

## Estruturas Eletrônicas das Espécies Heterobimetálicas LaGa e LaZn

Maicon P. Lourenço<sup>1\*</sup> (PG) e Amary Cesar<sup>1</sup> (PQ). \* [maicon@ufmg.br](mailto:maicon@ufmg.br)

(1) Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFMG – Av. Presidente Antônio Carlos, 6627 – Belo Horizonte – MG, CEP 31270-901.

Palavras Chave: Compostos heterobimetálicos, pseudo-potencial, cálculos MCSCF.

### Introdução

Considerando a capacidade de formação de derivados organometálicos contendo um núcleo heterobimetálico Ln-Ga, Ln=Eu,Yb,Nb<sup>1</sup>, estudos *ab-initio* multiconfiguracional foram realizados para a elucidação das configurações eletrônicas das espécies isoladas LaZn e LaGa. Esses centros metálicos podem eventualmente atuar como bons agentes catalíticos em reações de ativação de ligação C-H de alcanos, melhores que aquelas apresentadas pelos elementos lantanídeos individuais<sup>2</sup>. Foram estudados os estados fundamentais e os primeiros estados excitados das moléculas neutras e iônicas para diferentes multiplicidades de spin. Os cálculos foram realizados utilizando o programa Dalton<sup>4</sup>. No espaço de correlação eletrônica foram incluídos os orbitais moleculares formados entre os orbitais atômicos (La(6s,5d) e (TM(4s,4p), TM=Zn, Ga. Os elétrons internos dos átomos La, Zn e Ga foram representados por pseudo-potenciais<sup>4</sup> e bases de funções atômicas do tipo ECPXMBW (X=46(La), 10(Zn,Ga))<sup>4</sup> foram utilizadas no tratamento dos elétrons explicitamente incluídos nos cálculos (31 e 32, respectivamente para LaZn e LaGa).

### Resultados e Discussão

Os resultados obtidos estão sumarizados nas curvas de energia potencial mostradas nas Figuras 1 e 2. Os estados eletrônicos fundamentais encontrados são para as espécies paramagnéticas LaZn( $X^4\Delta$ ) e LaGa( $X^5\Sigma$ ). Enquanto que os primeiros estados eletrônicos de menor energia do LaZn são francamente dissociativos, o estado fundamental LaGa( $X^5\Sigma$ ) é ligado, mostrando uma distância interatômica de equilíbrio e energia de dissociação ( $D_0$ ) de 3.05 Å e 1,02 eV, respectivamente. LaZn desenvolve o seu primeiro estado eletrônico molecular ligado de simetria  $^4\Sigma$ , apenas 0,48 eV acima do estado fundamental, para uma distância de equilíbrio de 2,95 Å e  $D_0=0,45$  eV. O primeiro potencial de ionização da molécula LaZn é de 4.1 eV, para a distância interatômica de 3.0 Å, enquanto para LaGa esse valor é ligeiramente maior, 4.5 eV. Os primeiros estados catiônicos LaZn<sup>+</sup> e LaGa<sup>+</sup> são estados ligados, círculo preenchidos nas Figuras 1 e 2, com  $D_0=0.4$  eV e 0.9 eV, respectivamente.

Estados Eletrônicos do LaZn

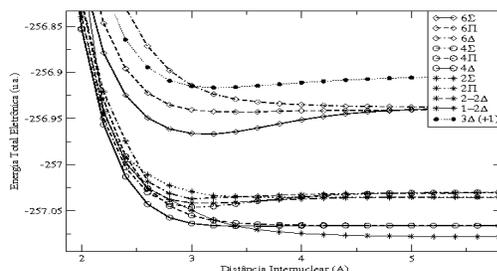


Figura 1. Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos  $X^4\Delta$ ,  $^4\Pi$ ,  $a^2\Delta$ ,  $^4\Sigma$ ,  $^6\Pi$ ,  $b^2\Delta$ ,  $^2\Pi$ ,  $^6\Sigma$ ,  $^6\Pi$ ,  $x^3\Delta(\text{ion}+1)$  (ordem crescente de energia em 3,0 Å) para o LaZn.

Estados Eletrônicos do LaGa

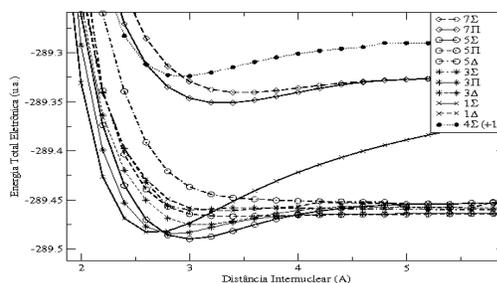


Figura 2. Curvas de energia potencial para os estados eletrônicos  $X^5\Sigma$ ,  $^3\Pi$ ,  $^3\Delta$ ,  $^1\Sigma$ ,  $^5\Pi$ ,  $^1\Delta$ ,  $^3\Delta$ ,  $^5\Pi$ ,  $^7\Pi$ ,  $^7\Sigma$ ,  $x^4S(\text{ion}+1)$  (ordem crescente de energia em 3,0 Å) para o LaGa.

### Conclusões

O grande número de elétrons desemparelhados e o potencial de ionização relativamente pequeno dessas espécies heterobimetálicas são propriedades físicas adequadas para se facilitar as suas estabilidades pela interação com ligantes orgânicos retiradores de elétrons. Essas características mostram-se promissoras, também, na capacidade catalítica redutora dessas unidades bimetálicas.

### Agradecimentos

Financiamento parcial da CNPq com uma bolsa PG.

<sup>1</sup> Wiecko, M. e Roesky, P. W., *Organometallics*, **2007**, 26, 4846. Arnold, P. L.; Liddle S. T.; McMaster J.; Jones C. e Mill D. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5360.

<sup>2</sup> Almeida, K. J., Cesar, A.; *Organometallics*, **2006**, 25, 3407.

<sup>3</sup> Helgaker, T., *et al.* <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton/html>

<sup>4</sup> Doug, M., <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials>.