vale ressaltar que considerar o meio como um contínuo traz alguns problemas como, por exemplo, a falha na descrição das interações de curto alcance, especialmente interações específicas, como por exemplo ligações de hidrogênio (direcionais).

2.2.4 Os modelos de Born e Onsager

Muitos aspectos envolvidos nos cálculos por métodos contínuos de solvente são fruto do trabalho de Born (21). No modelo de Born, uma carga, representando o soluto, é situada dentro de uma cavidade (Figura 6).

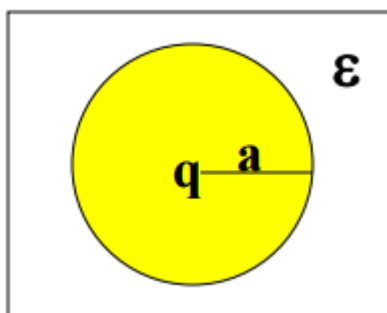


Figura 6: Modelo de Born: a carga fica dentro de uma cavidade esférica, a qual está embebida em um meio dielétrico.

A partir do conceito criado por Nernst, o qual afirmava que a dissolução de um sal se correlaciona com o dielétrico do solvente ou com a sua polarização, Born resolveu negligenciar a estrutura explícita das moléculas do solvente, tratando-as agora como um meio contínuo polarizável. No que diz respeito à energia para agregar este íon,

Born chegou à sua conhecida equação (eq. 2.21):

$$W = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{z^2 e^2}{r_i}. \quad (2.21)$$

Trata-se do trabalho requerido para colocar a carga em uma cavidade criada dentro do dielétrico. Se tomarmos a cavidade como uma esfera, a energia requerida é então:

$$W = \frac{\frac{1}{2} Q^2}{4\pi\epsilon_0\kappa a}, \quad (2.22)$$

sendo κ um fator do solvente. Na literatura, esta energia é designada como *Born charging energy*.

No modelo de Born, o fator de Boltzmann da energia requerida para criar o íon no lipídio ($\kappa = 2$) é $5,71 \times 10^{-31}$, enquanto que na água, 0,175. Portanto, é mais fácil formar soluções iônicas em água do que em lipídios. A constante dielétrica ϵ é uma constante física tomada a partir de experimentos.

O modelo de Onsager (figura 7) (22), por sua vez, é uma melhora do modelo de Born no sentido de que se considera o momento dipolar da molécula de soluto. Devido à

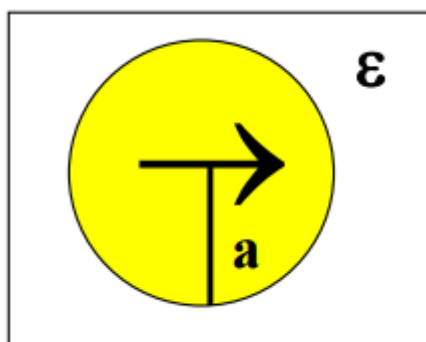


Figura 7: Modelo de Onsager. Neste modelo, considera-se um dipolo polarizável.

atribuição de momento de dipolo (μ) para o soluto, ocorre a polarização do solvente, que por sua vez responde produzindo um campo elétrico na cavidade; o novo momento dipolar produzido no soluto provoca uma nova polarização no solvente, e este responde com um novo campo. Este processo é iterativo e aplicado inclusive para os modelos contínuos mais modernos. Por considerar um dipolo, o modelo fala ao tentar tratar um soluto com $\mu = 0$.

2.2.5 Polarização

Considerando o solvente como um contínuo (dielétrico), as interações entre o soluto e o meio são governadas fortemente pelas interações eletrostáticas, energia de cavitação, energia de relaxação e forças de dispersão (de curto e longo alcance) (6).

As interações eletrostáticas surgem da polarização do solvente provocada pelo soluto. A energia de cavitação é a energia necessária para criar dentro do dielétrico uma cavidade para conter o soluto. Os termos de relaxação surgem quando o solvente relaxa na forma polarizada. As forças de dispersão são devidas aos elétrons (do soluto) e à interação que, sendo de curtíssimo alcance ($\propto r^{-6}$), se dá essencialmente na borda externa da cavidade.

2.2.6 Termos eletrostáticos

O solvente, descrito como um dielétrico contínuo polarizável, é caracterizado pela constante dielétrica ϵ . Para um soluto representado por vários pontos de cargas, a posições \mathbf{r}_i dentro de uma esfera de raio a , Kirkwood (23) chegou à seguinte expressão (eq. 2.23):

$$V_l = \sum_{k=1}^M \frac{e_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|} + \sum_{k=1}^M \left(\frac{e_k}{a}\right) \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{(l+1)(1-\epsilon)}{\epsilon(l+1)+l} \right] \left(\frac{r r_k}{a^2}\right)^l P_l(\cos \vartheta_k) \quad (2.23)$$

A energia de interação do soluto com o solvente é dada por:

$$V_l = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^M \left(\frac{e_j e_k}{a}\right) \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{(l+1)(1-\epsilon)}{\epsilon(l+1)+l} \right] \left(\frac{r r_k}{a^2}\right)^l P_l(\cos \vartheta_k) \quad (2.24)$$

A equação anterior pode ser transformada em uma expressão quântica. Simplesmente a distribuição dos pontos de carga é substituída por uma distribuição de cargas. A expressão assim fica:

$$V_l = \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{(l+1)(1-\epsilon)}{\epsilon(l+1)+l} \right] \left(\frac{l}{a}\right) \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^P Z_{\alpha} Z_{\beta} \left(\frac{R_{\alpha} R_{\beta}}{a^2}\right)^l P_l(\cos \vartheta_{\alpha\beta}) \right. \\ \left. - \sum_{\alpha}^P \sum_i^S Z_{\alpha} \left(\frac{R_{\alpha} r_i}{a^2}\right)^l P_l(\cos \vartheta_{\alpha i}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^S \left(\frac{r_i r_j}{a^2}\right)^l P_l(\cos \vartheta_{ij}) \right\} \quad (2.25)$$

onde P é o número de núcleos e S o número de elétrons, R_{α} e R_{β} fixos. A equação anterior só pode ser resolvida exatamente para átomos hidrogenóides.

2.2.7 Descrição dos modelos contínuos

Quando se tem um meio representado por um contínuo dielétrico, o potencial eletrostático gerado por este dielétrico é:

$$\varphi_d(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_d \frac{\mathbf{P} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{r})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} dV_r \quad (2.26)$$

onde \mathbf{P} representa o vetor de polarização.

Para levar se obter a expressão em termos de superfície de cargas, a seguinte transformação pode ser feita:

$$\nabla_r \cdot \left[\frac{\mathbf{P}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right] = \frac{\nabla_r \cdot \mathbf{P}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} + \mathbf{P} \cdot \frac{(\mathbf{R} - \mathbf{r})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^3} \quad (2.27)$$

E fazendo uso do teorema da divergência na primeira integral da equação anterior, vem:

$$\varphi_d(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint_{S_1+S_2} \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{n}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} dA_r - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_d \frac{\nabla_r \cdot \mathbf{P}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} dV_r \quad (2.28)$$

com as seguintes definições:

$$\begin{aligned} \sigma_s &= \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} \\ \sigma_V &= -\nabla_r \cdot \mathbf{P} \end{aligned} \quad (2.29)$$

S_1 e S_2 designam as superfícies limites da cavidade e da região do dielétrico.

2.2.8 Equação de Poisson

A equação de Poisson constitui uma das alternativas para a obtenção do potencial eletrostático total. Não faz parte do escopo a demonstração, que pode ser encontrada em livros elementares de eletromagnetismo. A forma da equação vem a a seguir:

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon} \quad (2.30)$$

2.2.9 Cargas da superfície da cavidade e o potencial eletrostático

Considerando que toda carga se encontra na cavidade, o último termo da equação 2.28 se anula

$$\varphi_d(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint_{S_1+S_2} \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{n}}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} dA_r \quad (2.31)$$

que pode ser desmembrada em dois termos, cada um correspondendo às superfícies S_1 e S_2 . Como, em termos de limite matemático, a fronteira S_2 tende a infinito, consideramos somente o termo em S_1 :

$$\varphi_d(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint_{S_1} \frac{\sigma_S(\mathbf{r})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} dA_r \quad (2.32)$$

Portanto, a interação do dielétrico com o solvente pode ser representada através de cargas sobre a superfície da cavidade do soluto.

2.2.10 Construção da cavidade para o soluto

No modelo contínuo quântico de Onsager, a forma da cavidade não expressa corretamente a forma do soluto. O método PCM busca a melhoria nesta questão, partindo de um modelo de multicavidades esféricas superpostas, uma para cada átomo da molécula. A forma e tamanho da cavidade dependem dos parâmetros geométricos atômicos. Dependendo do modelo, diferentes contribuições são obtidas para a energia de solvatação. Independente disso, o termo de cavitação é de grande magnitude, em relação aos outros termos, e positivo. Neste método, a construção da cavidade é determinada a partir dos raios de van Der Waals dos átomos (figura 8), onde são definidas duas superfícies: SAS (*Solvent accessible surface*) e SES (*solvent excluded surface*), construídas a partir do percurso (em tracejado) de uma esfera representando o solvente. Logo, não há superposição entre as moléculas de solvente e o soluto. O algoritmo, que é numérico, constrói um conjunto de pontos equidistantes de cada átomo da molécula de soluto. Estes pontos são justamente descritos pelo molécula de prova (figura 8).

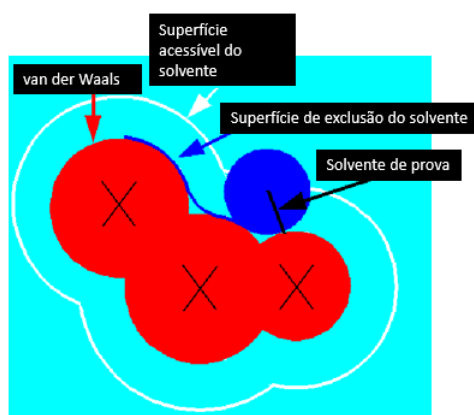


Figura 8: As superfícies SAS e SES.

O número de pontos acessíveis são tomados para cálculo da área de superfície. Como os outros métodos contínuos, o modelo COSMO calcula a interação eletrostática do soluto com o solvente, porém o algoritmo se dá de forma tal que a curva de energia potencial da superfície é mais suave em relação aos outros modelos (12). Portanto pode ser mais viável aplicar este modelo quando temos sistemas maiores, cujas superfícies de cavidade são mais irregulares.

2.3 Método EFP - Effective fragment potential

O método EFP foi originalmente proposto para descrever efeitos de solvente em biomoléculas e mecanismo de reações (24). O método é computacionalmente de baixo custo no que se diz respeito à modelagem de interações intermoleculares em sistemas com ligações não-covalentes. O esquema utilizado nesta aproximação é o QM/MM e não faz uso de parâmetros empíricos. A energia EFP engloba cinco termos:

$$E = E_{pol} + E_{ind} + E_{exrep} + E_{disp} + E_{ct} \quad (2.33)$$

onde E_{pol} , E_{ind} , E_{exrep} , E_{disp} e E_{ct} são respectivamente: energia de polarização, interação eletrostática, repulsão de troca, que é derivada como uma expansão em $overlap^2$, e o termo de transferência de carga (contabiliza a interação entre os orbitais ocupados de um fragmento e os orbitais virtuais de outro fragmento).

² Em português, sobreposição de orbitais intermoleculares.

3 OBJETIVOS

3.1 1ª parte

- Sugerir protocolos de cálculo PCM (*Polarizable Continuum Model*), que descrevam bem a presença ou não do efeito *gauche* em DHEs.

3.2 2ª parte

- Avaliar os efeitos do solvente (água): (a) Nas estruturas dos complexos $[Ln(H_2O)_8]_{(aq)}^{3+}$ e $[Ln(H_2O)_9]_{(aq)}^{3+}$ ao longo da série Ln (Figura 9);
- Estudar a termoquímica da reação de mudança do número de coordenação (NC) : $[Ln(H_2O)_9]_{(aq)}^{3+} \rightarrow [Ln(H_2O)_8]_{(aq)}^{3+} + H_2O$. As geometrias das estruturas tomadas para os cálculos foram: SAP (*antiprisma quadrado*), TTP (*trigonal tri-encapuzado*) e BTP (*prisma trigonal bi-encapuzado*) (Figura 9).

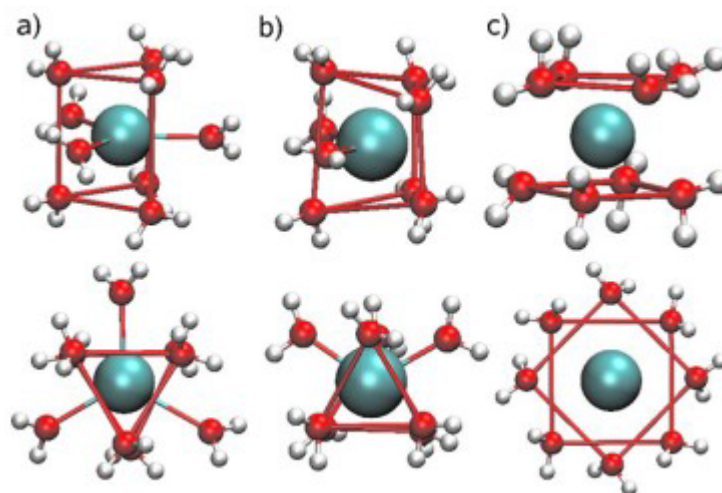


Figura 9: As estruturas dos aquacomplexos de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}). a) complexos com $NC = 9$ e geometria TTP, b) complexos com $NC = 8$ e geometria BTP, e c) complexos com $NC = 8$ e geometria SAP. As geometrias TTP e SAP são experimentais (25). A BTP foi uma geometria de teste, derivada da TTP.

A geometria BTP equivale à geometria TTP sem uma molécula água encapuzada (AE). Ambas as geometrias apresentam seis moléculas águas-prisma (AP). Investigamos a relação da contração lantanídica (diminuição do raio ao longo da série dos lantanídeos)

com a mudança do número de coordenação ($8 \rightarrow 9$). Esta parte de resultados ocupa-se de vários testes para geometrias derivadas das geometrias de partida já mencionadas previamente (figura 9).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Modelo PCM no MOPAC e no Gaussian

No âmbito deste trabalho, os modelos de solvatação utilizados no Gaussian foram o CPCM e o IEFPCM, enquanto que no MOPAC, o COSMO. Para a análise de DHEs, utilizamos somente o Gaussian.

4.2 DHEs em solução

Otimização de geometria: Os compostos DFE, DCE, DBE (1,2-dibromoetano) e DIE (1,2-diiodoetano) tiveram suas geometrias otimizadas em fase gás. O cálculo foi no nível B3LYP e M05-2X. Estes funcionais foram combinados com os seguintes conjuntos de base: 6-31g*, 6-31+g*, 6-311g*, 6-311+g*, cc-PVTZ e def2-TZV. Para o elemento iodo, foram empregados três diferentes potenciais efetivos de caroço: LanL2DZ, CRENBL e StuttRLC. Em seguida, cálculos de frequência vibracional foram efetuados para verificar a ocorrência ou não de frequências imaginárias, procurando caracterizar as estruturas como de mínimo ou não. Os cálculos foram executados nos programas G03 (Gaussian 03) e G09 (Gaussian 09).

Cálculos PCM: Após otimização em fase gás, os DHEs foram tomados para cálculos em solução, de modo a obter a energia de solvatação. Cada DHE foi simulado nos solventes DMSO (dimetilsulfóxido), $CHCl_3$, CCl_4 e ciclohexano, cada qual caracterizado por suas respectivas constantes dielétricas (ϵ). Para modelar o solvente, utilizamos os métodos PCM, o qual envolve neste trabalho os métodos CPCM, IEFPCM. Faremos comparações destes resultados com outros obtidos com o método SMD, também implementados no G09. Descrever o soluto (construção da cavidade) requer parâmetros geométricos. Para este propósito, utilizamos vários modelos de raio para cada método PCM: UFF, UA0, UAHF, UAKS, Pauling e Bondi.

Especificação da Cavidade: No G09, a cavidade *default* é calculada como o modelo de raio UFF. Neste trabalho, usamos seis modelos de raio. A escolha do modelo se faz especificando o valor de Radii. A descrição de cada um segue abaixo:

- UFF (*Universal Force Field*)

Usa o raio do campo de força UFF escalonado por um fator de 1,1. Os átomos de

hidrogênio apresentam esferas individuais (explícitos).

- UA0 ("UA", United Atom)
Somente os átomos com $Z > 1$ são representados por esferas. Os hidrogênios são enclausurados nas esferas dos átomos mais pesados aos quais estão ligados. Este modelo é *default* na versão G03.
- UAHF ("HF", Hartree-Fock)
Modifica o modelo UA0, com raio otimizado a nível HF/6-31g*. Também não trata os hidrogênios explicitamente.
- UAKS ("KS", Kohn-Sham)
Usa o modelo UA0, com raio otimizado a nível PBE0/6-31g*. Também não trata os hidrogênios explicitamente.
- Pauling
Usa os Raios de Pauling. Os hidrogênios são tratados explicitamente.
- Bondi
Usa os raios de Bondi. Os hidrogênios são tratados explicitamente.

4.2.1 Peculiaridades nos cálculos dos raios no modelo United Atom

Para certificar os nossos resultados, fizemos uma busca intensa na literatura por uma expressão a qual indicasse como os raios são calculados no modelo UAHF. Especificamente para o nosso trabalho, a expressão matemática que utilizamos para os DHEs foi (26):

$$R(G) = R^0(G) + 2 \cdot \gamma(C) + \gamma(X) - \gamma(X') \quad (4.1)$$

onde $R(G)$ e $R^0(G)$ são os raios "real"¹ e "base", respectivamente; $\gamma(C)$ e $\gamma(X)$ são os parâmetros para C e o halogênio (no escopo do nosso trabalho), respectivamente; X e X' representam os halogênios de cada carbono. Neste trabalho, conseqüentemente os dois últimos termos se anulam. A exposição e aplicação da seguinte expressão se encontra nos nossos resultados².

¹ Para o valor de raio, entenda-se por "real"o valor "base"de raio corrigido de acordo com o ambiente químico envolvente.

² Esta parte se encontra na seção 5.1

4.2.2 Raios atribuídos pelos modelos Pauling e Bondi

A seguir é apresentada uma tabela com os raios (Å) de cada átomo atribuídos pelos modelos de cavidade Bondi (27) e Pauling (28)

| Elemento | Raio (Å) | |
|----------|----------|-------|
| | Pauling | Bondi |
| H | 1,2 | 1,2 |
| C | 1,7 | 1,7 |
| F | 1,35 | 1,47 |
| Cl | 1,8 | 1,75 |
| Br | 1,95 | 1,85 |
| I | 2,15 | 1,98 |

4.3 Aquacomplexos de lantanídeos

Para o estudo das estruturas dos complexos $[Ln(H_2O)_8]^{3+}$ e $[Ln(H_2O)_9]^{3+}$ em fase gás e solução, foram utilizados os programas G09 (*ab initio*) e MOPAC2012 (semi-empírico). Os efeitos das funções de base, do potencial efetivo de caroço do Ln e dos funcionais DFT foram determinados previamente (29). Para calcular os efeitos de solvente (água) nas estruturas, foram utilizados os modelos dielétricos contínuos PCM e COSMO. No MOPAC, o único modelo contínuo implementado é o COSMO. O seguinte procedimento foi adotado nos programas G09 e MOPAC2012:

1. Otimizamos as estruturas isoladas;
2. Análise de frequências;
3. Terminadas as etapas anteriores, tomamos os dados energéticos para estudar a termodinâmica da reação $[Ln(H_2O)_9]_{(aq)}^{3+} \rightarrow [Ln(H_2O)_8]_{(aq)}^{3+} + H_2O$.

No MOPAC, os lantanídeos podem ser representados por *Sparkles* carregados +3. Trata-se de um pseudo-elemento o qual não possui função de base. Para rodar complexos *Sparkles*, podemos fazer uso dos métodos Sparkle/AM1, Sparkle/PM3, Sparkle/PM6 e Sparkle/RM1. No presente trabalho, os cálculos MOPAC foram realizados com os métodos Sparkle/AM1 e Sparkle/PM3. No Gaussian, foram utilizados pseudopotenciais quasirelativísticos. Embora assumindo que em muitos dos cálculos rotineiros de química os elétrons do caroço não são afetados pelo ambiente químico de um átomo,

é constatado que efeitos relativísticos influenciam nas estruturas dos complexos de lantanídeos (30). Portanto, para resultados mais exatos, fizemos uso do modelo RECP (*Relativistic Effective Core Potential*), ds métodos *ab initio* MP2/ECP(Ln)/6-31g* e o funcional de densidade PBE0/6-31g*. O potencial efetivo de caroço que vem sendo utilizado é o MWB-28. Mas pretendemos fazer cálculos MWB-46 no futuro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES - 1ª PARTE

5.1 Inconsistências nos valores da energia de solvatação

Quando adicionamos um soluto à solução, ocorre interações do tipo atrativa entre as moléculas de solvente e a molécula do soluto. Esse processo ocorre de modo espontâneo, ou seja, a energia de solvatação é negativa. Porém, como estamos tratando de meios contínuos, antes de adicionar o soluto é necessária uma cavidade para o soluto, o que requer trabalho energético. Esta energia de cavitação é positiva, indo na contramão da interação atrativa.

A princípio, pressupomos que os cálculos dos valores das energias solvatação fossem negativas para os DHEs, mas para os modelos UFF e UA0, valores positivos foram obtidos nos nossos cálculos para os vários DHEs e protocolos, o que não condiz com a realidade física. Como exemplo, a tabela 2 contém os valores da energia de solvatação do DBE no cálculo B3LYP/6-31+g*/CPCM. Vale salientar que a partir de outros testes foi verificado que fazendo a mudança $B3LYP \rightarrow HF$, os valores da energia de solvatação são corrigidos.

Tabela 2: Valores de energia ($kcal \cdot mol^{-1}$) de solvatação para o DBE nos solventes CCl_4 e ciclohexano. Valores obtidos com o protocolo de cálculo B3LYP/6-31+g*/CPCM.

| DBE | CCl_4 | | Ciclohexano | |
|---------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | <i>Gauche</i> | <i>Anti</i> | <i>Gauche</i> | <i>Anti</i> |
| UFF | 1,15 | 1,73 | -0,38 | 0,13 |
| UA0 | 0,19 | 0,64 | -1,31 | -0,96 |
| UAHF | -3,55 | -2,94 | -5,04 | -4,55 |
| UAKS | -3,55 | -2,94 | -5,04 | -4,55 |
| PAULING | -1,25 | -0,60 | -2,98 | -2,49 |
| BONDI | -1,86 | -1,36 | -3,75 | -3,34 |

Foi constatado também que nos modelos UFF e UA0 o termo de dispersão não é muito negativo, contribuindo para uma energia de solvatação menos negativa também, e até positiva em certos casos. A tabela 3 exibe valores para o DFE no cálculo B3LYP/CPCM/6-31g*.

Tabela 3: Energias de dispersão ($kcal \cdot mol^{-1}$) para o sistema DFE nos solventes CCl_4 , ciclohexano, $CHCl_3$ e DMSO, a nível B3LYP/CPCM/6-31+g*.

| Modelo de raio | CCl_4 | | Ciclohexano | | $CHCl_3$ | | DMSO | |
|----------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | <i>Gauche</i> | <i>Anti</i> | <i>Gauche</i> | <i>Anti</i> | <i>Gauche</i> | <i>Anti</i> | <i>Gauche</i> | <i>Anti</i> |
| UFF | -6,39 | -6,38 | -7,78 | -7,79 | -6,31 | -6,30 | -8,59 | -8,59 |
| UA0 | -6,15 | -6,17 | -7,40 | -7,41 | -6,07 | -6,08 | -8,19 | -8,21 |
| UAHF | -7,90 | -7,93 | -9,87 | -9,90 | -7,82 | -7,85 | -10,84 | -10,87 |
| UAKS | -7,90 | -7,93 | -9,87 | -9,90 | -7,82 | -7,85 | -10,84 | -10,87 |
| Pauling | -8,16 | -8,17 | -10,34 | -10,35 | -8,09 | -8,10 | -11,32 | -11,33 |
| Bondi | -7,74 | -7,75 | -9,72 | -9,74 | -7,67 | -7,68 | -10,66 | -10,68 |

Como resultado vimos também que o termo de dispersão é mais negativo no Pauling.

Além das baixas magnitudes das dispersões para o UFF e UA0, observamos que estes modelos superestimam o termo de cavitação em alguns cálculos, levando a valores de energias de solvatação muito maiores em relação aos outros modelos de cavidade. Os valores de cavitação exibidos na tabela 4 mostram essa superestimação. Vale ressaltar que o modelo Pauling também dá energias de solvatação elevadas, mas a dispersão compensa o termo positivo da cavitação, o que leva a uma energia de solvatação relativamente mais negativa.

Tabela 4: Energias de cavitação ($kcal \cdot mol^{-1}$) para o sistema DFE nos solventes CCl_4 , ciclohexano, $CHCl_3$ e DMSO, a nível B3LYP/CPCM/6-31+g*.

| Modelo de raio | CCl_4 | | Ciclohexano | | $CHCl_3$ | | DMSO | |
|----------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | <i>Gauche</i> | <i>Anti</i> | <i>Gauche</i> | <i>Anti</i> | <i>Gauche</i> | <i>Anti</i> | <i>Gauche</i> | <i>Anti</i> |
| UFF | 9,74 | 9,89 | 9,83 | 9,98 | 9,37 | 9,51 | 12,27 | 12,46 |
| UA0 | 8,45 | 8,50 | 8,51 | 8,55 | 8,16 | 8,2 | 10,82 | 10,88 |
| UAHF | 7,42 | 7,39 | 7,48 | 7,45 | 7,15 | 7,12 | 9,41 | 9,37 |
| UAKS | 7,42 | 7,39 | 7,48 | 7,45 | 7,15 | 7,12 | 9,41 | 9,37 |
| Pauling | 9,28 | 9,10 | 9,39 | 9,20 | 8,91 | 8,73 | 11,53 | 11,30 |
| Bondi | 8,92 | 9,01 | 9,01 | 9,11 | 8,56 | 8,66 | 11,13 | 11,25 |

Outra observação é que os valores UAHF e UAKS são iguais¹. Acreditamos que a causa está nas suas parametrizações, ambos utilizando a mesma equação 5.1. Retomando à mesma, calculamos o raio "real" do grupo CH_2 para os DHEs de acordo com

$$R(CH_2) = 1,5 + 2 \cdot 0,18 = 1,86 \quad (5.1)$$

Logo, os valores de raio, que impactam fortemente na energia de solvatação, são iguais nos modelos UAKS e UAHF.

Foi constatado que diferentemente dos outros DHEs, o *output*² do DFE exibiu um raio de $1,95 \text{ \AA}$ para o grupo CH_2 (tanto no UAHF como no UAKS) (figura 10), o que não

¹ Não só para a dispersão e cavitação, como também para todos os parâmetros e grandezas

² Entenda-se por arquivo de saída

é consistente com a equação mostrada anteriormente. Ainda estamos investigando a causa destes valores distintos.

| Spheres list: | | | | Spheres list: | | | | Spheres list: | | | |
|---------------|----|------|-------|---------------|----|------|-------|---------------|----|------|-------|
| ISph | on | Nord | Re0 | ISph | on | Nord | Re0 | ISph | on | Nord | Re0 |
| 1 | C | 1 | 1.950 | 1 | C | 1 | 1.860 | 1 | C | 1 | 1.860 |
| 2 | C | 2 | 1.950 | 2 | C | 2 | 1.860 | 2 | C | 2 | 1.860 |
| 3 | F | 3 | 1.500 | 3 | Cl | 3 | 1.980 | 3 | Br | 3 | 2.080 |
| 4 | F | 7 | 1.500 | 4 | Cl | 7 | 1.980 | 4 | Br | 7 | 2.080 |

(a)

(b)

(c)

Figura 10: Raios atribuídos pelo modelo *United Atom* (UAKS ou UAHF). Em (a) o raio atribuído à esfera CH₂ foi de 1,95 para o DFE, enquanto que para o DCE (b) e DBE (c) os raios foram de 1,86, cujo valor condiz com a equação anteriormente mostrada.

5.2 Performance dos protocolos PCM na avaliação da contribuição não-eletrostática

Para o funcional B3LYP, comparando os valores teóricos com os experimentais, combinando bases 6-31+g*, 6-311+g* e cc-PVTZ com o cálculo CPCM/Pauling dá melhores resultados. A figura 11 indica várias tendências. Uma constatação para o DFE foi que adicionando funções difusas à base, o resultado se tornava melhor. As mudanças 6-31g* → 6-31+g* e 6-311g* → 6-311+g* fizeram estimar melhor o valor da energia de solvatação no DFE. Para o DCE, o melhor resultado foi no método B3LY/CPCM/Pauling combinado com a base 6-311g*. Um aspecto interessante neste mesmo nível de cálculo é que os melhores resultados para o DBE foram com a menor base (6-31g*); a base cc-PVTZ, a mais extensa, deu o pior resultado. Vale salientar que essas conclusões das melhores bases e protocolos não são muito seguras, pois a determinação dos erros experimentais não está bem definida. De qualquer forma, atentamos para as tendências.

Além de avaliar o erro no cálculo da energia de solvatação, também analisamos o efeito das contribuições não eletrostáticas. Os confôrmeros *anti* e *gauche* têm superfícies e volumes muito próximos, portanto um bom método deveria, a princípio, exibir resultados tais que o valor de ΔG_{GA} (diferença de energia entre as formas *gauche* e *anti* em solução, sem os termos não eletrostáticos) não destoe tanto de ΔG_{GA-tot} (diferença de energia entre as formas *gauche* e *anti* incluindo os termos não eletrostáticos). Porém, os resultados obtidos com os métodos utilizados, a diferença [$\Delta G_{GA} - \Delta G_{GA-tot}$] é considerável para muitos dos protocolos usados, o que é inconsistente fisicamente. No cálculo B3LYP/CPCM/Pauling, essa diferença é maior para o halogênio mais leve (figura 11). Vale destacar que a diferença [ΔG_{GA} e ΔG_{GA-tot}] é constante em cada gráfico, ou seja, não varia com o método/base, como era de se esperar. De fato, neste trabalho, todos os cálculos para DHEs mostraram que a mudança da base tampouco do método de solvatação alteram essa diferença.

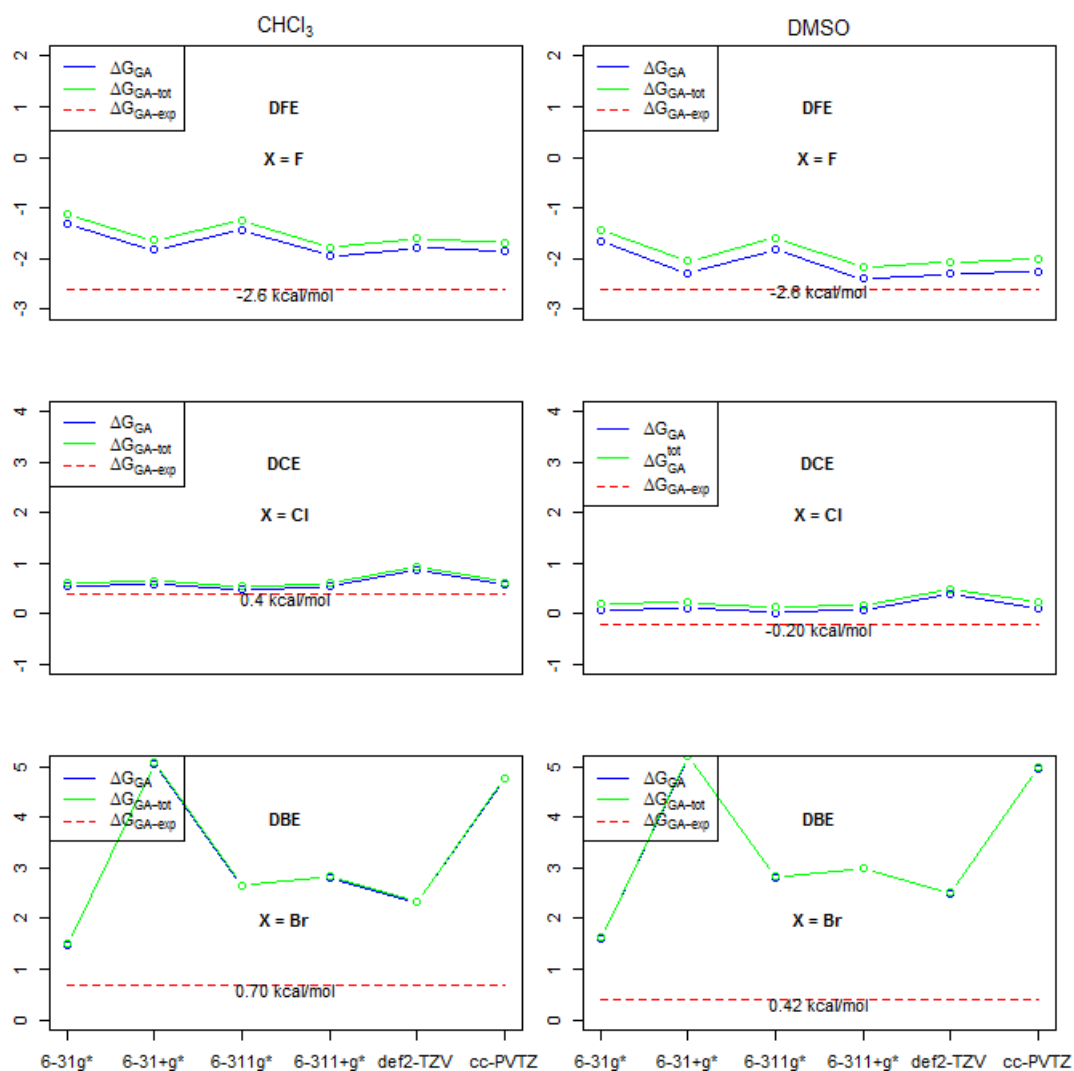


Figura 11: ΔG_{GA} e ΔG_{GA-tot} ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) no método B3LYP/CPCM/Pauling para 1, 2- $X\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (X=F,Cl,Br) nas bases 6-31g*, 6-31+g*, 6-311g*, 6-311+g*, cc-PVTZ e def2-TZV.

Enquanto que o gráfico da figura 11 indica um desvio não eletrostático positivo para o DFE, observamos que no gráfico da figura 12 a correção não eletrostática é negativa para o mesmo composto no cálculo B3LYP/CPCM/Bondi.

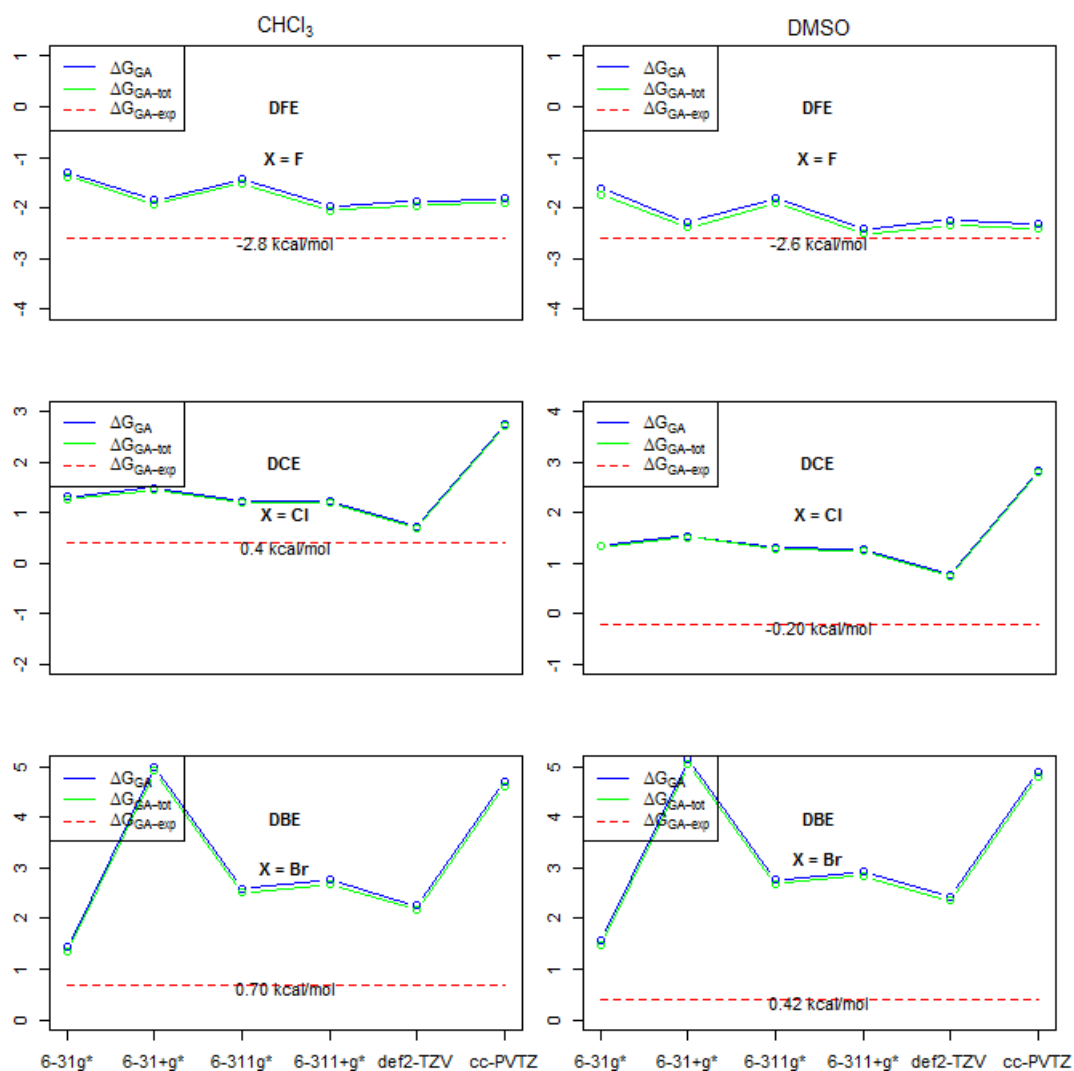


Figura 12: ΔG_{GA} e ΔG_{GA-tot} ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) no método B3LYP/CPCM/Bondi para 1, 2 – $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) nas bases 6-31g*, 6-31+g*, 6-311g*, 6-311+g*, cc-PVTZ e def2-TZV.

A causa está na mudança Pauling \rightarrow Bondi, ocorrendo (também no IEFPCM) a inversão para o DFE. Este resultado vai ao encontro de que a forma *gauche* para o DFE, possuindo volume ligeiramente menor, geraria uma energia de cavitação menor (de valor sempre positivo), o que resultaria numa estabilização extra em relação à forma *anti*.

No que se diz respeito à diferença [$\Delta G_{GA} - \Delta G_{GA-tot}$], esta decresce com o peso atômico do halogênio tanto no cálculo B3LYP/CPCM/Pauling (figura 11), como no cálculo B3LYP/IEFPCM/Pauling (figura 13). Ou seja, esta tendência é devido ao modelo de raio Pauling.

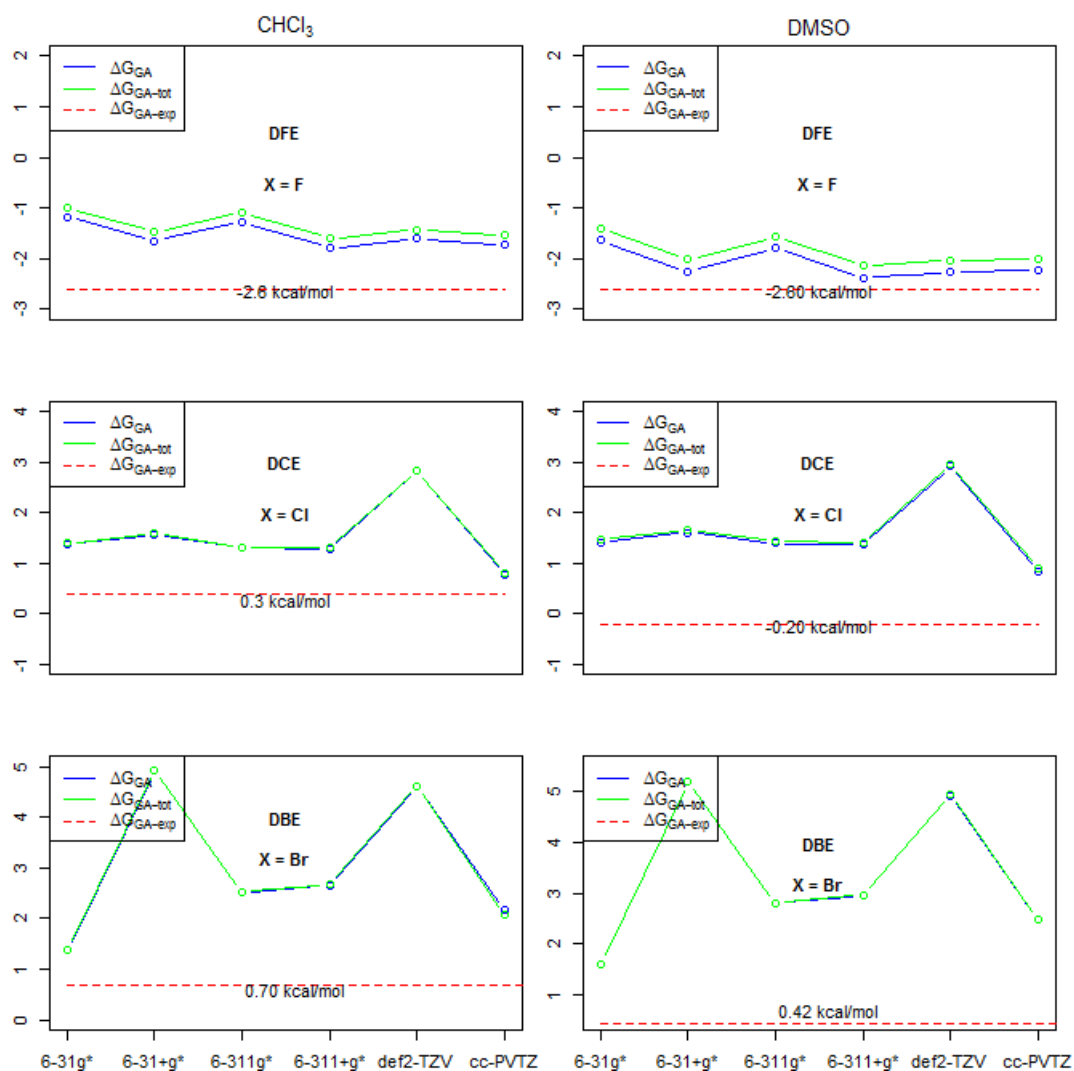


Figura 13: ΔG_{GA} e ΔG_{GA-tot} ($kcal \cdot mol^{-1}$) no método B3LYP/IEFPCM/Pauling para 1,2- XCH_2CH_2X ($X=F, Cl, Br$) nas bases 6-31g*, 6-31+g*, 6-311g*, 6-311+g*, cc-PVTZ e def2-TZV.

Seguindo o mesmo nível de cálculo, só que no IEFPCM, a diferença [$\Delta G_{GA} - \Delta G_{GA-tot}$] aumenta com o tamanho do halogênio utilizando o raio Bondi. Como se vê, a diferença [$\Delta G_{GA} - \Delta G_{GA-tot}$] para todos os gráficos é maior no sistema DHE/DMSO do que no DHE/ $CHCl_3$. Tendo em vista os cálculos para outros solventes, verificamos que o incremento dessa diferença com aumento de polaridade do solvente estende-se a todos os protocolos e DHEs.

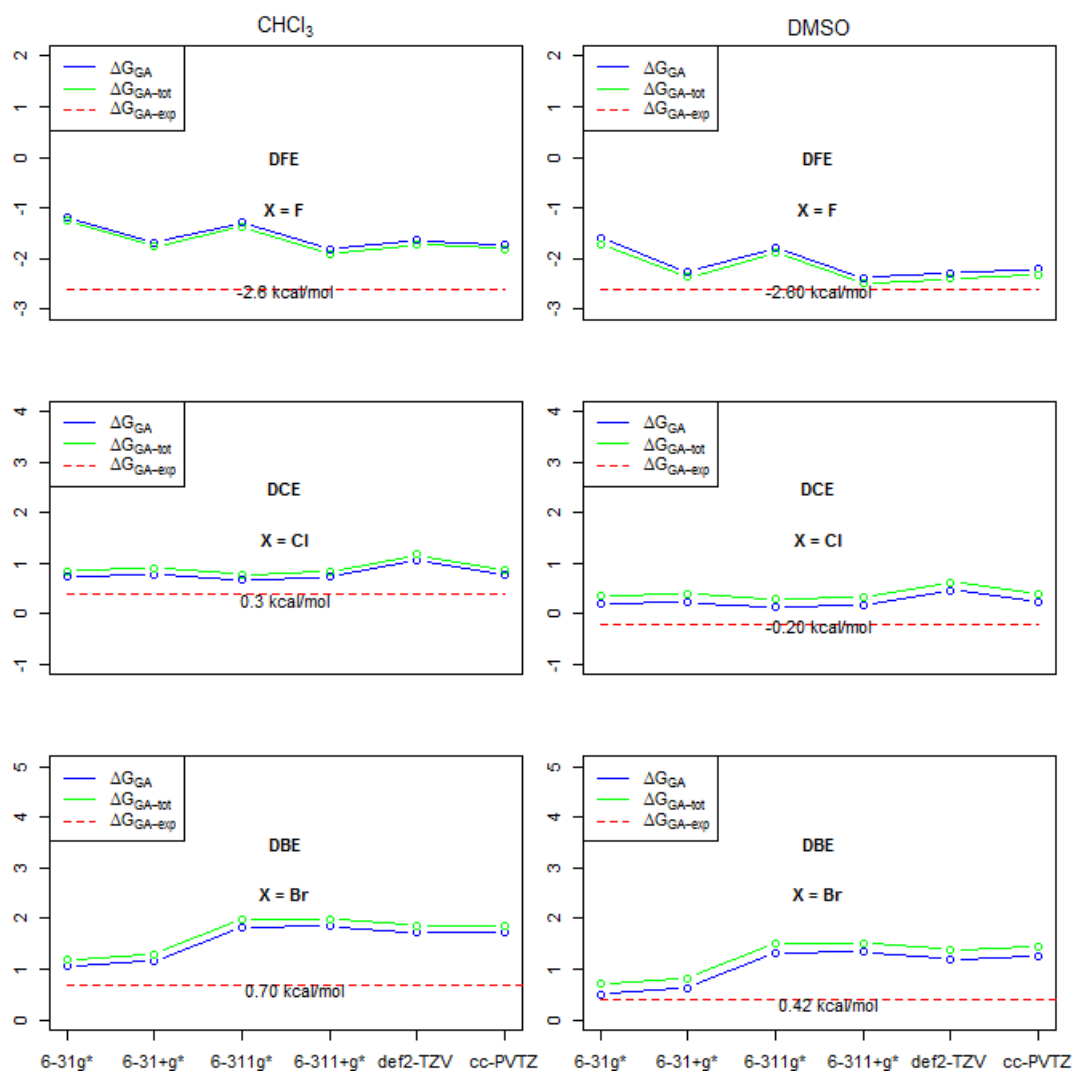


Figura 14: ΔG_{GA} e ΔG_{GA-tot} ($kcal \cdot mol^{-1}$) no método B3LYP/IEFPCM/Bondi para 1, 2- XCH_2CH_2X ($X=F, Cl, Br$) nas bases 6-31g*, 6-31+g*, 6-311g*, 6-311+g*, cc-PVTZ e def2-TZV.

No que se diz respeito à constante dielétrica do solvente, ela impacta os resultados CPCM. Para o sistema DBE/DMSO, por exemplo, cujo solvente possui constante dielétrica maior dentre os solventes utilizados neste trabalho, o erro na energia de solvatação em relação ao valor experimental é menor em comparação com os cálculos utilizando outros solventes (tabela 5). Essa tendência é verificada para os outros níveis de cálculo. A tabela 5 exibe os erros nos solventes $CHCl_3$ e DMSO. No cálculo CPCM, aumentar ϵ implica em resultados significativamente melhores. Isto é consequência da sua parametrização. Fazendo $\epsilon \rightarrow \infty$, o solvente se aproxima cada vez de um condutor, que é uma situação ideal, tendo em vista que o modelo CPCM resolve a equação de Poisson para uma ϵ infinito, mas com condições matemáticas tais que os resultados sejam aproximados para uma constante dielétrica finita. Por fim, os resultados mostram que a forma *gauche* tem estabilização mais pronunciada que a *anti* quando mudamos de um solvente menos polar para um outro mais polar, por

Tabela 5: Magnitude dos erros ($kcal \cdot mol^{-1}$) nos valores de ΔG_{GA} para o DBE a nível B3LYP/CPCM/6-31g*.

| Modelo de raio | $CHCl_3$ | Erro | DMSO | Erro |
|----------------|----------|------|------|-------|
| UFF | 0,97 | 0,27 | 0,61 | 0,19 |
| UA0 | 1,15 | 0,45 | 0,90 | 0,48 |
| UAHF | 0,92 | 0,22 | 0,53 | 0,11 |
| UAKS | 0,92 | 0,22 | 0,53 | 0,11 |
| Pauling | 0,81 | 0,11 | 0,40 | -0,02 |
| Bondi | 1,04 | 0,34 | 0,69 | 0,27 |

exemplo: $CHCl_3 \rightarrow DMSO$. Os valores experimentais corroboram isto. Como se pode ver na mesma tabela 5, os erros se tornam ainda menores aumentando-se a constante dielétrica ($CHCl_3 \rightarrow DMSO$). Os erros Pauling são os menores.

5.3 Cálculos para o DIE

Foram utilizados pseudopotenciais para átomo de iodo: LanL2DZ, CRENBL e StuttRLC. Nos cálculos para o DIE, o ΔG_{GA-tot} tem valor acima do ΔG_{GA} para todos os protocolos. Na figura 15, são apresentados os gráficos B3LYP/IEFPCM/Bondi. Dentre os pseudopotenciais, o CRENBL, no cálculo B3LYP/IEFPCM/Bondi, pior estima (-0,36 $kcal/mol$) a diferença [ΔG_{GA} e ΔG_{GA-tot}]. E, a partir dos gráficos, infere-se que no pseudopotencial CRENBL o sutil decaimento da curva é constante até a base 6-311+g*, onde se tem o menor erro. Em seguida há um outro decaimento nos dois últimos pontos, em ordem crescente do tamanho da base.

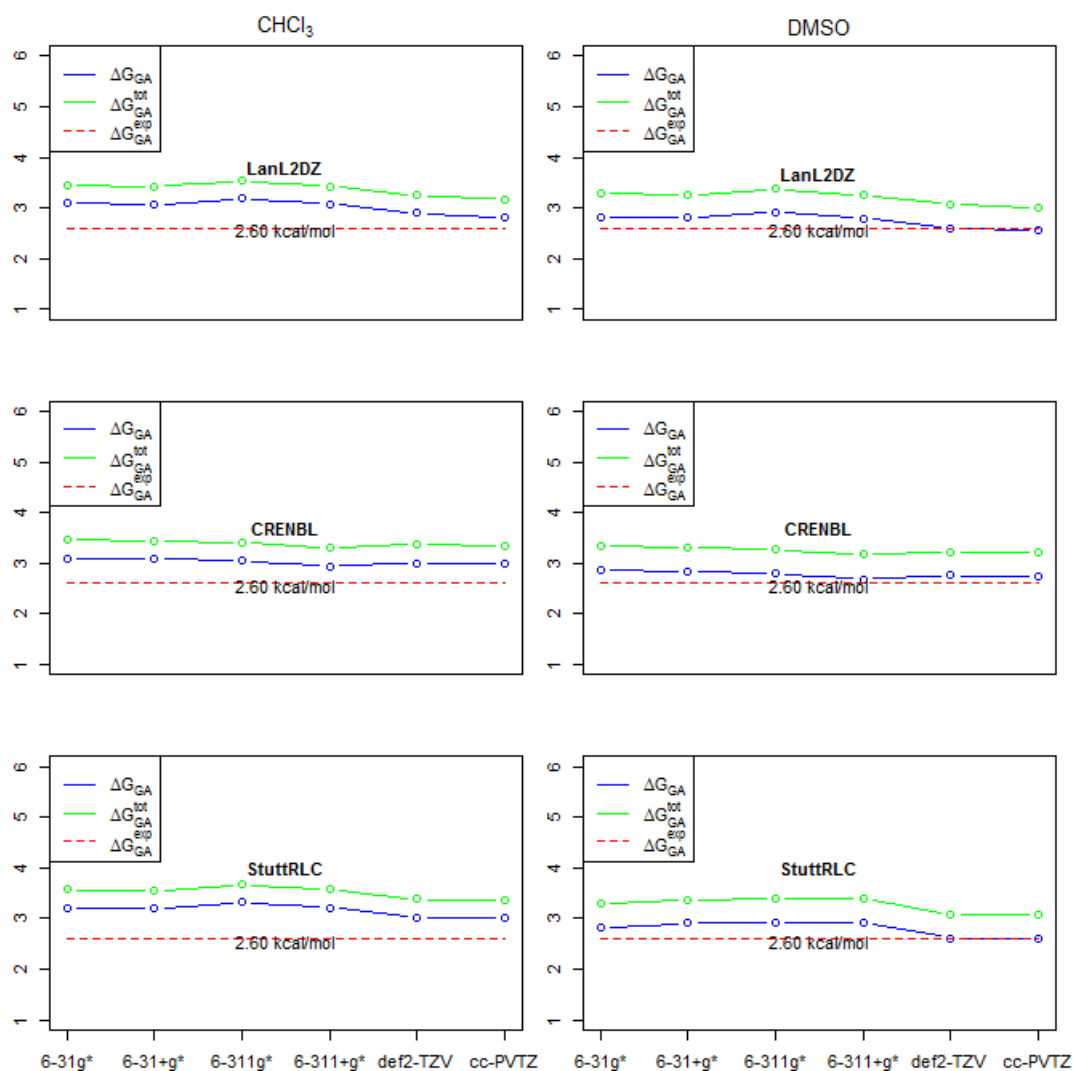


Figura 15: ΔG_{GA} e ΔG_{GA-tot} ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) no método B3LYP/IEFPCM/Bondi para o DIE nas bases 6-31g*, 6-31+g*, 6-311g*, 6-311+g*, cc-PVTZ e def2-TZV. Para o iodo foram empregados pseudopotenciais: LanL2DZ, CRENBL e StuttRLC

No mesmo nível de cálculo, dentre os pseudopotenciais, o LanL2DZ deu resultados mais próximos do valor experimental (tabela 6). Neste cálculo B3LYP/PCM/Pauling, a melhor base para os pseudopotenciais LanL2DZ e StuttRLC foi a cc-pVTZ, enquanto que para o CRENBL, 6-311+g*.

Tabela 6: Valores de ΔG_{GA-tot} ($kcal \cdot mol^{-1}$) nos pseudopotenciais LanLD2Z, StuttRLC e CRENBL para o DIE. Erros em relação aos valores experimentais também são mostrados.

| Bases | LanL2DZ | | StuttRLC | | CRENBL | | ΔG_{GA-exp} |
|----------|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|
| | ΔG_{GA-tot} | Erro | ΔG_{GA-tot} | Erro | ΔG_{GA-tot} | Erro | |
| 6-31g* | 3,46 | 0,86 | 3,57 | 0,97 | 3,46 | 0,86 | 2,6 |
| 6-31+g* | 3,42 | 0,82 | 3,54 | 0,94 | 3,45 | 0,85 | |
| 6-311g* | 3,53 | 0,93 | 3,67 | 1,07 | 3,41 | 0,81 | |
| 6-311+g* | 3,42 | 0,82 | 3,57 | 0,97 | 3,30 | 0,70 | |
| cc-pVTZ | 3,17 | 0,57 | 3,36 | 0,76 | 3,34 | 0,74 | |
| Def2-TZV | 3,25 | 0,65 | 3,38 | 0,78 | 3,37 | 0,77 | |

5.4 Resultados SMD

Como no CPCM, para o DFE, a adição de funções difusas à base melhorou o cálculo para o DFE, mas com uma certa diferença: a melhor base para este DHE foi a 6-311+g*.

Quanto à diferença [$\Delta G_{GA} - \Delta G_{GA-tot}$], para o DFE constata-se que esta diferença é a menor para o DFE (figura 16), o que também acontece no cálculo Bondi. Isto vai ao encontro de que o modelo SMD é parametrizado utilizando os raios de Bondi. Um resultado, digamos que inusitado, é que no modelo SMD os DHEs com halogênios mais pesados tiveram seus resultados piorados com bases maiores.

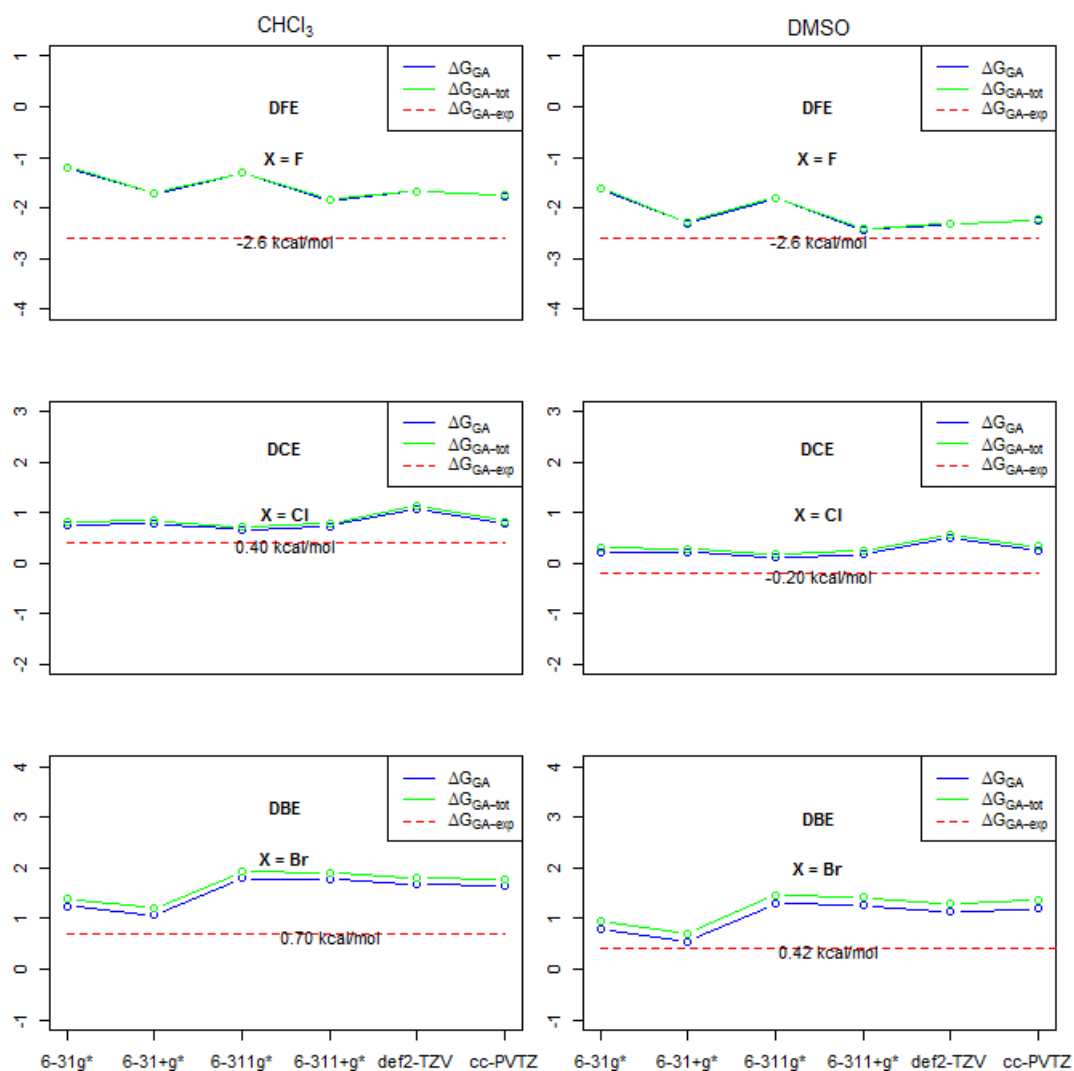


Figura 16: Valores de ΔG_{GA-tot} e ΔG_{GA} ($kcal \cdot mol^{-1}$) para DFE, DCE e DBE no cálculo B3LYP/SMD.

5.5 Mudança B3LYP \rightarrow M05-2X

De modo geral, o método SMD/M05-2X foi mais satisfatório do que o SMD/B3LYP no cálculo de ΔG_{GA-tot} para os DHEs mais pesados. Como se pode ver na figura 17, a estimacão de ΔG_{GA-tot} fica cada vez melhor no cáculo SMD/M05-2X aumentando o peso do halogênio ($DFE \rightarrow DCE \rightarrow DBE$). A tendência  justificada pelo fato de que o modelo SMD foi parametrizado com tais métodos: M05-2X/6-31g*, M05-2X/6-31+g*, M05-2X/ccPVTZ, B3LYP/6-31g* e HF/6-31g*, sendo o funcional M05-2X predominante na parametrizao. Esta peculiaridade vai ao encontro destes resultados na mudança do funcional.

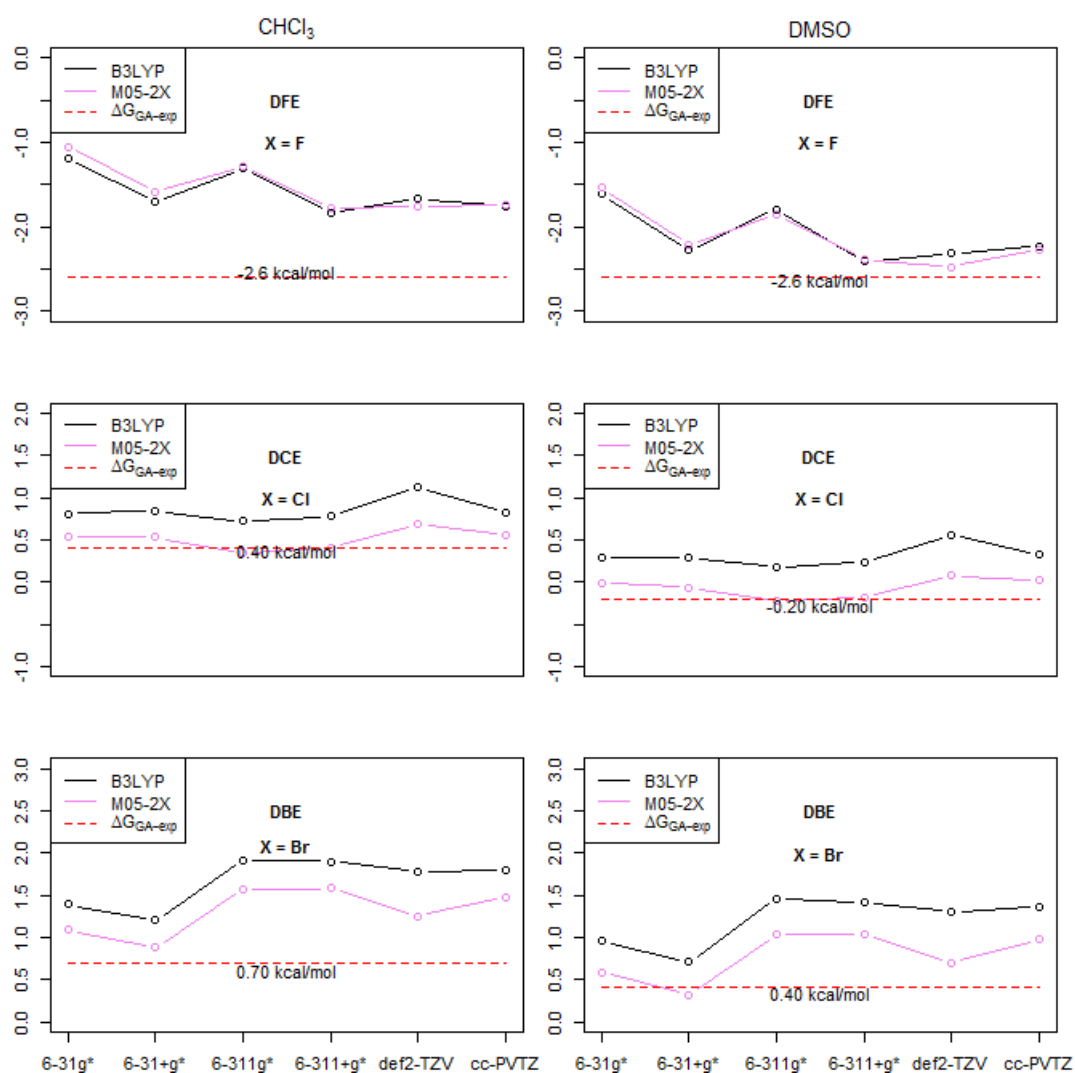


Figura 17: ΔG_{GA-tot} ($kcal \cdot mol^{-1}$) nos cálculos SMD nos funcionais B3LYP e M05-2X. Solventes $CHCl_3$ e DMSO. Os gráficos para o iodo seguem a mesma tendência

5.6 Comparação SMD/PCM

Como já foi mencionado, o protocolo CPCM foi melhor que o protocolo IEFPCM no balanço geral no cálculo da energia de solvatação. Cabe destacar que o protocolo SMD teve resultados mais similares ao IEFPCM do que o CPCM (tabela 7).

Tabela 7: Valores de ΔG_{GA-tot} ($kcal \cdot mol^{-1}$) nos cálculos SMD, IEFPCM/Bondi e CPCM/Pauling/ no funcional M05-2X para o DFE. A tendência é a mesma para o funcional B3LYP e os outros modelos de cavidade

| Bases | SMD | | IEFPCM | | CPCM | |
|----------|---------------------|-------|---------------------|------|---------------------|-------|
| | ΔG_{GA-tot} | Erro | ΔG_{GA-tot} | Erro | ΔG_{GA-tot} | Erro |
| 6-31g* | 0,54 | 0,14 | 0,57 | 0,27 | 0,31 | -0,09 |
| 6-31+g* | 0,53 | 0,13 | 0,58 | 0,18 | 0,31 | -0,09 |
| 6-311g* | 0,34 | -0,06 | 0,41 | 0,01 | 0,16 | -0,24 |
| 6-311+g* | 0,41 | 0,01 | 0,46 | 0,06 | 0,20 | -0,20 |
| cc-PVTZ | 0,56 | 0,16 | 0,60 | 0,20 | 0,34 | -0,06 |
| DEF2-TZV | 0,69 | 0,29 | 0,73 | 0,33 | 0,48 | 0,08 |

E aumentando a base, os erros SMD se tornam cada vez mais próximos dos erros IEFPCM/Bondi em relação aos do CPCM/Pauling. Esta comportamento é justificado pelo fato de que o modelo SMD é parametrizado com o algoritmo IEFPCM e os raios de Bondi (29).

5.6.1 Superfície SAS gerada

Como já mencionado neste trabalho, alguns modelos de raio foram aplicados para a construção da cavidade, região esta onde se inclui o soluto. O programa Gaussian não oferece uma interface gráfica que possibilite a visualização da superfície SAS. Externamente, utilizando o programa Gabedit, visualizamos a superfície SAS do DFE de um dos nossos cálculos (figura 18).

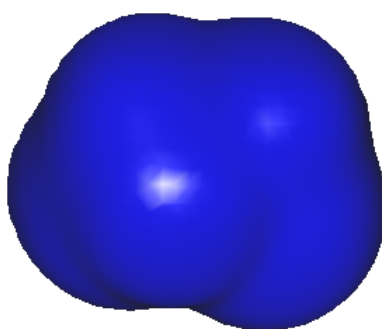


Figura 18: Superfície SAS do DFE.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES - 2ª PARTE

6.1 Aquacomplexos de íons Ln^{3+} - cálculos *Spartan*

As frequências obtidas para geometria BTP/AM1 não foram satisfatórias. Muitas frequências imaginárias e valores elevados para os modos rotacionais. Como no método AM1, os melhores resultados PM3 foram nas geometrias SAP e TTP. Para $Ln=Pr, Nd, Pm, Tb, Dy$ e Ho , a convergência se deu para ambas as geometrias SAP e TTP, no método AM1. Quanto aos problemas de convergência, acreditamos que podemos contorná-los através da palavra-chave IRC=1*. Esta palavra-chave distorce a geometria de modo que ela se distancie do máximo (remoção de frequências imaginárias) (figura 19). Vale salientar que se a estrutura apresenta mais de uma frequência imaginária,

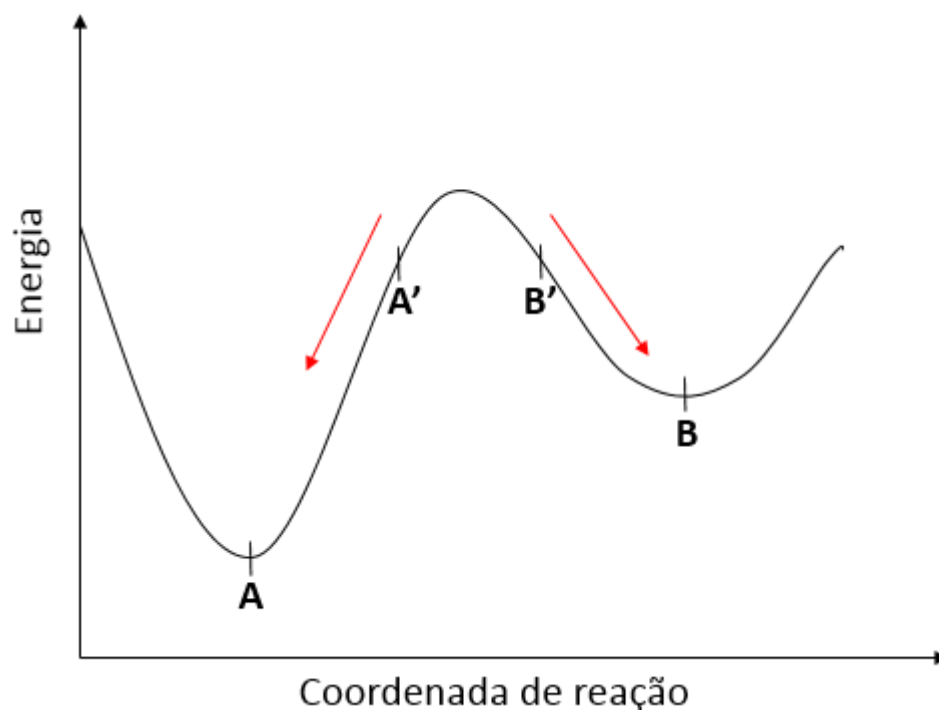


Figura 19: As setas em vermelho indicam a distorção de geometria da estrutura para remover a frequência imaginária. Após isso, as geometrias A' e B' são otimizadas, chegando-se às estruturas A e B, que não devem apresentar frequências imaginárias.

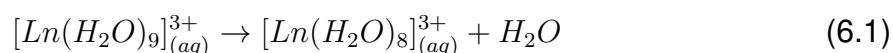
a palavra-chave IRC=1* remove de primeira a frequência mais negativa mostrada no *output*. Como resultado, temos as geometrias A' e B'. Devemos então fazer uma nova otimização, de modo a obter as geometrias otimizadas A e B, isentas de frequências imaginárias. A escolha entre A e B é feita a partir dos calores de formação de cada uma, cujo o menor valor corresponde à estrutura de mínimo. Ainda estamos em fase testes, por isso esses resultados ainda não estão encorpados neste trabalho.

Ao visualizar a estrutura BTP, conjecturamos que a disposição das águas WC está aquém de uma disposição de mínimo. Portanto, como alternativa ao procedimento anterior (palavra-chave IRC), poderemos utilizar um *software* gráfico para ajustar a configuração geométrica das águas AE na estrutura BTP, de modo a acelerar o processo de otimização, sem alterar a configuração das águas AP.

Após os cálculos das estruturas isoladas, comparamos as estabilizações em solução das estruturas SAP e TTP. O efeito solvente é calculado através do modelo COSMO.

6.1.1 Termoquímica de aquacomplexos de Ln^{3+}

No que se diz respeito aos aquacomplexos, objetivamos avaliar a termodinâmica da seguinte reação:



Pelo que está disponível no *output* do MOPAC, vimos que a energia livre de formação não é calculada. Mas como o ΔH_f é exibido, podemos usar a seguinte relação:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (6.2)$$

Mas vale salientar que o ΔS_f também não é calculado no MOPAC. Tivemos que extrair da literatura as entropias dos átomos, a 298 K (31). Seguidamente, fizemos o uso da seguinte equação:

$$\Delta S_f = S_{comp} - \sum S_{atom} \quad (6.3)$$

onde S_{comp} equivale ao valor exibido no MOPAC, e S_{atom} à entropia de cada átomo; ΔS_f é a entropia de formação. Vale salientar que o programa MOPAC faz o cálculo termodinâmico de entropia para uma faixa de temperaturas. Aqui neste trabalho, coletamos somente entropias para $T=298$ K. Antes de fazer uso das equações, tomamos os dados de entropias dos elementos lantanídeos (tabela 8) (31).

Tabela 8: Entropias padrão a 298 K para todos os lantanídeos da série

| Ln | S°_{298K} ($Jmol^{-1}K^{-1}$) |
|----|---|
| La | 56.9 |
| Ce | 72.0 |
| Pr | 73.2 |
| Nd | 71.5 |
| Pm | 71.6 |
| Sm | 69.6 |
| Eu | 77.8 |
| Gd | 68.1 |
| Tb | 73.2 |
| Dy | 75.6 |
| Ho | 75.3 |
| Er | 73.2 |
| Tm | 74.0 |
| Yb | 59.9 |
| Lu | 51.0 |

As entropias de H e O são respectivamente 115 e 161 $JK^{-1}mol^{-1}$. Dados retirados da referência (31).

A tentativa de convergência nos métodos AM1 e PM3 para a geometria BTP não sucedeu bem. Então, frisamos que nos resultados em solução aquosa só comparamos as geometrias SAP e TTP. As tabelas 9 e 10 exibem dados e resultados termodinâmicos dos cálculos SAP/AM1 e TTP/AM1.

Tabela 9: Dados termodinâmicos obtidos no MOPAC para a geometria SAP/AM1.

| Ln | S°_{298K} ($Jmol^{-1}K^{-1}$) | S_{comp} | ΔH_f ($kcal \cdot mol^{-1}$) | ΔG_f ($kcal \cdot mol^{-1}$) |
|----|---|------------|--|--|
| Pr | 73,2 | 79,5419 | -909,9392 | -705,6413 |
| Nd | 71,5 | 72,1644 | -911,8915 | -705,5162 |
| Pm | 71,6 | 59,9777 | -880,4863 | -670,4723 |
| Sm | 69,6 | 75,9624 | -897,4206 | -692,3125 |
| Eu | 77,8 | 64,8622 | -745,9309 | -536,9308 |
| Gd | 68,1 | 79,6219 | -923,1409 | -719,2301 |
| Tb | 73,2 | 54,5825 | -795,9126 | -584,1769 |
| Dy | 75,6 | 22,9153 | -812,3929 | -591,0494 |
| Ho | 75,3 | 70,2863 | -853,0511 | -645,8455 |
| Er | 73,2 | 77,0936 | -864,2683 | -659,2409 |
| Tm | 74,0 | 30,3907 | -816,2611 | -597,2592 |
| Yb | 59,9 | 81,3264 | -818,1066 | -615,2878 |
| Lu | 51,0 | 77,4597 | -754,5583 | -551,2211 |

Tabela 10: Dados termodinâmicos obtidos no MOPAC para a geometria TTP/AM1.

| <i>Ln</i> | S_{298K}° ($Jmol^{-1}K^{-1}$) | S_{comp} | ΔH_f ($kcal \cdot mol^{-1}$) | ΔG_f ($kcal \cdot mol^{-1}$) |
|-----------|---|------------|--|--|
| La | 56,9 | 88,5249 | -719,2311 | -490,9227 |
| Ce | 72,0 | 87,5848 | -904,7369 | -675,0728 |
| Pr | 73,2 | 82,8702 | -1000,675 | -769,5207 |
| Nd | 71,5 | 95,3085 | -1003,048 | -775,7216 |
| Pm | 71,6 | 77,0446 | -966,9557 | -734,1792 |
| Tb | 73,2 | 66,1502 | -878,3251 | -642,1881 |
| Dy | 75,6 | 74,3942 | -896,1526 | -662,3013 |
| Ho | 75,3 | 70,4891 | -937,5019 | -702,5083 |
| Tm | 74,0 | 81,0239 | -907,6459 | -675,8842 |
| Yb | 59,9 | 69,4295 | -904,2429 | -670,0303 |
| Lu | 51,0 | 75,9875 | -835,9416 | -604,3172 |

Os valores DE (diferença de estabilização) apresentados na tabela 11 indicam que a geometria TTP se mostrou a mais estável para todos os elementos do conjunto correspondente ($Ln = Pr, Nd, Pm, Tb, Dy, Ho$) no cálculo AM1. Isto não vai ao encontro dos dados experimentais (24), onde encontramos que a contração lantanídica implica a variação do número de coordenação nos aquacomplexos ($8 \rightarrow 9$).

Tabela 11: Diferença entre as energias livres SAP e TTP no cálculo AM1. DE significa diferença de estabilização.

| <i>Ln</i> | DE ($kcal \cdot mol^{-1}$) |
|-----------|--------------------------------|
| Pr | 21,5 |
| Nd | 27,8 |
| Pm | 21,3 |
| Tb | 15,6 |
| Dy | 28,5 |
| Ho | 14,3 |

No método PM3, a convergência para geometria BTP também não foi bem sucedida, com a diferença de que um número maior de lantanídeos convergiu para ambas as geometrias. O método deu como resposta uma tendência interessante e mais fiel aos dados experimentais.

Para fins de comparação, separamos aqui a série lantanídica em duas séries, sendo a primeira correspondente aos lantanídeos mais leves; já a segunda correspondendo aos mais pesados. Vale ressaltar que, no cálculo PM3 (idem AM1), alguns lantanídeos não tiveram suas geometrias de aquacomplexos convergidas em ambas as estruturas SAP e TTP, sendo impossibilitada o cálculo de DE deles. Porém, temos um bom número de aquacomplexos convergidos, tanto para os lantanídeos mais leves como para os mais pesados.

A partir da tabela 12, tomando o conjunto (Ln = La, Ce, Pr, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), observamos que dentro da série {La-Gd} quatro aquacomplexos de um total de seis apresentaram valores negativos na grandeza DE, com exceção do La e Ce, indicando que a forma TTP é predominantemente a mais estável para os lantanídeos mais leves. Dentro do mesmo conjunto, mas agora na série {Tb-Yb}, somente para Er o valor DE foi positivo, evidenciando a forma SAP como sendo predominantemente a mais estável nesta série. Esta tendência vai ao encontro dos resultados experimentais (24).

Tabela 12: Diferença entre as energias livres SAP e TTP no cálculo PM3. DE significa diferença de estabilização.

| <i>Ln</i> | <i>DE</i> (<i>kcal</i> · <i>mol</i> ⁻¹) |
|-----------|--|
| La | -13,5 |
| Ce | -10,9 |
| Pr | 7,6 |
| Pm | 1,5 |
| Sm | 0,4 |
| Gd | 2,2 |
| Tb | -10,5 |
| Dy | -14,5 |
| Ho | -6,1 |
| Er | 16,0 |
| Tm | -15,4 |
| Yb | -11,1 |

6.2 Estruturas moleculares obtidas pelo método DFT

Os cálculos das estruturas moleculares dos aquacomplexos de Ln^{3+} , utilizando o método DFT, foram realizados no programa Gaussian.

6.2.1 Otimização de geometria

Os cálculos *ab initio* destas estruturas e suas devidas análises foram feitas nas versões 2003 e 2009 do programa Gaussian. Este trabalho tem como precedente os cálculos já rodados no G03. Como a versão 2009 é a mais recente, com algoritmos modificados, pelo menos levemente, apesar de utilizarmos o mesmo nível de cálculo, resolvemos contribuir com cálculos de aquacomplexos de lantanídeos no G09. A intenção foi avaliar diferença entre as versões na otimização dos complexos BTP, SAP e TTP. A nossa análise comparativa consistiu em avaliar se havia ou não diferença significativa nas distâncias de ligação.

6.2.2 Aquacomplexos com NC=8

Os cálculos *ab initio* ainda estão em desenvolvimento, porém iremos mostrar as estruturas testadas e os respectivos resultados no que se diz respeito à otimização de geometria para alguns lantanídeos.

A figura 20 ilustra um tipo de configuração SAP na qual as águas são paralelas umas às outras. Para o cério, esta geometria não convergiu.

Porém, embora tenhamos testar esta geometria para os outros lantanídeos, pode-se conjecturar que as águas devem sofrer rotação para minimizar a repulsão intramolecular. Para $Ln=La$, conseguimos otimizar a geometria SAP (figura 21) com as águas não paralelas e rotacionadas em relação à estrutura da figura 20. Esta geometria foi também obtida no na versão G03 do programa Gaussian, com diferenças desprezíveis nas distâncias de ligação entre as versões. A partir dessa geometria SAP, conseguimos otimizar as estruturas para outros lantanídeos.

Os testes realizados para alguns lantanídeos ($Ln = La, Pr, Pm, Sm, Tb$) indicam que a estrutura BTP, quando otimizada, resultava simplesmente na estrutura SAP distorcida (figura 22).

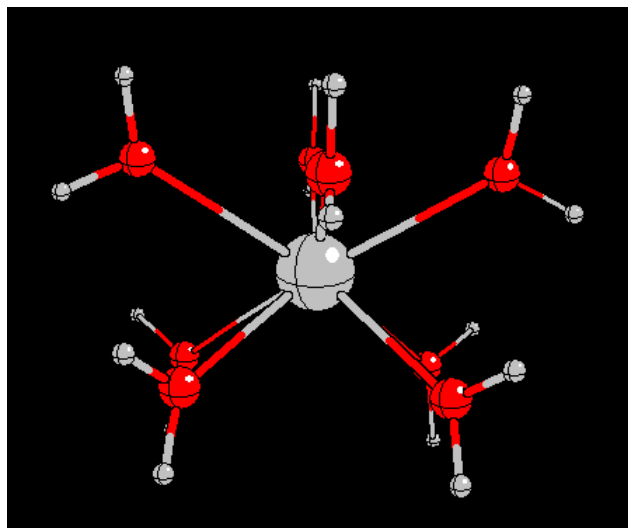


Figura 20: geometria SAP com águas paralelas entre si

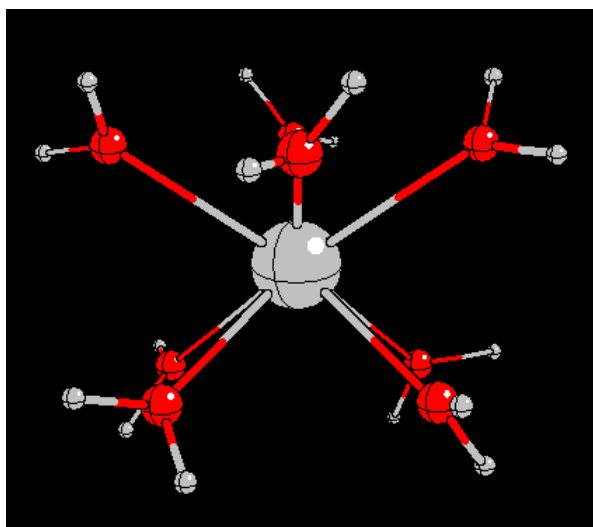


Figura 21: geometria SAP com águas não paralelas entre si

6.2.3 Aquacomplexos com $NC=9$

A estrutura de partida para otimização de geometria do aquacomplexo com $NC=9$ está ilustrada na figura 23. Tentamos a partir dessa estrutura os aquacomplexos dos seguintes lantanídeos: La, Ce, Nd, Pm, Pr, Sm e Tb. O aquacomplexo de cério deu problema de otimização. O *output* nos leva a pensar que alterando os orbitais de partida (*guess*), conseguiremos otimizar o complexo de cério a partir da geometria ilustrada na figura 23. Em suma, os cálculos ainda estão em desenvolvimento

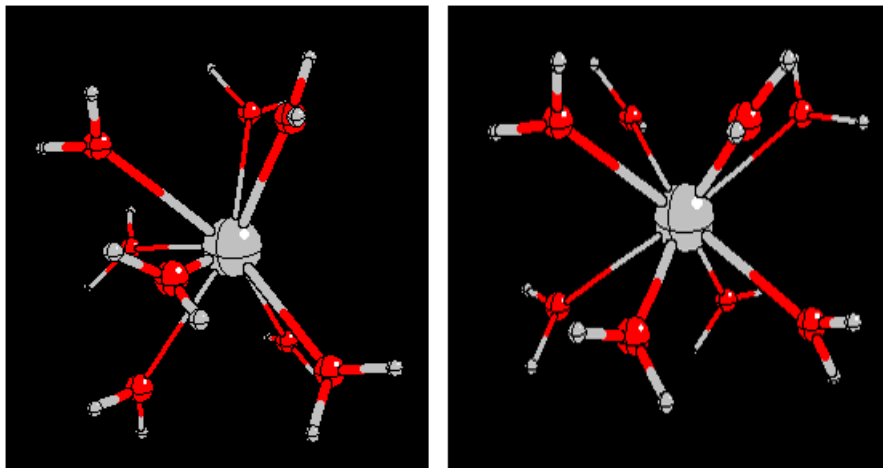


Figura 22: estruturas BTP e SAP (distorcida) à esquerda e direita respectivamente. A estrutura SAP foi obtida através da otimização da forma BTP

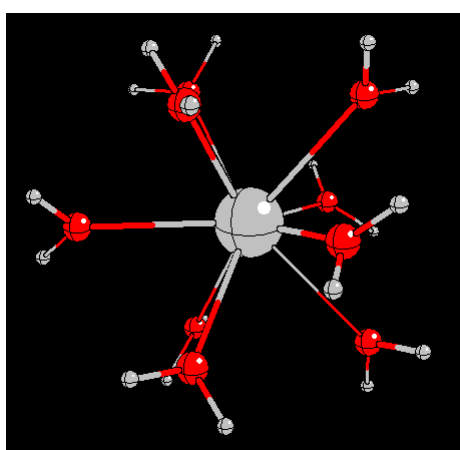


Figura 23: Geometria TTP

7 CONCLUSÕES

7.1 Sistemas DHE: sugestão de protocolos para o PCM:

Neste sentido, a tendência para melhoria do resultado é sistematicamente aumentando a base quanto mais leve for o halogênio e diminuindo a mesma com o aumento do halogênio. A mesma tendência foi obtida com os solventes apolares ciclohexano e CCl_4 ;

A diferença $[\Delta G_{GA} - \Delta G_{GA}]$ é constante para qualquer DHE. Ou seja, o desvio devido à contabilização do termo não eletrostático não depende da base nem do método.

7.2 Aquacomplexos de Ln^{3+}

7.2.1 Modelo Sparkle

A convergência das geometrias BTP não foi bem sucedida tanto para o método AM1 quanto para o PM3 no MOPAC;

Os cálculos AM1 não previram bem a influência da contração lantanídica na previsão da estabilidade relativa das geometrias SAP e TTP;

Os resultados para a geometria TTP mostraram uma maior estabilidade em solução do que para a estrutura SAP, nos dois métodos, AM1 e PM3;

O modelo Sparkle se mostrou satisfatório para a obtenção de geometrias dos aquacomplexos em solução aquosa e que tal método associado ao uso do método COSMO de solvatação foi adequado para os cálculos termoquímicos do equilíbrio entre as espécies 8 e 9-coordenadas dos complexos.

7.2.2 Cálculos DFT

As estruturas BTP quando otimizadas, resultam na estrutura SAP distorcida. Este resultado indica que a geometria SAP é mais estável em relação à BTP;

Convergir estruturas de lantanídeos pode levar a vários problemas de convergências, mesmo utilizando pseudopotenciais implícitos;

As estruturas TTP têm sua geometria "ótima" com as águas não paralelas entre si, tampouco perpendiculares. São levemente rotacionadas em direções opostas.

8 PERSPECTIVAS

8.1 Efeito *gauche*

Concluir os cálculos PCM no Programa Gaussian, principalmente quanto ao funcional M05-2X e o diiodoetano;

Expandir nossos cálculos para outros sistemas orgânicos maiores, na estabilidade relativa *gauche/anti*.

8.2 Termoquímica de aquacomplexos de Ln^{3+}

Concluir cálculos dos aquacomplexos no G09 com PCM;

Concluir cálculos dos aquacomplexos no G09 com ECP com 4f implícitos em solvente e comparar com os resultados 4f explícitos, para averiguar o papel dos orbitais 4f na termoquímica;

Concluir os cálculos EFP no Programa Gamess, para a previsão da termoquímica dos aquacomplexos de lantanídeos em água.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SIMONSON, T. Macromolecular electrostatics: Continuum models and their growing pains. **Current Opinion in Structural Biology**, v. 11, n. 2, p. 243–252, 2001.
2. GORDON, M. S. et al. Chapter 10 The Effective Fragment Potential: A General Method for Predicting Intermolecular Interactions. **Annual Reports in Computational Chemistry**, v. 3, n. 07, p. 177–193, 2007.
3. CUNDARI, T. R.; STEVENS, W. J. Effective core potential methods for the lanthanides. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5555–5565, 1993.
4. FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 9, p. 3299–3310, 2005.
5. CIUPKA, J. et al. Computational study of lanthanide(III) hydration. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 12, n. 40, p. 13215–13223, 2010.
6. TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum mechanical continuum solvation models. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 8, p. 2999–3093, 2005.
7. FRISCH, M. J.; TRUCKS, G.W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBER, D. J. Gaussian 09. **Gaussian, Inc. Wallingford CT**, p. 2–3, 2009.
8. CHEMISTRY, I. U. OF P. AND A. Nomenclature of Inorganic Chemistry: **IUPAC Recommendations 2005**. [s.l: s.n.].
9. AYLETT, B. J. Chemistry of the elements Polyhedron, 1985.
10. CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, F. Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more). **Elements**, v. 8, n. 5, p. 333–340, 2012.
11. D'ANGELO, P.; SPEZIA, R. Hydration of Lanthanoids(III) and Actinoids(III): an Experimental/Theoretical Saga. **Chem. Eur. J.**, v. 18, p. 11162-11178, 2012.
12. KLAMT, A. The COSMO and COSMO-RS solvation models. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, 2011.

13. GOODMAN, L.; GU, H.; POPHRISTIC, V. Gauche effect in 1,2-difluoroethane. Hyperconjugation, bent bonds, steric repulsion. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 6, p. 1223–1229, 2005.
14. SREERUTTUN, R. K.; RAMASAMI, P. Conformational behaviour of 1,2-dichloroethane and 1,2-dibromoethane: ¹H-NMR, IR, refractive index and theoretical studies. **Physics and Chemistry of Liquids**, v. 44, n. 3, p. 315–328, 2006.
15. FREITAS, M. P.; RITTNER, R. Is there a general rule for the gauche effect in the conformational isomerism of 1,2-disubstituted ethanes? **The journal of physical chemistry. A**, v. 111, n. 30, p. 7233–6, 2007.
16. BRUNCK, T. K.; WEINHOLD, F. Quantum-mechanical studies on the origin of barriers to internal rotation about single bonds. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 101, n. 7, p. 1700-1709. 1979.
17. KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133
18. BECKE, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1372, 1993.
19. PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981.
20. TONDO, D. W.; AND JOSEFREDO R. PLIEGO, J. Modeling Protic to Dipolar Aprotic Solvent Rate Acceleration and Leaving Group Effects in SN2 Reactions: A Theoretical Study of the Reaction of Acetate Ion with Ethyl Halides in Aqueous and Dimethyl Sulfoxide Solutions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 3, p. 507–511, 2005.
21. BORN, M. Volumen und Hydratationswärme der Ionen. **Zeitschrift für Physik**, vol. 1, p. 45–48, 1920.
22. ONSAGER, J. Electric Moments of Molecules in Liquids. **Amer. Chem. Soc.**, v. 58, p. 1486-1493, 1936.
23. KIRKWOOD, J. G. Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special application to zwitterions. **Journal of Chemical Physics**, v. 2, n. 7, p. 351–361, 1934.

24. DAY, P. N. An effective fragment method for modeling solvent effects in quantum. **J. Chem. Phys.**, v. 105, p. 1968-1986, 1996.
25. HELM, L.; MERBACH, A. E. Inorganic and Bioinorganic Solvent Exchange Mechanisms. *Chem. Rev.* v. 105, p. 1923-1959, 2005.
26. BARONE, V.; COSSI, M.; TOMASSI, J. A new definition of cavities for the computation of solvation free energies. **J. Chem. Phys.**, v. 107, p. 3210, 1997.
27. BONDI, A. van der Waals Volumes and Radii. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, n. 3, p. 441–451, 1964. 28. PAULING, L. The nature of the chemical bond—1992. **Journal of Chemical Education**, v. 69, n. 7, p. 519, 1992.
29. CLARK, A. E. Density Functional and Basis Set Dependence of Hydrated Ln(III) Properties. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 5, p. 708–718, 2008.
30. RABBE, C.; MIKHALKO, V.; DOGNON, J. P. Ab initio calculations with effective core potentials on trivalent lanthanide-terpyridine complexes. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 104, n. 3-4, p. 280–283, 2000.
31. LIDE, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004. **Handbook of Chemistry and Physics**, v. 53, p. 2616, 2003.