



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CAMILA MARIA BENEVIDES MACHADO

**Sistemas C_nH_n como Unidades Fundamentais de um Lego Molecular para o
Crescimento de Estruturas e Uma Regra para a Proposição de Posições
Preferenciais de Ligantes em Complexos de íons Lantanídeos**

Recife
2022

CAMILA MARIA BENEVIDES MACHADO

Sistemas C_nH_n como Unidades Fundamentais de um Lego Molecular para o Crescimento de Estruturas e Uma Regra para a Proposição de Posições Preferenciais de Ligantes em Complexos de íons Lantanídeos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de doutora em Química. Área de concentração: Química Teórica

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas

Coorientadora: Profa. Dra. Nathália Bezerra de Lima

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

M149s Machado, Camila Maria Benevides

Sistemas C_nH_n como unidades fundamentais de um lego molecular para o crescimento de estruturas e uma regra para a proposição de posições preferenciais de ligantes em complexos de íons lantanídeos / Camila Maria Benevides Machado. – 2022.

191 f.: il., fig., tab.

Orientador: Alfredo Mayall Simas.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2022.

Inclui referências e apêndices.

1. Química teórica. 2. Hidrocarbonetos. 3. Lantanídeos. 4. Configuração estrutural. I. Simas, Alfredo Mayall (orientador). II. Título.

541.2

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2023 - 13

CAMILA MARIA BENEVIDES MACHADO

Sistemas C_nH_n como Unidades Fundamentais de um Lego Molecular para o Crescimento de Estruturas e Uma Regra para a Proposição de Posições Preferenciais de Ligantes em Complexos de íons Lantanídeos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental - UFPE, como requisito parcial para a obtenção do diploma de Doutora em Química.

Aprovada em 14/01/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Alfredo Mayall Simas (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Profa. Daniela Maria do Amaral Ferraz Navarro

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof. Severino Alves Júnior

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof. Gustavo de Miranda Seabra

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Prof. Ricardo Oliveira Freire

Universidade Federal de Sergipe

Prof. José Diogo Lisboa Dutra

Universidade Federal de Sergipe

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma doaram um pouco de si para que a conclusão deste trabalho se tornasse possível:

Ao professor Alfredo Simas pela paciência na orientação e incentivo que tornaram possível a conclusão desta tese.

À professora Nathalia Lima pelas várias ideias que enriqueceram esta tese e por ter me apresentado originalmente ao grupo de Arquitetura Molecular do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

A secretária da pós-graduação Patrícia por sua boa vontade e gentileza em seu atendimento.

À FACEPE, Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco pelo apoio ao projeto através do programa PRONEX.

Ao CNPq pela bolsa e pelo apoio concedido que permitiu a compra dos computadores e outros equipamentos utilizados neste projeto.

RESUMO

Demonstramos as possibilidades de formação de poliedros de hidrocarbonetos C_nH_n com faces quadradas e hexagonais a partir de considerações utilizando o teorema de Euler e topologia aplicada à combinatória poliedral. Em seguida, a partir do trabalho matemático do professor Sóstenes Lins, geramos as estruturas fundamentais destes poliedros utilizando o programa Blink. Esse programa consegue gerar todas as topologias possíveis até um determinado número de vértices. Neste trabalho, esse número de vértices variou de 8 a 28, onde cada vértice representou um átomo de carbono ligado a um único átomo de hidrogênio. Assim, conseguimos 18 estruturas de hidrocarbonetos C_nH_n , dos quais a menor pepita (pepita₈) é formada por apenas faces quadradas e é conhecida na literatura como o cubano. Já as maiores pepitas que estudamos são formadas por seis faces quadradas e dez faces hexagonais. Dentre essas pepitas, 13 são inéditas das quais 3 são quirais. Também analisamos as possibilidades de fusionamento entre duas pepitas iguais, seja pelas faces quadradas ou pelas faces hexagonais. Assim, os fusionamentos de duas pepitas₈ e duas pepitas₁₂ (pela face hexagonal), entre si, provavelmente não é possível devido às altas energias de reações dos dois produtos. Por outro lado, considerando os fusionamentos pelas faces hexagonais, a energia de reação de menor valor, inclusive entre todos os tipos de fusionamento das pepitas, foi o de duas pepitas_{24a}, com o valor de -185 kJ. Da mesma forma, a possibilidade de preenchimento completo do espaço a partir do voxel formado pela pepita₈, o cubano, revelou-se energeticamente difícil, uma vez que a entalpia de reação para o fusionamento de apenas duas dessas pepitas já é alta. Além disto, com a formação do sólido, os carbonos deixariam de ter coordenação 4 e passariam a ter uma coordenação 6. Por outro lado, fusionamentos do outro voxel, a pepita_{24a}, preencheu todo o espaço, mantendo o número de ligações em cada átomo de carbono igual a 4. Também exploramos a possibilidade de que as pepitas possam crescer em uma, duas ou três dimensões, formando sólidos amorfos, regulares, porosos, etc. Em um segundo estudo, a partir de observações de centenas de estruturas cristalográficas de complexos de lantanídeos, propusemos uma regra simples para a predição das posições preferenciais de ligantes na estrutura de complexos, extensiva a vários

números de coordenação. A regra é: quando existem dois ligantes volumosos em um complexo de íon lantanídeo, estes ficarão na posição mais não-adjacente possível, a menos que interações atrativas entre anéis aromáticos estabilizem o sistema de forma mais expressiva. Assim, para comprová-la, consideramos um universo de 1497 estruturas cristalográficas que abrangeram complexos de todos os íons lantanídeos, à exceção do promécio que não é encontrado na natureza. Os resultados revelaram que dentre as 1497 estruturas cristalográficas encontradas para os complexos dos 14 diferentes íons lantanídeos, 1417 estão de acordo com a regra. Assim, a regra é obedecida em 95% dos casos, demonstrando sua generalidade para todos os lantanídeos. Além do mais, por ser simples, possui alta probabilidade de uso prático.

Palavras-chave: hidrocarbonetos; lantanídeos; configuração estrutural.

ABSTRACT

We demonstrate the possibilities of formation of polyhedral hydrocarbons of general formula C_nH_n with square and hexagonal faces based upon considerations using Euler's theorem and topology applied to polyhedral combinatorics. Then, from professor Lins' mathematical work, we generated fundamental structures of these polyhedras using the Blink program. This program can generate all possible topologies until a set with a given number of vertexes. In this thesis, these vertexes' numbers varied from 8 to 28, with each vertex representing a single carbon atom bonded to a single hydrogen atom. Thus, we achieved 18 hydrocarbon structures C_nH_n , of which the smallest nugget₈ is formed only by square faces, known as cubane. The largest nuggets that we studied is formed by six square and ten hexagonal faces. Among these compounds, 13 are novel systems, of which 3 exhibit chirality. We also analyzed the fusion possibilities between two equal nuggets, either by square or hexagonal faces. The fusions of two nuggets₈ or two nuggets₁₂ (by the hexagonal face) are seemingly not possible due to the high energies of reaction. However, if the fusion of the nuggets occurs via their hexagonal faces, the lowest energy of reaction value was obtained from the fusion of two nuggets_{24a}, with a value of -185 kJ. The possibility of space filling from the voxel formed by nugget₈, the cubane, proved to be extremely difficult, since the energy of reaction of such two nugget₈ is very high. Moreover, with the formation of the solid, the carbons would no longer have a coordination number equal to 4; truly they would display a coordination number of 6. On the other hand, fusions of nugget_{24a} filled the space and still kept the coordination number equal to 4 for the carbon atom. We also explored the possibility of these nuggets to grow up into 1D, 2D, and 3D-scaffolds. The results indicate that nugget_{24a} ($C_{24}H_{24}$) is predicted to be capable of carrying out fusion reactions. From nugget_{24a}, we then designed 1D, 2D, and 3D-scaffolds that are predicted to be formed by energetically favorable fusion reactions. Finally, a 3D-scaffold generated from nugget_{24a} exhibited potential to be employed as a voxel with a chemical structure remarkably similar to that of MOF ZIF-8. And, such a voxel, could in principle be employed to generate any 3D sculpture with nugget_{24a} as its level of finest granularity. In a second study, from the observation of hundreds of crystal structures of lanthanide complexes, we advanced a simple rule for the prediction of the ligands preferential position in the complex. The rule is: when there

are two bulky ligands in a lanthanide ion complex, these will be in the most non-adjacent position possible, unless attractive interactions between aromatic rings stabilize the system more significantly. Thus, to prove this rule, we considered a universe of 1497 crystallographic encompassing complexes of all lanthanide ions, except promethium. The results show that for the 1497 crystallographic structures found for complexes of different 14 lanthanides ions: the geometries of 1417 follow rule. Thereby, the rule is obeyed in 95% of the cases, demonstrating the generality for all complexes of lanthanide ions.

Keywords: hydrocarbons; lanthanides; structural configurations.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Valores de energia para a forma que permitiram reações de dissociação das pepitas estudadas em compostos C_6H_6 e/ou C_4H_4 , ou em C_2H_2 . Todos os cálculos utilizaram ω B97XD/6-31G*. Os valores das energias são dados em unidades de kJ.mol^{-1} pois se referem a reações químicas envolvendo apenas um mol de reagente.....	59
Tabela 2 –	Valores de energia para os processos de isomerização entre isômeros estruturais dos tipos $C_{20}H_{20}$, $C_{24}H_{24}$, $C_{26}H_{26}$ e $C_{28}H_{28}$. Todos os valores foram calculados usando ω B97XD/6-31G*. Os valores das energias são dados em unidades de kJ.mol^{-1} pois se referem a reações químicas envolvendo apenas um mol de reagente.....	61
Tabela 3 –	Valores de frequências do primeiro modo vibracional das 18 pepitas com o DFT ω B97XD/6-31G* e alguns outros compostos para fins de comparação.....	62
Tabela 4 –	Valores de energia de reação de fusão mais estáveis de duas pepitas idênticas, seja por meio de faces quadradas, liberando C_4H_8 ou, sempre que possível, por meio de faces hexagonais planares, liberando C_6H_{12} . Todos os cálculos são por ω B97XD/6-31G*.....	65
Tabela 5 –	Formas geométricas ideais dos poliedros de coordenação que admitem classificação dos vértices em adjacentes e não-adjacentes de acordo com nossa definição.....	82
Tabela 6 –	Quantidades das estruturas cristalográficas para os complexos de cada um dos tipos de íons lantanídeos.....	94
Tabela 7 –	Quantidade de complexos analisados nesta tese, a quantidade dos que obedecem e a respectiva porcentagem.....	104
Tabela 8 –	Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de európio de números de coordenação de 4 a 12, bem como suas formas geométricas e obediência à regra.....	135
Tabela 9 –	Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de lantânio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.....	140
Tabela 10 –	Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de cério, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.....	144
Tabela 11 –	Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de praseodímio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.....	148

Tabela 12 –	Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de neodímio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.....	151
Tabela 13 –	Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de samário, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.....	155
Tabela 14 –	Tabela 14 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de gadolínio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.....	160
Tabela 15 –	Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de térbio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.....	163
Tabela 16 –	Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de disprósio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.....	168
Tabela 17 –	Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de hólmio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.....	170
Tabela 18 –	Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de érbio, bem como sua forma preferencial e obediência à regra.....	172
Tabela 19 –	Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de túlio, bem como sua forma preferencial e obediência à regra.....	174
Tabela 20 –	Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de itérbio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.....	176
Tabela 21 –	Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de lutécio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.....	182
Tabela 22 –	Propriedades termodinâmicas calculadas pelo método RM1 da entalpia de formação, contribuição da entropia à espontaneidade da reação e energia de Gibbs de formação dos complexos de íon Eu^{3+} com ligantes monodentados, os quais foram escolhidos de forma aleatória. Todos os valores foram obtidos a partir da temperatura de 298K. Os termos exp e conc correspondem aos sistemas experimentais e conceitualizados, respectivamente.....	185
Tabela 23 –	Entalpia de formação dos complexos de códigos 113428, 198682, 749362, 853043, 1220637, 1307295 e LEJTAV obtidas com o método PM6 e respectivas funções de dispersão: D3, DH+, DH2 e DH2X.....	187

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura do tetraprisma (cubano), triprisma, pentaprisma e dodecaedro e seus respectivos anos em que foram sintetizados pela primeira vez.....	23
Figura 2 –	Estrutura química do tetraedrano e de seu derivado, tetra-tert-butiltetraedrano sintetizado em 1978.....	24
Figura 3 –	Estruturas químicas do octanitrocubano (a), octametilcubano (b) e octaciclopropilcubano (c).....	25
Figura 4 –	Hidrocarbonetos com a estrutura de prismas regulares empilhados uns sobre os outros e analisados por Minyaev et al.(MINYAEV et al., 2003).....	26
Figura 5 –	Estrutura química de dois isômeros do bipentaprisma..	27
Figura 6 –	Estruturas formadas por ciclobutanos fusionados analisadas por Wang e colaboradores.(WANG; LAU, 2009).....	28
Figura 7 –	Estruturas de hidrocarbonetos C_nH_n com $n = 12, 16, 20$ e 24 analisadas por Shamov e colaboradores.(SHAMOV; SCHRECKENBACH; BUDZELAAR, 2010)	29
Figura 8 –	Estruturas de diferentes isômeros formados por uniões de dois, três hexaprismas analisadas por Wang e colaboradores.....	29
Figura 9 –	Uma das estruturas analisadas por Ohno e colaboradores (OHNO; SATOH; IWAMOTO, 2015).....	30
Figura 10 –	Cubano e hipercubano. (PICHIERRI, 2017).....	31
Figura 11 –	Radical ciclopropenil, ciclobutadieno, radical ciclopentadienil e benzeno.....	39
Figura 12 –	Geometrias otimizadas usando o DFT ω B97XD/6-31G* do ciclobutadieno (C_4H_4), benzeno (C_6H_6), e ciclodeapentaeno ($C_{10}H_{10}$)	40
Figura 13 –	(a) O cubo, um poliedro convexo e (b) exemplo de um poliedro côncavo.....	41
Figura 14 –	Configurações planas de um hexágono e seis quadrados, das quais se pode intuir que seria impossível para qualquer um deles, ou qualquer outro para esse assunto, em um poliedro de três dimensões fechado sem criar pelo menos uma segunda face hexagonal.....	44
Figura 15 –	Estrutura formada por seis quadrados e apenas um hexágono.....	45
Figura 16 –	Estrutura do hexaprisma.....	46
Figura 17 –	Estrutura da pepita ₁₄ , com seis faces quadradas e três faces hexagonais.....	46
Figura 18 –	Estruturas dos hidrocarbonetos C_nH_n das 18 pepitas...	48
Figura 19 –	Estrutura química da bishomohexaprismanedione (a) e do secohexaprismane (b).....	48

Figura 20 –	Estrutura formada a partir de fusão de moléculas de cubano, evidenciando o número de coordenação seis para o átomo de carbono central.....	50
Figura 21 –	Estrutura de hidrocarbonetos formadas por unidades de C ₈ analisada por Chen et al.(CHEN et al., 2014).....	50
Figura 22 –	Estrutura do fusão da pepita ₁₂ , evidenciando o número de coordenação cinco para o átomo de carbono central.....	51
Figura 23 –	Estrutura do fusão da pepita _{24a} (um voxel quimicamente viável), com um número de coordenação quatro para o átomo de carbono central...	52
Figura 24 –	Geometria otimizada dos pares quirais das pepitas (a) pepita _{24b} , (b) pepita _{26b} e (c) pepita _{28b} , utilizando o ωB97XD/6-31G*.....	53
Figura 25 –	Representação da reação de dissociação da pepita ₈ em (a) dois compostos de ciclobutadieno (C ₈ H ₈ → 2C ₄ H ₄) e (b) quatro moléculas de etino (C ₈ H ₈ → 4C ₂ H ₂). Os valores de ΔE mostrados foram obtidos usando ωB97XD/6-31G*.....	54
Figura 26 –	Representação da reação de dissociação da pepita ₁₂ em (a) duas moléculas de benzeno, C ₁₂ H ₁₂ → 2 C ₆ H ₆ , (b) três compostos de ciclobutadienos, C ₁₂ H ₁₂ → 3 C ₄ H ₄ e (c) seis moléculas de etino, C ₁₂ H ₁₂ → 6 C ₂ H ₂ . Os valores de ΔE mostrados foram obtidos usando ωB97XD/6-31G*.....	56
Figura 27 –	Representação da reação de dissociação da pepita _{24a} em (a) quatro moléculas de benzeno, C ₂₄ H ₂₄ → 4C ₆ H ₆ , (b) seis compostos de ciclobutadieno, C ₂₄ H ₂₄ → 6C ₄ H ₄ e (c) doze moléculas de etino C ₂₄ H ₂₄ → 12C ₂ H ₂ . Os valores de ΔE mostrados foram obtidos usando ωB97XD/6-31G*.....	57
Figura 28 –	Esquerda: geometria otimizada 1D C ₄₂ H ₃₆ obtido da fusão face a face hexagonal linear da pepita 24a. À direita: a molécula de ciclohexano liberada C ₆ H ₁₂	66
Figura 29 –	Esquerda: geometria otimizada em duas dimensões C ₅₈ H ₄₆ obtida pela fusão de três moléculas de pepita _{24a} . À direita: a molécula de (1R, 6S)-biciclo [4.2.0] octano liberada (C ₈ H ₁₄).....	67
Figura 30 –	Esquerda: geometria otimizada em três dimensões C ₇₁ H ₅₂ obtido a partir do crescimento da pepita _{24a} . À direita: a molécula de (1s,1aS,4ar, 7ar) – nonaidro-1H-ciclobuta[de] naftaleno liberada, C ₁₁ H ₁₈	67
Figura 31 –	Uma visão sólida do alótropo de carbono em três dimensões formada por fusões de vários voxels (pepita _{24a}), que preenchem o espaço contendo 252 átomos de carbono.....	68
Figura 32 –	Composto C ₄₈ H ₄₂ obtido pela fusão de duas pepitas _{24a} por meio de um prisma hexagonal.....	69

Figura 33 –	Alótropo apeiroedro de carbono formado por fusões de pepitas _{24a} através de suas faces hexagonais via prismas hexagonais. Nessa figura, existem 10 pepitas _{24a} e 240 átomos de carbono.....	69
Figura 34 –	Duas perspectivas do composto C ₂₈₈ H ₁₄₄ obtidas por fusões das faces quadradas de 24 unidades da pepita ₁₆	70
Figura 35 –	Perspectiva de uma hélice formada por fusão de pepitas _{28b} por meio de sua face hexagonal, de fórmula C ₂₂₆ H ₁₇₂	71
Figura 36 –	Estrutura da C ₁₄₄ H ₈₈ 2D obtida pelo crescimento da pepita _{24a}	71
Figura 37 –	Possíveis estruturas 1D e 2D formadas pelo fusionamento de unidades de pepitas _{24a}	72
Figura 38 –	Possíveis estruturas 3D formadas pelo fusionamento de unidades de pepitas ₁₆ em três dimensões.....	72
Figura 39 –	Hipercubo matemático construído por fusionamentos da pepita _{24a} : (i), (ii), (iii) e (iv) apresentam diferentes ângulos de visualização da estrutura.....	73
Figura 40 –	Hipercubo químico construído por fusionamentos da pepita _{24a} : (i), (ii), (iii) e (iv) apresentam diferentes ângulos de visualização da estrutura.....	74
Figura 41 –	Estrutura cristalográfica CSD do [EuCl ₂ (H ₂ O) ₆]Cl de código BOCQAN.....	75
Figura 42 –	Estruturas dos ligantes iônicos β-dicetonatos TTA e BTFA.....	76
Figura 43 –	Estruturas cristalográficas CSD dos complexos (a) [Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂] e (b) [Eu(BTFA) ₃ (H ₂ O) ₂] de códigos CSD AFTBEU e TOGHUS, respectivamente.....	77
Figura 44 –	Estrutura química do ligante TPPO.....	77
Figura 45 –	Estruturas cristalográficas CSD dos complexos (a) [Eu(TTA) ₃ (TPPO) ₂] e (b) [Eu(BTFA) ₃ (TPPO) ₂] de códigos CSD SABHIM e WIFWIR01, respectivamente.....	78
Figura 46 –	Tipos de empilhamento π: (a) paralelo de face centrada ou sanduíche; (b) paralelo deslocado; (c) perpendicular em forma de y; (d) perpendicular em forma de t; (e) toluenos paralelos opostos e deslocados.....	79
Figura 47 –	Exemplos de interação dos anéis aromáticos: (a) paralelo de face centrada ou sanduíche; (b) paralelo deslocado; (c) perpendicular em forma de y e (d) perpendicular em forma de t.....	79
Figura 48 –	Orientações comuns das interações aromáticas. (a) em forma de T, mostrando a interação CH-π. (b) e (c) são referentes ao empacotamento sobreposto, (b) na forma face-a-face e (c) na forma paralela.....	81

Figura 49 –	Estrutura cristalográfica do complexo de európio com número de coordenação 4 e código CCDC 619011.....	88
Figura 50 –	Estruturas cristalográficas dos complexos de európio, com número de coordenação 5. Os números referem-se a seus códigos CCDC 198682 e CCDC 1056938.....	88
Figura 51 –	Estruturas cristalográficas dos complexos de európio com número de coordenação 6. Os números referem-se a seus códigos CCDC 767354 e CSD NURFIP.....	89
Figura 52 –	Estrutura cristalográfica de dois complexos de európio com número de coordenação 7, de códigos CCDC 1260433 e CCDC 843379.....	89
Figura 53 –	Algumas estruturas cristalográficas dos complexos de európio com número de coordenação 8, de códigos, COD 4305326, COD 7052550, COD 1516357, COD 1516408, COD 2004150, CSD LEJTAV, CSD MIHNOG, CSD YODYIZ e COD 4328847.....	90
Figura 54 –	Algumas das estruturas cristalográficas dos complexos de európio com número de coordenação 9, de códigos CCDC 187063, COD 7205861, CSD NOHLUR, CCDC 784445, CCDC 918188 e CCDC 1442325.....	91
Figura 55 –	Estruturas cristalográficas dos complexos de európio com número de coordenação 10, de códigos CSD ECABOZ, CSD GACJOJ, CSD QIMREJ, CSD QUBWUF e CSD MIZSOD.....	92
Figura 56 –	Estrutura cristalográfica do complexo de európio de código CSD SERHED, com número de coordenação 11.....	93
Figura 57 –	Estruturas cristalográficas do complexo de európio com número de coordenação 12, de códigos CSD SACNIU e CSD SERGUS.....	93
Figura 58 –	Estrutura do complexo de lantânio com o código CCDC 600276, sua geometria é próxima do JSPC-10..	95
Figura 59 –	Estruturas dos complexos de código CCDC 959220 e CSD LIFHUD. Suas geometrias são próximas de SAPR-8 e JSPC-10, respectivamente.....	96
Figura 60 –	Estrutura do complexo de código CSD ECABAL, com geometria aproximada JSPC-10.....	96
Figura 61 –	Estrutura do complexo de código CSD DODVAT, com geometria JSPC-10.....	97
Figura 62 –	Estrutura do complexo de código CSD WIVBUZ, com número de coordenação 8 e geometria SAPR-8.....	98
Figura 63 –	Estrutura do complexo de código CSD NIVQEO, com número de coordenação 8 e geometria TDD-8.....	98
Figura 64 –	Estruturas dos complexos com número de coordenação 8 e com códigos COD 1514457 e CSD LEJTEZ. Suas geometrias são TDD-8 e SAPR-8, respectivamente.....	99

Figura 65 –	Estrutura do complexo de código CSD GAKYEW, com número de coordenação 8 e geometria SAPR-8.....	100
Figura 66 –	Estrutura do complexo de código CCDC 902253, com número de coordenação 8 e geometria próxima de SAPR-8.....	100
Figura 67 –	Estrutura do complexo de código CSD ZUFSAU, com número de coordenação 8 e geometria próxima de SAPR-8.....	101
Figura 68 –	Estrutura do complexo de código CSD 250698, com o número de coordenação 11 e geometria próxima de JAPPR-11.....	102
Figura 69 –	Estruturas dos complexos de códigos CCDC 143941 e CCDC 777199, com geometrias OC-6 e TDD-8.....	102
Figura 70 –	Estrutura do complexo de código CSD SUDDOK, com geometria aproximada de SAPR-8.....	103
Figura 71 –	Estrutura do complexo de código CCDC 251900.....	105
Figura 72 –	Estrutura do complexo de código CCDC 985760.....	105
Figura 73 –	Estrutura do complexo de código CCDC 772078.....	106
Figura 74 –	Estrutura do complexo de código CCDC 718114.....	106
Figura 75 –	Estrutura do complexo de código CCDC 1436325.....	107
Figura 76 –	Estrutura do complexo de código CCDC 670123. As interações intermoleculares podem ser o motivo pelo qual o complexo não obedece a regra.....	108
Figura 77 –	Estrutura do complexo de código CCDC 763684.....	108
Figura 78 –	Estrutura do complexo de código CCDC 151197.....	109
Figura 79 –	Diferentes estereoisômeros formados no programa Complex Build do complexo 113428, com a shape TPR-6.....	110
Figura 80 –	Energias obtidas, pelo método RM1, do complexo YODYIZ. O primeiro gráfico separa as energias de acordo com a adjacência e a não-adjacência dos ligantes mais volumosos. O segundo gráfico separa as energias de acordo com o grupo pontual.....	112
Figura 81 –	Energias obtidas, pelo método RM1, dos complexos 125928 (a) e 970292 (b). Os gráficos à esquerda separam as energias de acordo com a adjacência e a não-adjacência dos ligantes mais volumosos. Os gráficos à direita, separam as energias de acordo com o grupo pontual.....	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACOC-12 - Anticuboctahedron (Triangular orthobicupola J27)
BTPR-8 - Biaugmented trigonal prism
B3LYP – Funcional Becke 3-parameter-Lee-Yang-Parr
CCU-9 - Capped cube
COC-12 - Cuboctahedron
COC-7 - Capped octahedron
CSAPR-9 - Capped square antiprism
CSD – Cambridge Structural Database
CTPR-7 - Capped trigonal prism
CU-8 – Cube
DP-12 - Dodecagon
 $\Delta_f H$ - Entalpia de formação
DFT –Density Functional Theory
 $\Delta_r H$ - Entalpia de reação
GEMA – Graph Encoded Manifold
EBPY-11 - Enneagonal bipyramid
ETBPY-8 - Elongated trigonal bipyramid
HAPR-12 - Hexagonal antiprism
HBPY-8 - Hexagonal bipyramid
HBPY-9 - Heptagonal bipyramid
HD-10 - Hexadecahedron (2:6:2, or 1:4:4:1)
HH-9 - Hula-hoop
HP-6 – Hexagon
HPR-12 - Hexagonal prism
HPY-7 – Hexagon
IC-12 – Icosahedron
JAPPR-11 - Augmented pentagonal prism (J52)
JATDI-10 - Augmented tridiminished icosahedron (J64)
JBAPPR-12 - Biaugmented pentagonal prism (J53)
JBCCU-10 - Bicapped cube (Elongated square bipyramid J15)

JBCSAPR-10 - Bicapped square antiprism (Gyroelongated square bipyramid J17)
 JCCU-9 - Capped cube (Elongated square pyramid, J8)
 JCPAPR-11 - Capped pent. antiprism (Gyroelongated pentagonal pyramid J11)
 JCPPR-11 - Capped pent. Prism (Elongated pentagonal pyramid J9)
 JCSAPR-9 - Capped sq. antiprism (Gyroelongated square pyramid J10)
 JETPY-7 - Elongated triangular pyramid (J7)
 JMBIC-10 - Metabidiminished icosahedron (J62)
 JSD-8 - Snub disphenoid (J84)
 JSPC-10 - Sphenocorona (J87)
 JSPMC-12 - Sphenomegacorona (J88)
 JTBPY-5 - Johnson trigonal bipyramid (J12)
 JTC-9 - Triangular cupola (J3) = trivacant cuboctahedron
 JTDIC-9 - Tridiminished icosahedron (J63)
 MFF-9 – Muffin
 OBPY-10 - Octagonal bipyramid
 OC-6 – Octahedron
 PAPR-10 - Pentagonal antiprism
 PBPY-7 - Pentagonal bipyramid
 PM6 – Parametric Model 6
 PPR-10 - Pentagonal prism
 PPY-6 - Pentagonal pyramid
 RM1 - Recife Model 1
 SAPR-8 - Square antiprism
 SDD-10- Staggered dodecahedron (2:6:2) #
 SP-4 – Square
 SPY-5 - Square pyramid
 SS-4 - Seesaw or sawhorse‡ (cis-divacant octahedron)
 T-4 – Tetrahedron
 TBPY-5 - Trigonal bipyramid
 TCTPR-9 - Tricapped trigonal prism
 TD-10 - Tetradecahedron (2:6:2)
 TDD-8 - Triangular dodecahedron
 TPR-6 - Trigonal prism

TT-8 - Triakis tetrahedron

vOC-5 - Vacant octahedron† (Johnson square pyramid, J1)

vTBPY-4 - Axially vacant trigonal bipyramid

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	22
1.1	OS HIDROCARBONETOS C_nH_n	22
1.2	COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS.....	32
2	OBJETIVOS.....	37
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	37
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	37
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
3.1	OS HIDROCARBONETOS C_nH_n	39
3.1.1	<i>Condições preliminares para a aplicação do teorema de Euler.....</i>	<i>39</i>
3.1.2	<i>As possibilidades estruturais das pepitas pelo teorema de Euler.....</i>	<i>42</i>
3.1.3	<i>O design dos hidrocarbonetos C_nH_n como unidades fundamentais de um lego molecular.....</i>	<i>47</i>
3.1.4	<i>Pepitas com quiralidade poliédrica.....</i>	<i>53</i>
3.1.5	<i>Pepitas como Voxels.....</i>	<i>53</i>
3.1.6	<i>Estabilidade das pepitas.....</i>	<i>58</i>
3.1.7	<i>Propriedades vibracionais.....</i>	<i>61</i>
3.1.8	<i>Energias das reações face a face das pepitas.....</i>	<i>63</i>
3.1.9	<i>Crescimento das pepitas.....</i>	<i>65</i>
3.2	UMA NOVA REGRA PARA A PROPOSIÇÃO DE POSIÇÕES PREFERENCIAIS DE LIGANTES EM COMPLEXOS DE ÍONS LN.....	75
3.2.1	<i>O caso dos complexos de európio.....</i>	<i>87</i>
3.2.2	<i>O caso dos complexos de lantânio.....</i>	<i>94</i>
3.2.3	<i>O caso dos complexos de cério.....</i>	<i>95</i>
3.2.4	<i>O caso dos complexos de praseodímio.....</i>	<i>96</i>
3.2.5	<i>O caso dos complexos de neodímio.....</i>	<i>97</i>
3.2.6	<i>O caso dos complexos de samário.....</i>	<i>97</i>
3.2.7	<i>O caso dos complexos de gadolínio.....</i>	<i>98</i>
3.2.8	<i>O caso dos complexos de térbio.....</i>	<i>99</i>

3.2.9	<i>O caso dos complexos de disprósio.....</i>	99
3.2.10	<i>O caso dos complexos de hólmio.....</i>	100
3.2.11	<i>O caso dos complexos de érbio.....</i>	101
3.2.12	<i>O caso dos complexos de túlio.....</i>	101
3.2.13	<i>O caso dos complexos de itérbio.....</i>	102
3.2.14	<i>O caso dos complexos de lutécio.....</i>	103
3.2.15	<i>Resumo dos dados.....</i>	104
3.2.16	<i>Complexos que não obedecem à regra.....</i>	104
3.2.16.1	Previsão da obediência à regra usando os métodos semiempíricos.....	109
3.2.16.2	Previsão da geometria usando o programa Complex Build..	111
4	METODOLOGIA.....	114
4.1	PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS PARA OS CÁLCULOS DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E TERMODINÂMICAS DOS SISTEMAS ENVOLVENDO AS PEPITAS.....	114
4.2	ELABORAÇÃO DO BANCO DE DADOS CONTENDO DADOS SOBRE AS ESTRUTURAS CRISTALOGRÁFICAS DE COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS E CÁLCULOS COMPUTACIONAIS.....	114
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	116
5.1	CONCLUSÕES.....	116
5.1.1	<i>Os hidrocarbonetos C_nH_n.....</i>	116
5.1.2	<i>Publicação.....</i>	118
5.1.3	<i>Complexos de íons lantanídeos</i>	119
5.2	PERSPECTIVAS.....	121
5.2.1	<i>Os hidrocarbonetos C_nH_n.....</i>	121
5.2.2	<i>Complexos de íons lantanídeos.....</i>	122
	REFERÊNCIAS.....	123
	APÊNDICE A – COMPLEXOS DE EURÓPIO.....	135
	APÊNDICE B – COMPLEXOS DE LANTÂNIO.....	140
	APÊNDICE C – COMPLEXOS DE CÉRIO.....	144

APÊNDICE D – COMPLEXOS DE PRASEODÍMIO.....	148
APÊNDICE E – COMPLEXOS DE NEODÍMIO.....	151
APÊNDICE F – COMPLEXOS DE SAMÁRIO.....	155
APÊNDICE G – COMPLEXOS DE GADOLÍNIO.....	160
APÊNDICE H – COMPLEXOS DE TÉRBIO.....	163
APÊNDICE I – COMPLEXOS DE DISPRÓSIO.....	1688
APÊNDICE J – COMPLEXOS DE HÓLMIO.....	170
APÊNDICE K – COMPLEXOS DE ÉRBIO.....	172
APÊNDICE L – COMPLEXOS DE TÚLIO.....	174
APÊNDICE M – COMPLEXOS DE ITÉRBIO.....	176
APÊNDICE N – COMPLEXOS DE LUTÉCIO.....	182
APÊNDICE O – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS....	185
APÊNDICE P – ENTALPIA DE FORMAÇÃO.....	187
APÊNDICE Q – INPUT DOS ARQUIVOS DO PROGRAMA SHAPE.....	189

1 INTRODUÇÃO

Esta tese de doutorado está dividida em duas partes, a primeira sobre o *design* de hidrocarbonetos de fórmula molecular C_nH_n capazes de agir como legos moleculares, ou seja, atuar como unidades estruturais para a obtenção por montagens em uma, duas e três dimensões, de estruturas com vistas à obtenção de materiais inéditos e inovadores. Em seguida, a segunda parte será sobre a proposição de uma nova regra sobre a posição preferencial de ligantes, com base em seus volumes e interações, na estrutura de complexos de íons lantanídeos.

1.1. OS HIDROCARBONETOS C_nH_n

Em um artigo muito interessante da *New Scientist*, intitulado “*Why think up new molecules?*” (Por que pensar em novas moléculas?) (HOFFMANN, 2008), o prof. Roald Hoffman apresentou justificativas que evidenciam razões para estudarmos novas moléculas: Para confrontar ou fazer uso primoroso de uma teoria são, por sua própria natureza, investimentos científicos, e, como o prof. Hoffman conclui, “o preditor deixa a segurança de moléculas e propriedades conhecidas para o desconhecido” (HOFFMANN, 2008). Assim, nesta tese, tomamos esse caminho e apresentamos uma nova subclasse de hidrocarbonetos os quais chamamos de pepitas.

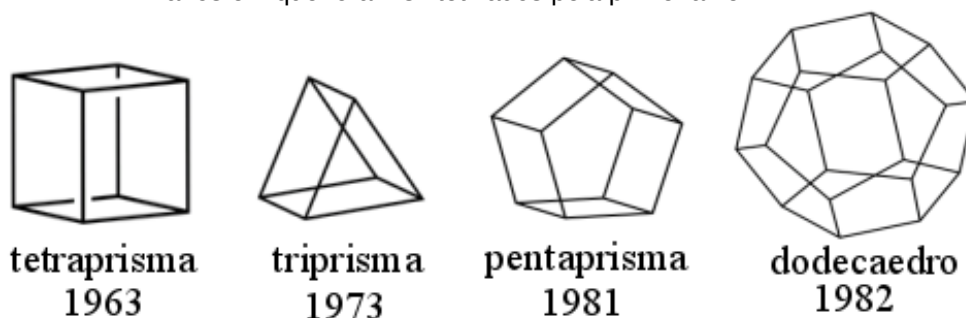
O carbono é um átomo extremamente versátil. Além de apresentar variadas hibridizações, sp , sp^2 e sp^3 , podendo participar de ligações simples, duplas, triplas, aromáticas, conjugadas e variados tipos de ligação com outros átomos, apresenta inúmeras formas alotrópicas como o carvão, grafite, diamante, fulereno e os nanotubos (HE et al., 2017). Mesmo considerando apenas até quatro ligações, os átomos de carbono podem formar uma enorme quantidade de moléculas distintas (BELENKOV; GRESHNYAKOV, 2016).

Exemplos de hidrocarbonetos são os compostos de fórmula molecular C_nH_n , que podem apresentar várias propriedades interessantes como, por exemplo: ligações tensionadas nos anéis que podem ser formados por três, quatro ou mais átomos de carbono (AZPIROZ et al., 2014); armazenamento de energia (WALKER; ADAMSON; DAVIS, 1999); alta densidade (WALKER; ADAMSON; DAVIS, 1999); antiaromaticidade (MORAN et al., 2003a); propriedades magnéticas, resultado da

magnetotropicidade diferente dos elétrons σ que estão no eixo de maior simetria das estruturas (PELLONI et al., 2011); e simetria (PELLONI et al., 2011) - como os sólidos platônicos e prismas regulares.

Do ponto de vista sintético, os hidrocarbonetos do tipo C_nH_n podem representar desafios. Isto porque estes compostos podem apresentar ligações fortemente tensionadas em sua estrutura química, o que tende a desestabilizar estes sistemas. Mesmo assim, em 1964, Eaton e Colen (EATON; COLEN, 1963) reportaram a síntese do cubano (Figura 1), um composto tetraprisma de fórmula C_8H_8 . Mais ainda, esse composto é um sólido platônico que pode ser considerado um caso particular de um prisma regular com simetria O_h (WANG; ZHANG; CAO, 2011). Posteriormente, em 1973, Katz e Acton sintetizaram o triprisma de fórmula C_6H_6 (Figura 1) (GATTESCHI; MEALLI; SACCONI, 1973; TAYLOR; FORMAN; DAILEY, 1994), que tem simetria D_{3h} (WANG; ZHANG; CAO, 2011). Katz e Acton verificaram que as ligações carbono-carbono neste composto são mais tensionadas do que as ligações do cubano (GATTESCHI; MEALLI; SACCONI, 1973; TAYLOR; FORMAN; DAILEY, 1994). Por sua vez, o composto pentaprisma de fórmula molecular $C_{10}H_{10}$ (Figura 1) com simetria D_{5h} (WANG; ZHANG; CAO, 2011) foi sintetizado em 1981 por Eaton e Or (EATON; OR; BRANCA, 1981; TAYLOR; FORMAN; DAILEY, 1994). Outra síntese foi reportada em 1982 por Paquette e colaboradores (TERNANSKY; BALOGH; PAQUETTE, 1982), em que o composto dodecaedro (Figura 1) foi obtido. Este é um sólido com doze faces pentagonais e simetria I_h .

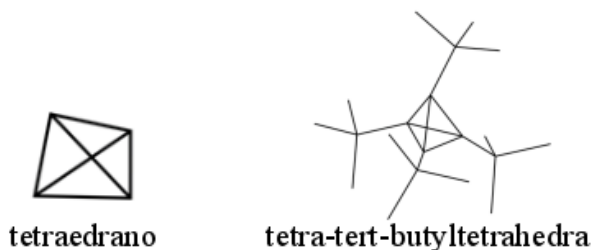
Figura 1 – Estrutura do tetraprisma (cubano), triprisma, pentaprisma e dodecaedro e seus respectivos anos em que foram sintetizados pela primeira vez.



Fonte: A autora (2021).

O tetraedrano, até os dias de hoje, nunca foi sintetizado. No entanto, o seu derivado, o tetra-tert-butiltetraedrano, foi sintetizado por Maier *et al.* em 1978 (MAIER *et al.*, 1978) (Figura 2).

Figura 2 – Estrutura química do tetraedrano e de seu derivado, tetra-tert-butiltetraedrano sintetizado em 1978.



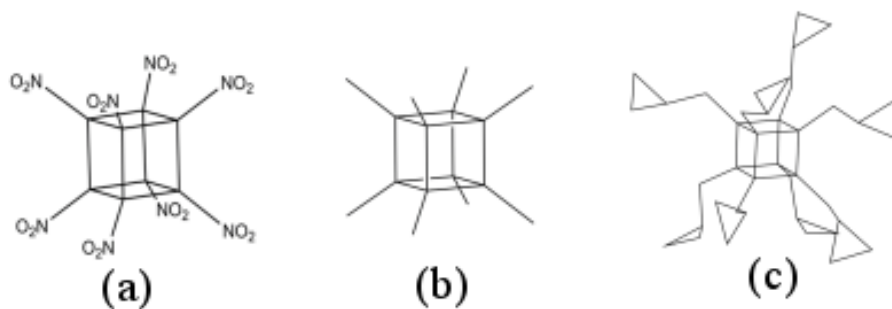
Fonte: A autora (2021).

Do ponto de vista estrutural, alguns dos hidrocarbonetos do tipo C_nH_n podem ser associados aos sólidos platônicos e prismas regulares. Os sólidos platônicos são poliedros convexos, regulares, nos quais todas as faces poligonais são congruentes. Já os prismas regulares são poliedros de duas faces regulares que estão em paralelo e ligadas por faces retangulares.

Os ângulos de ligação dos sólidos platônicos e dos prismas regulares são diferentes e menores que o ângulo de ligação mais comum entre átomos de carbono: $109,5^\circ$. Os hidrocarbonetos com a geometria de prisma regular apresentam em sua estrutura ângulos que vão de 60° a 90° , bem menores que $109,5^\circ$. Essa diminuição do valor do ângulo de ligação indica uma tensão e uma provável redução de estabilidade à estrutura. Entretanto, esses hidrocarbonetos são cineticamente estáveis, uma vez que suas reações de rearranjo e decomposição são proibidas por simetria (KARTON; SCHREINER; MARTIN, 2016). Por exemplo, o cubano (Figura 1) é um composto metaestável. Além disto, este sistema é capaz de armazenar uma grande quantidade de energia (OPENOV; ELESIN, 1998) e não sofre decomposição ao ser aquecido até 200°C (DOEDENS; EATON; FLEISCHER, 2017) por ser cineticamente estável e por possuir um estado de transição de alta energia para sua decomposição. Posteriormente, foram sintetizados derivados do cubano que apresentam potencial de serem utilizados como peças que, uma vez unidas, podem formar novos esqueletos de estruturas moleculares que poderiam em princípio evoluir tecnologicamente para formar novos materiais. Alguns derivados do cubano, o octanitrocubano (ZHANG; EATON; GILARDI, 2000), o octametilcubano

(IRNGARTINGER et al., 1997) e o octaciclopropilcubano, (MEIJERE et al., 2007) (Figura 3) já foram caracterizados por análises de difração de raios-X (PICHIERRI, 2014).

Figura 3 – Estruturas químicas do octanitrocubano (a), octametilcubano (b) e octaciclopropilcubano. (c).



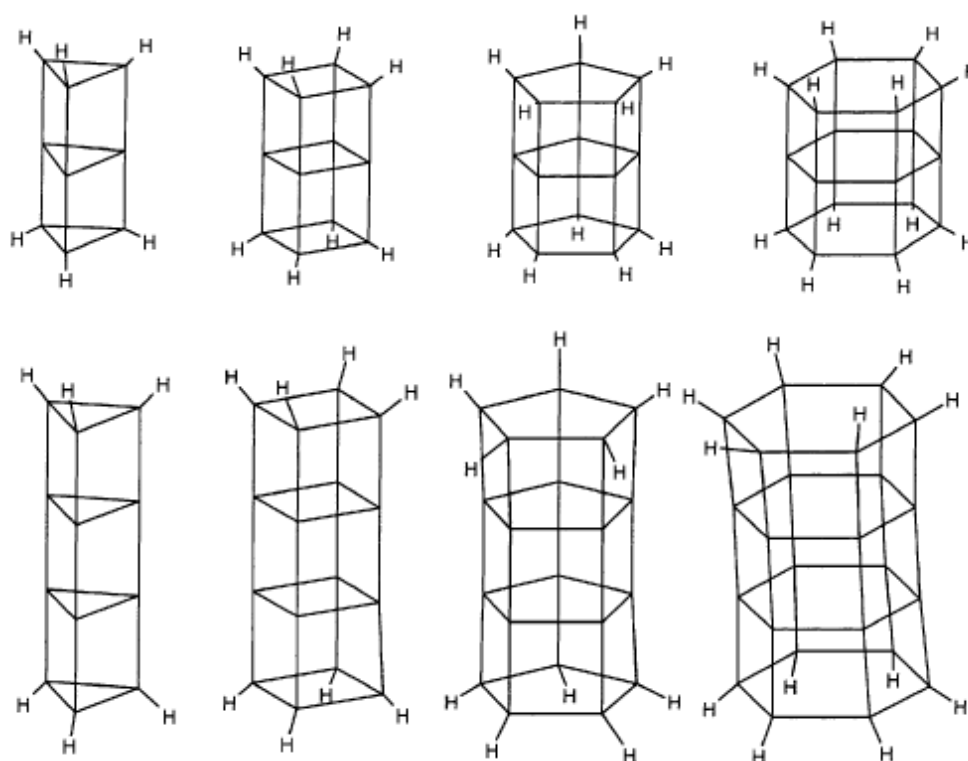
Fonte: A autora (2021).

Moran *et al.* (MORAN et al., 2003c) analisaram a viabilidade de gaiolas formadas por carbono e hidrogênio com íons aprisionados dentro. Estes sistemas têm potencialidade de aplicação em ressonância magnética atuando como agentes de contraste, com propriedades semicondutoras e ferromagnéticas (MORAN et al., 2003b). Também existe a possibilidade de derivados do cubano poderem ser usados como aditivos em combustíveis devido às suas estruturas tensionadas (KUMBHAKARNA, 2017). Outro uso dos derivados do cubano é na química medicinal como são os casos dos compostos 4-metilcubano-1-amina e 4-metilcubano-1-metilamina, os quais se comportam como potentes agentes antivirais (BIEGASIEWICZ et al., 2015). Outro exemplo é o composto octanitrocubano, que é considerado o mais forte explosivo não nuclear existente (DOEDENS; EATON; FLEISCHER, 2017).

Posteriormente, vários estudos de hidrocarbonetos do tipo C_nH_n foram realizados a partir de cálculos de química quântica computacional, por exemplo, utilizando métodos *ab initio* e DFT. Neste sentido, utilizando a estratégia de união de peças formadas pelos poliedros para a formação de novos materiais, Katin *et al.* (KATIN et al., 2015) simularam propriedades de hidrocarbonetos com a estrutura de prismas regulares empilhados uns sobre os outros (poliprismas). Nesse trabalho, a estrutura final representa análogos de nanotubos de carbono. Os cálculos *ab initio* realizados por Katin *et al.* (KATIN et al., 2015) indicam que prismas com mais de 10

camadas (podendo ir até o infinito) são estáveis e podem exibir comportamento metálico.

Figura 4 – Hidrocarbonetos com a estrutura de prismas regulares empilhados uns sobre os outros a analisados por por Minyaev *et al.* (MINYAEV *et al.*, 2003).

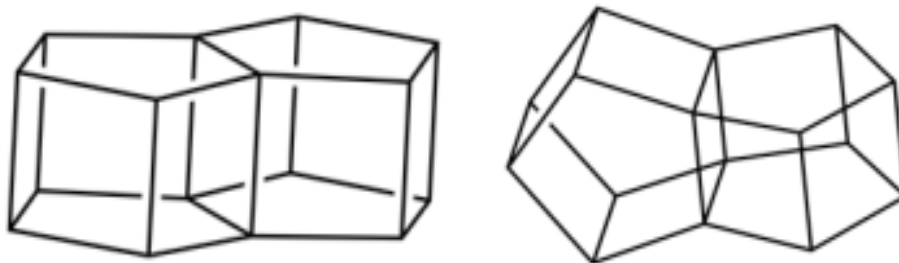


Fonte: (MINYAEV *ET AL.*, 2003).

Por sua vez, em 2003, Minyaev *et al.* (MINYAEV *et al.*, 2003) estudaram poliprismas, com até três prismas empilhados (Figura 4). Para isto foi avaliado o tipo do ângulo de ligação que o carbono faz nessas estruturas. Os resultados indicaram que o principal fator de estabilidade dessas estruturas são as interações dos orbitais entre os anéis paralelos. Já em 2005, Liu e colaboradores (LIU *et al.*, 2005) estudaram dois isômeros do bipentaprisma $C_{16}H_{12}$ (

Figura 5), formados por dois pentaprismas fundidos, utilizando o nível de cálculo B3LYP/6-31G(d,p), quando concluíram que os dois isômeros têm estabilidade suficiente para serem sintetizados.

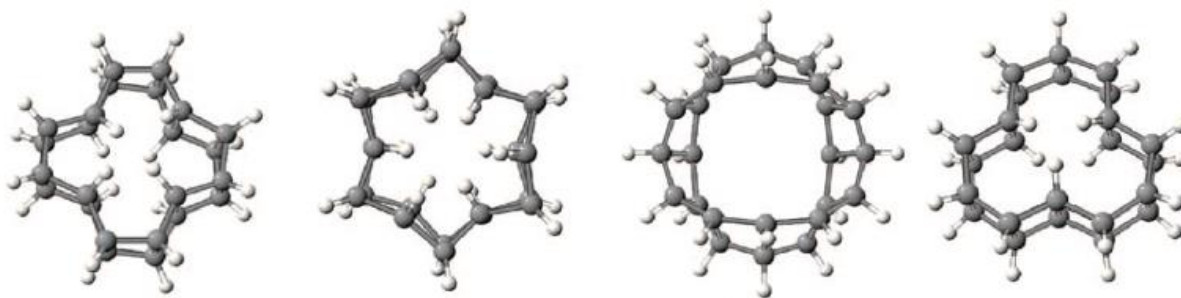
Figura 5 – Estrutura química de dois isômeros do bipentaprisma.



Fonte: A autora (2021).

Karpushenkava e colaboradores em 2009 (KARPUSHENKAVA; KABO; BAZYLEVA, 2009a) analisaram propriedades estruturais, vibracionais e termodinâmicas de gaiolas C_nH_n no estado de gás ideal. Dentre as estruturas avaliadas, as que já foram sintetizadas foram as que tiveram a energia de tensão de gaiola (E_{cage}) próxima de zero ou com valor negativo, à exceção do triprisma que tem essa energia com o valor de $55,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Os autores concluíram que a síntese do tetraedro truncado $C_{12}H_{12}$ também pode ser possível. Também em 2009, Wang e colaboradores (WANG; LAU, 2009) investigaram isômeros de laderanos fechados com o tamanho $X_{24}H_{24}$ ($X = \text{C}, \text{Si}$) utilizando G3(MP2) (Figura 6). Essas estruturas são ciclobutanos fusionados. Quando o primeiro ciclobutano se funde com o último ciclobutano se fechando em um ciclo, a estrutura se assemelha aos prismas já citados e são chamados de $[n]$ -prisma (NOURI; TANTILLO, 2006). Dentre as estruturas formadas apenas por carbono e hidrogênio, no trabalho de Wang (WANG; LAU, 2009), foram encontrados três isômeros de fórmula $C_{24}H_{24}$ estáveis. Os resultados obtidos pelo método G3(MP2) mostraram que as geometrias otimizadas destes sistemas têm um valor positivo para $\Delta_f H$. Mais ainda, estas geometrias são altamente energéticas e mais instáveis quando comparadas aos seus isômeros de fulereno. Adicionalmente, uma das estruturas formadas com Si tem potencial para ser um material semiconductor e, ao substituir os grupos CH por átomos de nitrogênio, são formados materiais de alta densidade (WANG; LAU, 2009).

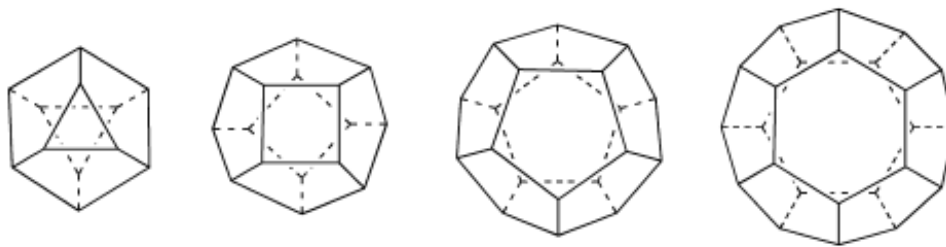
Figura 6 – Estruturas formadas por ciclobutanos fusionados analisadas por Wang e colaboradores. (WANG; LAU, 2009).



Fonte: (WANG ET. AL, 2009).

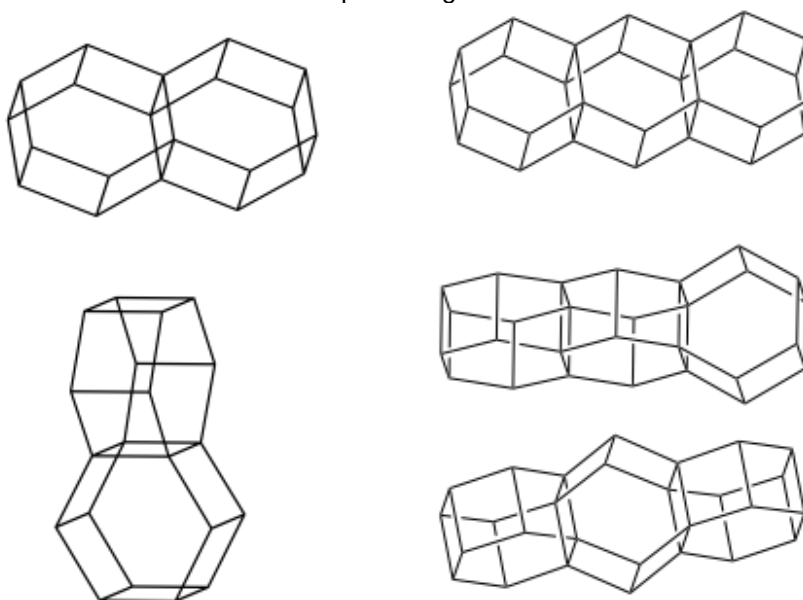
Por sua vez, Shamov e colaboradores, em 2010 (SHAMOV; SCHRECKENBACH; BUDZELAAR, 2010), compararam os resultados de vários funcionais DFT (teoria do funcional da densidade) para quatro poliedros C_nH_n com $n = 12, 16, 20$ e 24 (Figura 7), dentre os quais, apenas os compostos $C_{12}H_{12}$ e $C_{20}H_{20}$ já foram sintetizados. Os que ainda não foram sintetizados ($C_{16}H_{16}$ e $C_{24}H_{24}$) tiveram suas estabilidades comparadas aos já conhecidos, tendo como resultado que é possível a síntese destes poliedros até então inéditos. Também, em 2010, Marsusi *et al.* e colaboradores (MARSUSI *et al.*, 2010), utilizando DFT, compararam a estabilidade de compostos formados apenas por carbono, como o fullereno, aos seus análogos hidrogenados. Os autores concluíram que os compostos hidrogenados se revelaram mais estáveis. No ano seguinte, em 2011, Maslov e Katin (MASLOV; KATIN, 2011) analisaram a estabilidade do tetraedrano C_4H_4 (Figura 2) no qual os resultados mostraram uma dependência do tempo de vida deste composto com a temperatura. Em dois trabalhos, um em 2011 (WANG; ZHANG; CAO, 2011) e outro em 2008 (WANG; ZHANG, 2008), Wang e colaboradores simularam diferentes isômeros formados por uniões de dois, três e quatro hexaprismas utilizando B3LYP/6-31G(d,p). Os resultados mostraram que os isômeros lineares, no qual os hexaprimas são perpendiculares, são mais estáveis que os hexaprimas organizados em paralelo, mostrado na figura 8.

Figura 7 – Estruturas de hidrocarbonetos C_nH_n com $n = 12, 16, 20$ e 24 analisadas por Shamov e colaboradores. (SHAMOV; SCHRECKENBACH; BUDZELAAR, 2010).



Fonte: (SHAMOV ET. AL., 2010).

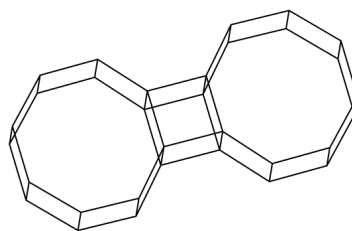
Figura 8 – Estruturas de diferentes isômeros formados por uniões de dois, três hexaprismas analisadas por Wang e colaboradores.



Fonte: (WANG ET. AL., 2008).

Em 2015, Ohno e colaboradores (OHNO; SATOH; IWAMOTO, 2015) simularam as propriedades de compostos dímeros e trímeros de prismas regulares, com faces de 6, 10, 12, 14, 16, 18 e 20, unidos por uma ponte no formato de cubano (Figura 9). Os resultados indicam que eles podem ser obtidos em reações com temperaturas mais baixas. Além disto, pelo caráter metaestável destes sistemas, os mesmos podem ser utilizados para o armazenamento de energia.

Figura 9 – Uma das estruturas analisadas por Ohno e colaboradores (OHNO; SATOH; IWAMOTO, 2015).



Fonte: (OHNO ET. AL., 2015).

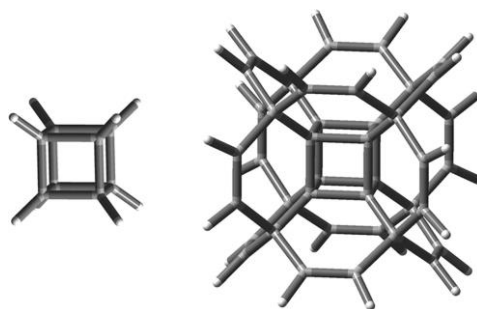
Também em 2015, Maslov e Katin (MASLOV; KATIN, 2016) usaram dinâmica molecular e PBE/6-311(d,p) para estudar a estabilidade térmica do hipercubo (Figura 10) em temperaturas que variaram de 1000 a 2000 K. Nesse sentido, obtiveram como resultado que o hipercubo mostra grande estabilidade cinética e o tempo de vida na temperatura ambiente pode ser de 10^{14} s aproximadamente. Além disso, o hipercubo tem uma estabilidade térmica maior quando comparado ao cubano. Do mesmo modo, em 2016, Katin *et al.* (KATIN; PRUDKOVSKIY; MASLOV, 2016) analisaram a estabilidade do cubano a partir do momento em que havia a troca dos hidrogênios da estrutura por grupos metil, iniciando com a substituição de apenas um hidrogênio indo até todos os sete restantes serem substituídos. Assim, seus resultados mostram que o cubano se torna menos termodinamicamente estável à medida que aumenta o número de hidrogênios substituídos. No entanto, as estruturas se tornam mais cineticamente estáveis. O autor argumenta que o cubano monossustituído pode ser um combustível promissor (ECKMANN; WISWELL; HABERMAN, 2008; MASLOV, 2009).

Além disso, também em 2016, Feng *et al.* (FENG et al., 2016) observaram que a inserção de átomos de Li ou átomos de B em estruturas de gaiolas de carbono semelhante à pepita_{24a} produzem compostos super-duros e com baixa densidade. Também observaram que essas substituições indicam que os compostos podem ser supercondutores em condições ambientais.

Já no ano seguinte, em 2017, Pichierri (PICHIERRI, 2017) analisou os efeitos que substituintes no lugar dos hidrogênios fariam em duas estruturas, uma sendo igual a pepita₈ (cubano) e a outra estrutura chamada de hipercubano (Figura 10). Os substituintes do hidrogênio na estrutura do cubano foram o flúor, cloro, bromo, metil e dióxido de nitrogênio (C_8F_8 , C_8Cl_8 , C_8Br_8 , C_8Me_8 , $C_8N_8O_{16}$). Já para a estrutura do

hipercubano, as substituições usaram o flúor, cloro e bromo ($C_{40}F_{24}$, $C_{40}Cl_{24}$ e $C_{40}Br_{24}$). As otimizações de geometria foram realizadas utilizando os métodos B3LYP/TZVP e QTAIM (*quantum theory of atoms in molecules*). Os resultados mostraram que houve mudanças na densidade eletrônica e que substituintes como o flúor aumentam a tensão na estrutura.

Figura 10 – Cubano e hipercubano. (PICHIERRI, 2017).



Fonte: (PICHIERRI, 2017).

Também em 2017, Amsharov (AMSHAROV, 2017) publicou métodos para a síntese de fulerenos, concluindo que a abordagem apresentada em seu trabalho pode abrir novos caminhos para a síntese de novos alótropos de carbono em um futuro próximo.

Em 2018, Salem (SALEM, 2019) também analisou o efeito de substituintes em gaiolas de carbono (*carbon-cages*) como o triprisma, cubano, pentaprismano, hexaprismano, heptaprismano, octaprismano, nonaprismano e decaprismano. E os substituintes foram o F, Cl, CH_3 , OH e NO_2 . Os métodos computacionais usados foram o B3LYP e PBE com a função de base 6-311G*. Como resultado, detectou-se que as substituições são endotérmicas e que a energia necessária para a substituição é relativamente baixa. Também concluiu que a substituição por flúor parece ser mais viável em comparação com os outros substituintes testados. Ainda assim, mesmo nas estruturas substituídas (prismanos) a lacuna HOMO-LUMO é muito alta.

Já em 2019, Tian *et al.* (TIAN *et al.*, 2019) identificaram uma nova estrutura de fulereno como produto de uma combustão a baixa pressão. Esse fulereno ($C_{66}H_4$) contém um heptágono duplo, além das faces hexagonais e pentagonais já conhecidas.

Ao avaliar os avanços reportados na literatura, verificamos que os hidrocarbonetos C_nH_n podem ser utilizados como peças de legos moleculares, o que

pode ser considerado uma estratégia interessante para a preparação de novos materiais que possam apresentar até mesmo novas e inéditas propriedades. Entretanto, a escolha por estas peças ainda não foi formalizada e ainda acontece de forma empírica e de certa forma desordenada. Assim, nesta tese mostraremos o design de um universo de hidrocarbonetos C_nH_n com base em uma aplicação do teorema de Euler para a obtenção de informações estruturais relevantes. Em seguida, mostraremos a aplicação de teoremas de topologia e combinatória poliedral para a obtenção das unidades fundamentais que compõem o universo de legos moleculares, seguida da modelagem matemática destes sistemas. A partir do design dos compostos, os mesmos serão utilizados como legos moleculares no design de novos materiais a partir de seu crescimento. Este crescimento será considerado, não apenas em uma única dimensão, mas também em duas e em três dimensões. Além disso, propriedades estruturais e termodinâmicas dos legos moleculares e das estruturas fusionadas em uma, duas e três dimensões serão estudadas com vistas à sua evolução para materiais.

1.2 COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS

Os elementos do bloco f, os lantanídeos (lantanídios ou lantanóides), podem ser caracterizados pelo preenchimento gradativo do subnível energético 4f de seus átomos neutros (indo do $4f^0$, no caso do lantânio, ao $4f^{14}$ para o caso do lutécio). Do ponto de vista da química destes elementos, de forma geral, existe uma semelhança ao longo da série. Os elementos lantanídeos, em conjunto aos elementos Sc e Y, formam o conjunto de elementos popularmente conhecidos como “Terras Raras”. Porém, dependendo do elemento lantanídeo, este termo “rara” pode não ser adequado em relação à sua abundância. Por exemplo, o cério é quase tão abundante quanto o cobre. Mais ainda, à exceção do promécio, cujo núcleo é por demais instável, todos os lantanídeos são encontrados em uma maior abundância que o iodo.

À exceção do cério que é mais comumente encontrado em sua forma iônica Ce^{4+} , os elementos lantanídeos são predominantemente encontrados na forma iônica trivalente, representados genericamente por Ln^{3+} . Porém, existem ocorrências de casos de outros estados de oxidação, como, por exemplo, do íon Eu^{2+} . Do ponto de vista de ligações químicas, os íons lantanídeos trivalentes normalmente realizam ligações de caráter iônico com ligantes que apresentam regiões de alta densidade

eletrônica. Exemplos de regiões deste tipo são pares de elétrons isolados (por exemplo em átomos como o oxigênio e o nitrogênio) e anéis aromáticos (por exemplo o ciclopentadieno). Quando ocorre a formação de sistemas envolvendo íons lantanídeos e compostos orgânicos aromáticos como o ciclopentadieno, estes sistemas podem ser considerados como organolantanídeos, onde existe a formação de ao menos uma ligação do tipo Ln-C (HOU; WAKATSUKI, 2002; MIOTTI et al., 2002; QIAN et al., 1993; ROESKY; STERN; MARKS, 1997; RYU; LI; MARKS, 2003; WU et al., 1996). Entretanto, uma quantidade ainda mais significativa de sistemas envolvendo íons lantanídeos e ligantes com átomos de oxigênio ou nitrogênio já foram reportados (BEEBY et al., 1999; BRETONNIE et al., 2005; BRITO; TOMIYAMA, 2002; BROOK, 1983; CANTAT et al., 2006; CAWTHRAY et al., 2015; CHEN et al., 2004, 2015b; DONMEZ; YILMAZ; KILBAS, 2017; DOS SANTOS et al., 2010; DUARTE et al., 2013; DUTRA et al., 2015; E SILVA et al., 2000; FAN et al., 2015; FENG et al., 2009; FRANCIS et al., 2015; FRATINI et al., 2008; FRECHETTE et al., 1992; HADJICHRISTOV et al., 2010; HAGAN; ZUCHNER, 2011; HE et al., 2011; HU et al., 2011; HUANG et al., 2013; JIA et al., 2016; JIN et al., 1997; KADHIM et al., 2015; KONG et al., 2013; LENAERTS et al., 2005; LI et al., 2014; LIANG; CHEN; ZHENG, 2004; LIMA, N. B. D., DUTRA, J. D. L, GONÇALVES, S. M. C., FREIRE, R. O., SIMAS, 2015; LIMA et al., 2015, 2014; LU; YAN, 2014; MA et al., 2017; MALTA et al., 1998; MANZONI DE OLIVEIRA et al., 2011; MESHKOVA; TOPILOVA; BOL, 2000; MOUDAM et al., 2009; NATHALIA B. D. LIMA, ANDERSON I. S. SILVA, VANESSA F. C. SANTOS, SIMONE M.C. GONÇALVES, 2017; NIYAMA et al., 2005; PANAYIOTIDOU et al., 2013; PETTINARI et al., 2003; POLYTECHNIQUE; SACLAY, 2014; QUIRINO et al., 2011; RAJ et al., 2010a, 2010b; REYES et al., 2004; SHAHI et al., 2015; SHAO et al., 2013, 2014; SILVA et al., 2016; SØRENSEN et al., 2013; SOSNOVSKY; MAHESWARA RAO, 1988; STANIMIROV; HADJICHRISTOV; PETKOV, 2007; SYAMCHAND; SONY, 2015; SZPIKOWSKA-SROKA et al., 2015; TANNER, 2013; TEOTONIO et al., 2008, 2012; TI ZHANG, QIUHONG YANG, W.C. FORREST, SHUANG CAI, DANIEL AIRES, 2015; TRAN et al., 2014; TURCITU; NIEF; RICARD, 2003; UTOCHNIKOVA et al., 2016; WENG et al., 2011; WENGLER; WENGLER; KOSCHINSKI, 2007; WU et al., 2015; ZHAO; ZHANG; ZHANG, 2016). Devido ao tamanho destes íons, é comum a preparação de complexos de íons lantanídeos, os quais podem apresentar muitas ligações de coordenação. Na realidade, compostos de íons lantanídeos com número de coordenação acima de 6

são comuns e alvos de muito interesse, principalmente, devido à possibilidade de exibirem propriedades ópticas como a luminescência (ALEKSIĆ et al., 2017; ALPHA et al., 1990; CAMILO et al., 2012; CHEN et al., 2004, 2015a, 2015b; COBALT; TETRASULFONATED, 2016; DE SÁ et al., 2000; DONMEZ; YILMAZ; KILBAS, 2016; E SILVA et al., 2000; FAN et al., 2015; FENG et al., 2009; GAWRYSZEWSKA; SOKOLNICKI; LEGENDZIEWICZ, 2005; GINER et al., 2009; MALTA et al., 1998; QUIRINO et al., 2011; RAJ et al., 2010a; REYES et al., 2004; STANIMIROV; HADJICHRISTOV; PETKOV, 2007; WERTS; JUKES; VERHOEVEN, 2002; WU et al., 2015; ZANG et al., 2004) e também propriedades magnéticas (SCHMITT et al., 2016; SOSNOVSKY; MAHESWARA RAO, 1988; SUN et al., 2017).

Do ponto de vista da química de lantanídeos, embora muitos esforços tenham sido reportados no que diz respeito às estruturas de complexos sintetizados (SASTRI et al., 2003a, 2003b, 2003c), os quais apresentam número de coordenação entre 6 e 12, ainda há o que se fazer na elucidação de aspectos estruturais que podem afetar propriedades termodinâmicas e cinéticas das espécies formadas ao longo de mecanismos reacionais envolvendo estes sistemas. Um exemplo disto são as posições preferenciais dos ligantes nas estruturas destes complexos ao longo destes mecanismos. No contexto das propriedades estruturais que as espécies de íons lantanídeos podem assumir ao longo de um mecanismo reacional, é importante o entendimento físico-químico de como outras propriedades do complexo tais como as repulsões eletrônicas entre os ligantes podem levar a determinadas preferências estruturais, e, portanto, levar à preferência por certos tipos de produtos.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa reportou aspectos termodinâmicos das sínteses de complexos de íons lantanídeos (LIMA et al., 2016a; NATHALIA B. D. LIMA, ANDERSON I. S. SILVA, VANESSA F. C. SANTOS, SIMONE M.C. GONÇALVES, 2017; SILVA et al., 2016). Ao longo dos últimos anos percebemos que, embora complexos de íons lantanídeos possam ser sintetizados e possam ter suas estruturas reveladas por cristalografia de raios-X, as repulsões eletrônicas entre os ligantes de entrada e de saída podem afetar diretamente a configuração estrutural do complexo sintetizado. Um exemplo disto é o caso da luminescência de complexos de európio(III) em que a posição dos ligantes na estrutura do complexo pode influenciar significativamente a habilidade dos mesmos afetarem o íon em relação à sua taxa de decaimento radiativo de energia, A_{rad} , durante o fenômeno da luminescência (LIMA et

al., 2016b; SILVA et al., 2016, 2017). Como mostrado no trabalho do nosso grupo de pesquisa em 2016 (LIMA et al., 2016a), o aumento da intensidade da luminescência está relacionado com o aumento da assimetria do poliedro de coordenação dos complexos. Assim, complexos de európio(III) com a estrutura $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L})_2$ tem a intensidade de luminescência menor que complexos do tipo $\text{Eu}(\beta\text{-dic})_3(\text{L}, \text{L}')$, no qual $\beta\text{-dic}$ pode ser 1,3-difenilpropano-1,3-diona (DMB), 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (BTFA) ou 1-(2-tenoil),3,3,3-trifluoroacetona (TTA), enquanto L pode ser dibenzil sulfóxido (DBSO), óxido de trifenilfosfina (TPPO) ou para-toluil sulfóxido (PTSO) (LIMA et al., 2016a). Além disso, o aumento da luminescência também está relacionado à polaridade dos ligantes dos complexos. Em geral, complexos que tenham ligantes polarizáveis têm maior aumento na luminescência quando comparados a complexos que tenham ligantes menos polarizáveis (SILVA et al., 2016). Outrossim, nosso grupo também mostrou que a eficiência da luminescência pode ser aumentada colocando um ligante no complexo que quebre a simetria do poliedro de coordenação do mesmo, aumentando a diversidade dos ligantes e reduzindo o decaimento não radiativo (SILVA et al., 2017). Do mesmo modo, nosso grupo de pesquisa também mostrou, em 2017, as rotas de síntese de complexos de európio que são mais eficientes através de cálculos termodinâmicos de reações químicas usando RM1 (NATHALIA B. D. LIMA, ANDERSON I. S. SILVA, VANESSA F. C. SANTOS, SIMONE M.C. GONÇALVES, 2017), podendo auxiliar os químicos experimentais a seguir trajetórias mais efetivas. Ainda na área teórica, nosso grupo parametrizou o modelo Sparkle/RM1, que permite, através de modelos semiempíricos, o cálculo de complexos de lantanídeos. Essa parametrização seguiu os mesmos procedimentos dos que já existiam antes, como o Sparkle/AM1, Sparkle/PM3 e Sparkle/PM6. Consequentemente, permanece sendo possível obter propriedades de complexos volumosos sem que haja muita demanda computacional em comparação a métodos DFT ou *ab initio* (LIMA et al., 2019).

Mais recentemente, nosso grupo mostrou também que é possível haver um grande número de estereoisômeros de complexos de lantanídeos para uma dada fórmula molecular. Por exemplo, um complexo com quatro ligantes assimétricos iguais, pode assumir um determinado número de formas de poliedro de coordenação (“*shapes*”) e cada forma pode ter um determinado grupo pontual e, por sua vez, cada grupo pontual pode ter um determinado número de estereoisômeros. No entanto, entre

estes estereoisômeros, apenas alguns são mais favoráveis energeticamente. Concomitantemente, quando o número de ligantes aumenta, aumenta o número de possibilidades de ligações dos ligantes ao metal, podendo, dependendo do número e tipo de ligantes, ter inclusive mais de 2000 possibilidades de formação de estruturas estereoisoméricas (SILVA; LINS; SIMAS, 2018).

Por fim, em 2021, nosso grupo de pesquisa publicou como a estrutura de um complexo de európio aniônico pode se adaptar a diferentes tipos de solventes de acordo com a proximidade relativa dos pares de íons. Assim, em solventes apolares, os íons ficam mais próximos um do outro e, com isso, acabam distorcendo o poliedro de coordenação, aumentando sua assimetria e consequentemente possibilitando a luminescência. Já em solventes polares, os íons ficam mais distantes, não interferem na estrutura do complexo e assim há pouca ou nenhuma distorção. Consequentemente, o poliedro de coordenação do complexo fica mais simétrico e o que contribui para diminuir a luminescência (CASTRO et al., 2021).

Assim, nesta tese, será inicialmente proposta e avaliada uma regra que possa resultar na predição de conformações estruturais preferenciais de ligantes em complexos de íons lantanídeos. Uma aplicação imediata desta nova regra, caso ela se confirme no geral, é o entendimento de possíveis efeitos associados à configuração estrutural de complexos de íons lantanídeos após sua participação em reações químicas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O primeiro objetivo desta tese foi a utilização do teorema de Euler para a obtenção de informações sobre as faces dos legos moleculares C_nH_n . Em seguida, a partir de teoremas de topologia e combinatória poliedral, modelamos todas as estruturas poliedrais fundamentais de hidrocarbonetos C_nH_n . Após o design dos compostos, os mesmos foram crescidos por fusão das estruturas fundamentais nas três dimensões (1D, 2D e 3D). Nesta etapa, também foi objetivo a predição de propriedades estruturais destes sistemas, bem como das propriedades termodinâmicas das reações envolvidas nesses crescimentos. Apresentamos também uma visão sobre a diversidade estrutural possível para os compostos fusionados com vistas à sua evolução para materiais.

No que diz respeito à parte do estudo sobre os complexos de íons lantanídeos, foi objetivo desta tese elucidar a estereoquímica, observada por cristalografia de raios-X, de complexos de íons lantanídeos. Para tanto, propomos uma regra que governa o posicionamento relativo da posição de ligantes volumosos nas estruturas destes sistemas. Neste sentido, construímos um banco de dados contendo estruturas cristalográficas de todos os complexos de íons lantanídeos, à exceção do elemento sintético promécio como um conjunto-laboratório, objeto do estudo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desta tese encontram-se listados abaixo:

1. Aplicar o Teorema de Euler e teoremas de topologia e combinatória poliedral para gerar estruturas fundamentais de poliedros de faces quadradas e hexagonais;
2. Definir um conjunto completo de hidrocarbonetos fundamentais de fórmula molecular C_nH_n ;
3. Avaliar as propriedades estruturais e termodinâmicas dos hidrocarbonetos C_nH_n a partir de cálculos de química quântica;
4. Realizar o crescimento estrutural em uma, duas e três dimensões utilizando os hidrocarbonetos C_nH_n ;
6. Construir um banco de dados contendo várias estruturas de complexos de íons lantanídeos com a finalidade de descobrir padrões estruturais;

7. Propor uma nova regra sobre a posição preferencial de ligantes volumosos em estruturas de complexos de íons lantanídeos;
8. Validar esta nova regra para um novo conjunto representativo de estruturas de complexos de íons lantanídeos.
9. Avaliar a previsão dessa regra utilizando modelos semiempíricos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

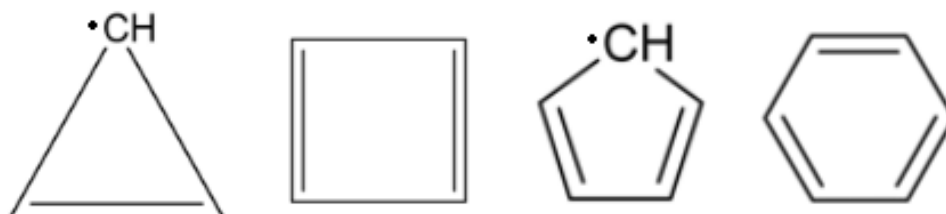
3.1 OS HIDROCARBONETOS C_nH_n

3.1.1 Condições preliminares para a aplicação do teorema de Euler

Nosso objetivo inicial constituiu em projetar poliedros de hidrocarbonetos que pudessem ser potencialmente estáveis. Embora existam hidrocarbonetos poliédricos do tipo C_nH_n com faces triangulares, como o tetraedro (MAIER et al., 1978) e o triprisma (GATTESCHI; MEALLI; SACCONI, 1973; TAYLOR; FORMAN; DAILEY, 1994) e também alguns com faces pentagonais como o dodecaedro e o pentaprisma (EATON; OR; BRANCA, 1981; TAYLOR; FORMAN; DAILEY, 1994), decidimos restringir nosso trabalho a poliedros cujas faces sejam polígonos com um número par de vértices. Esses sistemas podem ter ligações duplas alternadas, exibindo assim, potencialmente, estabilização de energia devido à deslocalização eletrônica.

É importante ressaltar que para moléculas poligonais com um número ímpar de vértices, não há possibilidade de as mesmas apresentarem fórmula molecular C_nH_n com todas as valências completas. Desta forma, uma estrutura molecular poligonal de fórmula C_nH_n com um número n ímpar de átomos de carbono só seria possível se houvesse um carbono radicalar na estrutura. Isto acontece, por exemplo, com os anéis de três e cinco membros de fórmula molecular C_3H_3 e C_5H_5 , que seriam, respectivamente, os radicais ciclopropenil e ciclopentadienil, como mostrado na Figura 11.

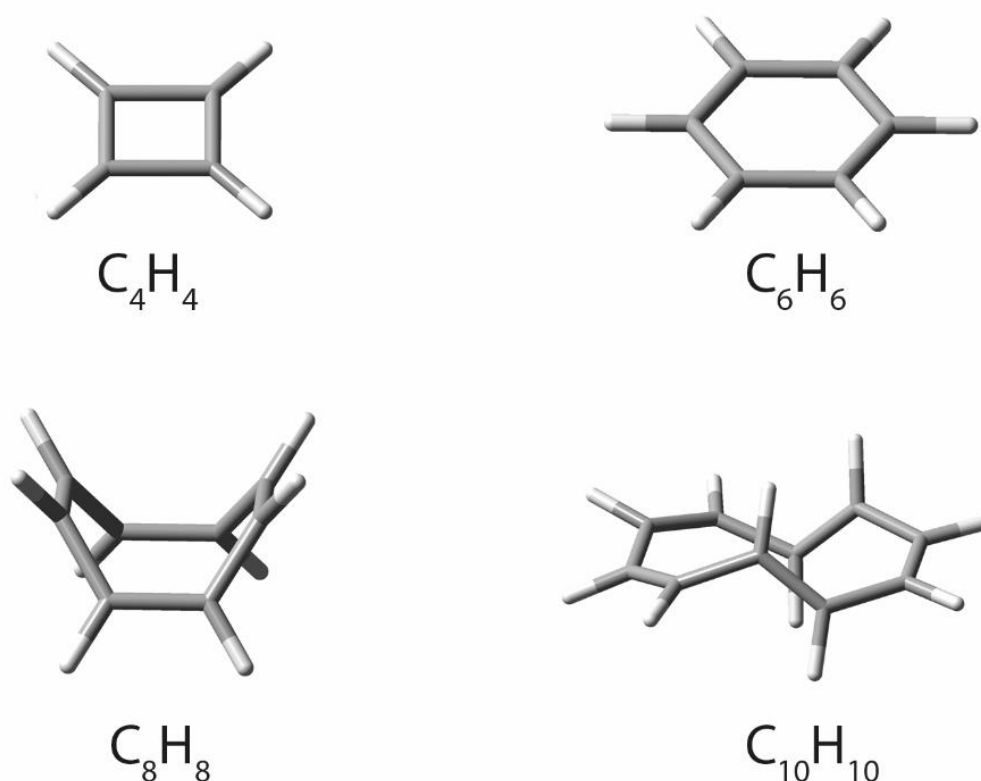
Figura 11– Radical ciclopropenil, ciclobutadieno, radical ciclopentadienil e benzeno.



Fonte: A autora (2021).

Por outro lado, quando n é um número par com $n \geq 4$, os hidrocarbonetos poligonais C_nH_n são sistemas neutros, como o ciclobutadieno (C_4H_4) e o benzeno (C_6H_6), exibindo estruturas planas e, portanto, sendo os membros mais importantes dessa classe. Mas quando $n \geq 8$, os compostos tornam-se não planos (GRIBANOVA; MINYAEV; MINKIN, 2016). A Figura 12 mostra imagens desses compostos poligonais até $n = 10$.

Figura 12 – Geometrias otimizadas usando o DFT ω B97XD/6-31G* do ciclobutadieno (C_4H_4), benzeno (C_6H_6), e ciclodeapentaeno ($C_{10}H_{10}$).



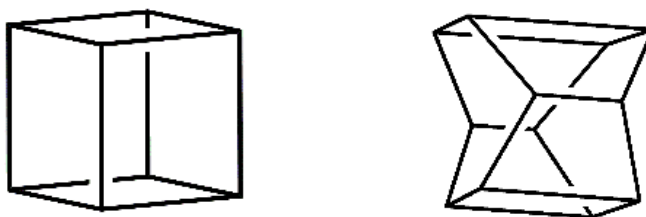
Fonte: A autora (2021).

Como desejamos crescer os poliedros em estruturas de uma, duas e três dimensões, fundindo suas faces poligonais, vamos restringir os poliedros nesta tese a apenas aqueles com faces quadradas e hexagonais. Já que seria muito difícil, se não impossível, para fundir duas faces significativamente não planas e torcidas. Nestes compostos poliédricos, cada átomo de carbono deve ser ligado a um único átomo de hidrogênio e a outros átomos de carbono.

O teorema de Euler (MALKEVITCH, 2004) define uma relação entre os números de faces, arestas e vértices para qualquer poliedro simples. Poliedros simples são topologicamente equivalentes a uma esfera, ou seja, esses sistemas não possuem cavidades centrais como “donuts”. Portanto, se inflados no limite, esses

poliedros se tornariam esferas. Os poliedros simples podem ser côncavos ou convexos. Para o poliedro ser considerado convexo, o segmento unindo quaisquer dois pontos arbitrários pertencentes ao mesmo deve estar inteiramente contido no poliedro. A Figura 13, abaixo, mostra os dois tipos de poliedros simples: um côncavo e o outro convexo.

Figura 13 – (a) O cubo, um poliedro convexo e (b) exemplo de um poliedro côncavo.



Fonte: A autora (2021).

Todo poliedro côncavo pode ser cortado por uma linha reta em mais de dois pontos. Por isso, todo poliedro côncavo possui pelo menos um ângulo diedro maior que 180° . Assim, existem duas possibilidades para um átomo de hidrogênio estar ligado a um átomo de carbono em um poliedro de carbono: ou ele está localizado dentro ou fora do poliedro. Se os átomos de hidrogênio aparecerem no interior do poliedro, os efeitos estéricos seriam muito significativos devido a repulsão com outros átomos de hidrogênio ou carbono, principalmente em poliedros menores. Além disso, se todos os átomos de hidrogênio sempre apontam para dentro, pelo menos um átomo de hidrogênio teria que apresentar um ângulo HCC menor que 90° o que não é razoável do ponto de vista das ligações químicas. Portanto, para ser quimicamente realista ao aplicar o teorema de Euler, vamos nos concentrar em poliedros de carbono no qual todos os átomos de hidrogênio das ligações CH sempre estarão apontando para fora.

3.1.2 As possibilidades estruturais das pepitas pelo teorema de Euler

Vamos agora aplicar o teorema de Euler para o caso dos poliedros simples convexos. Este teorema relaciona o número de faces (F), arestas (A) e vértices (V) pela fórmula:

$$V - A + F = 2 \quad [\text{Eq. 1}]$$

no qual V é o número de vértices, A é o número de arestas e F é o número de faces. Vamos considerar agora o caso de poliedros que possuam apenas faces quadradas, faces hexagonais e faces octogonais:

$$F = F_4 + F_6 + F_8 \quad [\text{Eq. 2}]$$

no qual F é o número de faces do poliedro, F_4 é o número de faces quadradas, F_6 é o número de faces hexagonais e F_8 é o número de faces octogonais.

Obviamente, cada face quadrada do poliedro delimita quatro arestas, assim como cada face hexagonal delimita seis e cada face octogonal delimita oito. No entanto, se as arestas forem contadas a partir de cada face poliédrica, elas serão contadas duas vezes, uma vez que cada aresta do poliedro é compartilhada por exatamente duas faces. Consequentemente, a relação entre o número de arestas, A, e o número de faces quadradas e hexagonais de tal poliedro é dada pela seguinte equação:

$$2A = 4F_4 + 6F_6 + 8F_8 \quad [\text{Eq. 3}]$$

Para nossos poliedros, o número de vértices é representado pela união de três arestas. Ou seja, cada átomo de carbono está quimicamente ligado a exatamente três outros átomos de carbono, ou seja, $V=V_3$; a quarta ligação sendo a um átomo de hidrogênio. Assim, cada aresta é limitada por dois pontos finais distintos: os vértices. Portanto, a relação entre o número de arestas e o número de vértices é dada por:

$$2A = 3V_3 \quad [\text{Eq. 4}]$$

Como em todos os poliedros de nosso interesse, cada vértice é ligado a apenas três arestas, nós temos, a partir da eq. 4, que:

$$V_3 = \frac{2A}{3} \quad [\text{Eq. 5}]$$

Adicionando a [Eq. 5] na [Eq. 1], temos:

$$\frac{2A}{3} - A + F = 2, \quad [\text{Eq. 6}]$$

que leva a:

$$F = 2 + \frac{A}{3} \quad [\text{Eq. 7}]$$

A [Eq. 3] pode ser rearranjada para:

$$A = \frac{1}{2}(4F_4 + 6F_6 + 8F_8) \quad [\text{Eq. 8}]$$

Substituindo a [Eq. 2][Eq. 7] e a [Eq. 8] na [Eq. 7], temos que:

$$F_4 + F_6 + F_8 = 2 + \frac{1}{6}(4F_4 + 6F_6 + 8F_8) \quad [\text{Eq. 9}]$$

$$6F_4 + 6F_6 + 6F_8 = 12 + 4F_4 + 6F_6 + 8F_8 \quad [\text{Eq. 10}]$$

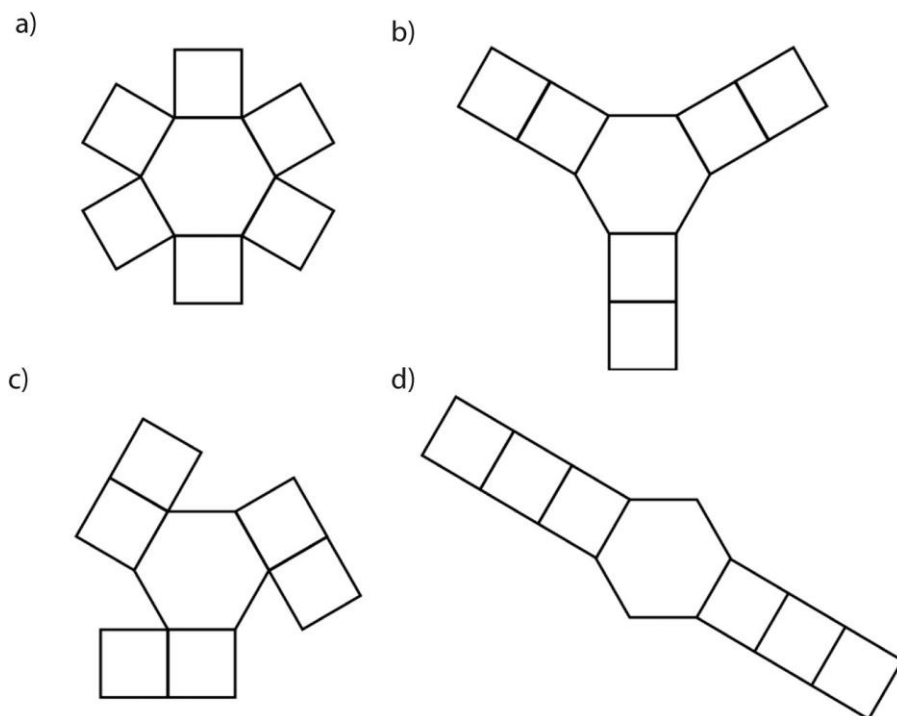
Simplificando $6F_6$ dos dois lados e resolvendo, obtemos que $F_4 = 6 + F_8$, mostrando que qualquer poliedro que possua apenas faces quadradas e hexagonais deve possuir sempre exatamente 6 faces quadradas para um número indefinido de faces hexagonais, exceto um. Já poliedros que tenham faces octogonais, terá $6 + n$ faces quadradas, no qual n é o número de faces octogonais. Assim, nesta tese, como só trabalharemos com faces quadradas e hexagonais, teremos que $F_8 = 0$, fazendo com que todos os poliedros estudados tenham 6 faces quadradas.

$$F_4 = 6 + F_8 \quad [\text{Eq. 11}]$$

Essa exceção, que não pode existir um poliedro com 6 faces quadradas e 1 face hexagonal, é porque a fórmula de Euler é uma condição necessária, mas não suficiente, para que um poliedro exista. Como pode ser intuído na

Figura 14, uma configuração de um hexágono e seis quadrados não pode ser fechada em um poliedro sem formar uma segunda face hexagonal. Consequentemente, o número de faces hexagonais deve ser zero (para o cubo) ou igual ou maior que 2 para um número constante de seis faces quadradas.

Figura 14 – Configurações planas de um hexágono e seis quadrados, das quais se pode intuir que seria impossível para qualquer um deles, ou qualquer outro para esse assunto, em um poliedro de três dimensões fechado sem criar pelo menos uma segunda face hexagonal.



Fonte: A autora (2021).

Ao relacionarmos a equação 1, o teorema de Euler, e tentarmos resolver a equação com as 6 faces quadradas e nenhuma face hexagonal, temos o seguinte resultado:

$$\begin{aligned} V - A + F &= 2 \\ 8 - 12 + 6 &= 2 \\ 2 &= 2 \end{aligned}$$

Isso indica que tal poliedro pode existir, como de fato existe: o cubo. O composto químico correspondente é o cubano que, portanto, obedece ao teorema de Euler.

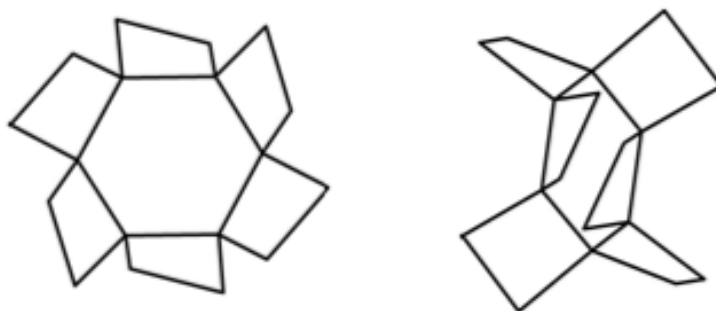
Vamos considerar agora a possibilidade da existência de um poliedro com 6 faces quadradas e apenas uma única face hexagonal, para um total de 7 faces. Neste caso, temos o seguinte:

$$\begin{aligned} V - A + F &= 2 \\ 12 - 18 + 7 &= 2 \\ 1 &\neq 2 \end{aligned}$$

Portanto, tal poliedro não pode existir. Podemos fazer outro tipo de raciocínio para chegar a este mesmo resultado. Considere as informações da Figura 15 a seguir (18 vértices, 24 arestas e 7 faces), teremos novamente um desvio do teorema de Euler:

$$\begin{aligned} V - A + F &= 2 \\ 18 - 24 + 7 &= 2 \\ 1 &\neq 2 \end{aligned}$$

Figura 15 – Estrutura formada por seis quadrados e apenas um hexágono.



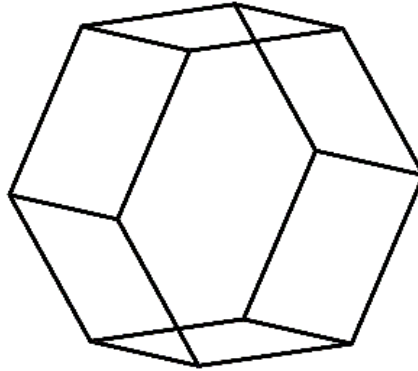
Fonte: A autora (2021).

Porém, ao considerarmos um poliedro com 6 faces quadradas e duas faces hexagonais, agora temos obediência ao teorema de Euler:

$$\begin{aligned} V - A + F &= 2 \\ 12 - 18 + 8 &= 2 \\ 2 &= 2 \end{aligned}$$

O poliedro em questão é o hexaprisma, mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Estrutura do hexaprisma.

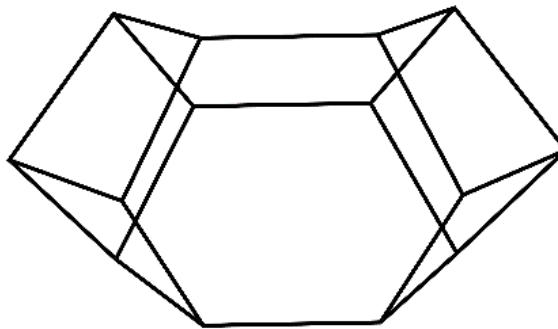


Fonte: A autora (2021).

Finalmente, o teorema também é obedecido quando o número de faces hexagonais é igual a 3. Considere, portanto, um poliedro com 3 faces hexagonais, como mostrado na Figura 17:

$$\begin{aligned} V - A + F &= 2 \\ 14 - 21 + 9 &= 2 \\ 2 &= 2 \end{aligned}$$

Figura 17 – Estrutura da pepita₁₄, com seis faces quadradas e três faces hexagonais.



Fonte: A autora (2021).

Se vale para 2 e para 3, por indução também vale para $n > 3$, por conta do próprio teorema de Euler. Então, os poliedros que podem existir com faces exclusivamente quadradas e hexagonais são aqueles formados por seis faces

quadradas apenas ou então por seis faces quadradas e um número arbitrário de faces hexagonais, maior ou igual a dois.

Ao considerarmos apenas faces quadradas e hexagonais, obtemos uma série de poliedros formados por carbonos saturados, no qual cada átomo de carbono fica em um vértice e está ligado a outros três átomos de carbono e um de hidrogênio, que se encontra sempre apontando para o lado exterior do poliedro, C_nH_n .

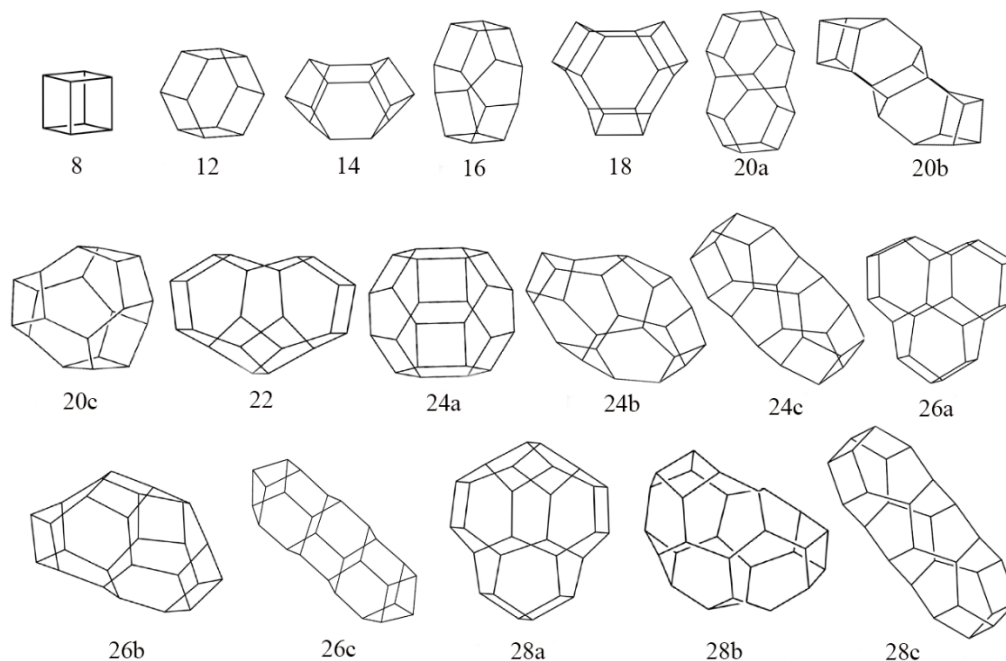
3.1.3 O design dos hidrocarbonetos C_nH_n como unidades fundamentais de um *lego molecular*

A partir deste ponto, buscamos encontrar todas as estruturas possíveis que formam poliedros com seis faces quadradas e um número arbitrário de faces hexagonais maior ou igual a dois. Para isso, utilizamos o software Blink (DIDIER LINS, LAURO; LUIZ SOARES LINS, 2007), no qual é possível gerar um catálogo mapeando todas as formas que são topologicamente únicas até um determinado tamanho desejado. O professor Lins utilizou os dados do seu trabalho sobre GEMAs (*graph encoded manifold*) (LINS, 1995), no software Blink para conseguir mapear todas as formas topologicamente diferentes e possíveis de até $n = 28$ vértices. A partir daí, é possível gerar inúmeras GEMAS, que são a representação de grafos e são formadas apenas por faces com números pares de vértices –quadrados, hexágonos, octógonos, etc. Esses grafos, em duas dimensões, conseguem representar projeções tridimensionais (sombras tridimensionais) de objetos de até sete dimensões através de códigos matemáticos. Essas sombras tridimensionais são sólidos geométricos. Dessa classe de GEMAS, selecionamos, de acordo com os critérios químicos já apresentados, a subclasse *pepitas* que é a composta pelas que têm a forma estrutural contendo seis quadrados e um número arbitrário de hexágonos igual a zero ou maior ou igual a dois. Com isso, montamos todos as gemas que formam um conjunto completo da representação em três dimensões das pepitas e assim encontramos 18 estruturas quimicamente diferentes.

Assim, geramos um conjunto de todos esses poliedros diferentes, começando pelo cubo (cubano, C_8H_8) até aqueles contendo 28 vértices, de fórmula empírica $C_{28}H_{28}$, um número que consideramos razoável explorar do ponto de vista químico. A mostra todas as estruturas químicas de todas as 18 pepitas obtidas identificadas pelo

número de vértices, ou seja, de átomos de carbono que é idêntico ao número de átomos de hidrogênio e uma letra adicional no caso de haver mais de uma dessas pepitas para um dado número de vértices.

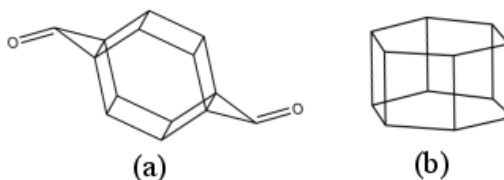
Figura 18 – Estruturas dos hidrocarbonetos C_nH_n das 18 pepitas.



Fonte: A autora (2021).

O menor poliedro contendo as seis faces quadradas e hexagonais - no caso dois hexágonos - é o conhecido hexaprisma. Sua síntese até a presente data não foi realizada, mas estruturas parecidas já foram sintetizadas como o bishomohexaprismanedione (DAILEY, 1998; TAYLOR; FORMAN; DAILEY, 1994; WANG; ZHANG; CAO, 2011) e o secohexaprismano (MEHTA; PADMA, 1991) (Figura 19).

Figura 19 – Estrutura química da bishomohexaprismanedione (a) e do secohexaprismane (b).



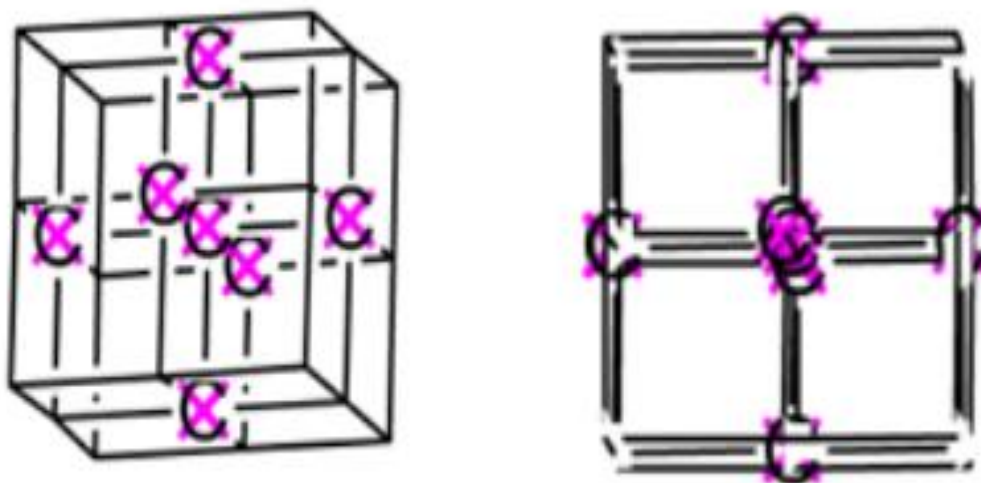
Fonte: (PADMA, 1991).

A classe pepitas, além de conter poliedros regulares contém também poliedros distorcidos, cujas estruturas ainda não foram relatadas na literatura, como as pepitas

seguintes: $C_{14}H_{14}$ (pepita₁₄), $C_{16}H_{16}$ (pepita₁₆) e $C_{18}H_{18}$ (pepita₁₈). Além das seis faces quadradas, elas têm três, quatro e cinco faces hexágonas, respectivamente. A próxima pepita $C_{20}H_{20}$, com seis hexágonos, foi simulada (SILAGHI-DUMITRESCU; HAIDUC, 1999). A pepita com sete hexágonos, $C_{22}H_{22}$ (pepita₂₂) também não é encontrada na literatura. Já a próxima pepita, $C_{24}H_{24}$ (pepita_{24a}), é simulada em alguns artigos sobre hidrocarbonetos (AZPIROZ et al., 2014) (KARPUSHENKAVA; KABO; BAZYLEVA, 2009b) e sua estrutura é equivalente à estrutura de um sistema Metal Organic Framework (MOF), a zif-8 (PAN et al., 2011). A partir dessa estrutura, o acréscimo de outro hexágono gera geometrias que não foram estudadas ou simuladas na literatura, inclusive geometrias com a mesma quantidade de carbonos e hidrogênios que a pepita_{24a}, como a pepita_{24b} e a pepita_{24c}, as quais apresentam uma organização diferente das faces. Além das pepitas com 26 carbonos e 26 hidrogênios: pepita_{26a}, pepita_{26b} e pepita_{26c}, todas com nove hexágonos e as pepitas com 28 carbonos e 28 hidrogênios: pepita_{28a}, pepita_{28b} e pepita_{28c}, todas com dez hexágonos.

Voxels são unidades de volume com capacidade de preencher completamente um espaço tridimensional. A palavra voxel é um neologismo que vem da junção das palavras volume e pixel. Portanto, o voxel é o pixel em três dimensões. Um voxel se repetindo nas três dimensões preenche, sem nenhum interstício, todo o espaço tridimensional. Matematicamente, das pepitas estudadas, apenas três são voxels: a pepita₈, a pepita₁₂ e a pepita_{24a}. No entanto, na Química, essas estruturas ao crescerem podem ocasionar ligações com coordenações diferentes do apropriado. Por exemplo, a pepita₈, que é um cubano, ao crescermos em três dimensões teremos uma estrutura como a apresentada na Figura 20. Porém, neste caso, os átomos de carbono centrais acabarão tendo coordenação 6, dificultando, portanto, sua formação. Contudo, o artigo de Correa et al (CORREA; BONEV; GALLI, 2006) menciona que a altíssimas temperaturas e pressões, o carbono pode atingir uma coordenação 6 mantendo algum caráter covalente e, além disso, metálico (EL et al., 2003).

Figura 20 – Estrutura formada a partir de fusão de moléculas de cubano, evidenciando o número de coordenação seis para o átomo de carbono central.

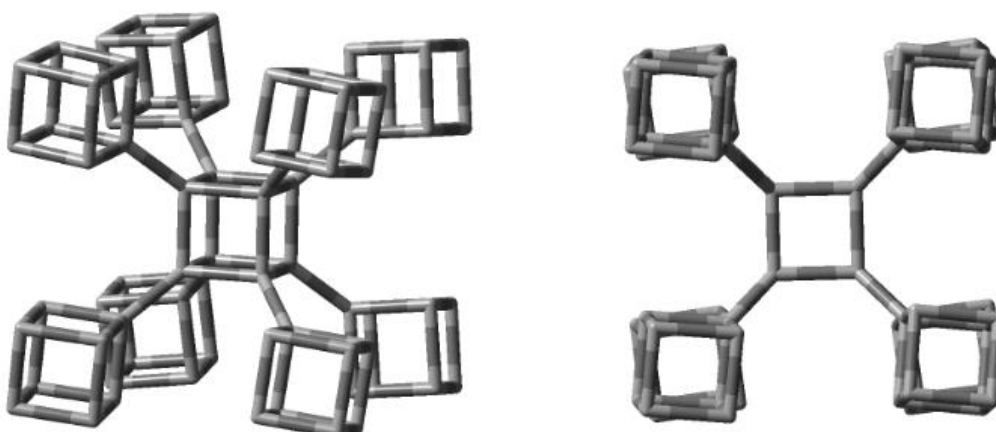


Fonte: A autora (2021).

Porém, dependendo da organização dos vários cubanos, é possível existir estruturas formadas apenas por unidades do C_8 (

Figura 21). Chen *et al.* analisaram essa estrutura e sua propriedade luminescente no azul (CHEN *et al.*, 2014).

Figura 21 – Estrutura de hidrocarbonetos formadas por unidades de C_8 analisada por Chen *et al.* (CHEN *et al.*, 2014).

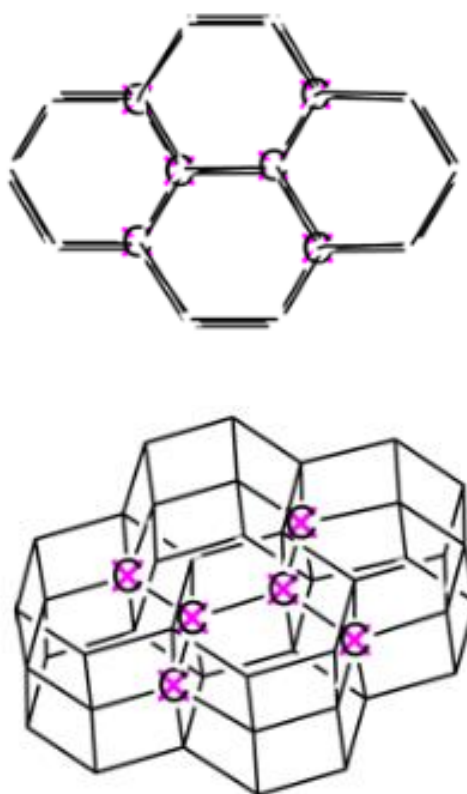


Fonte: A autora (2021).

A pepita₁₂, também conhecida como prisma hexagonal, ao ser empilhada nas três dimensões acaba ocupando todo o espaço, além de formar carbonos com

coordenação 5. Porém, um prisma hexagonal já tem a tendência de ter suas ligações quebradas para formar dois anéis benzênicos. Consequentemente, várias pepitas₁₂ unidas, como mostrado na Figura 22, tenderiam a ter suas ligações quebradas formando várias lamelas de carbono grafite.

Figura 22 – Estrutura do fusionamento da pepita₁₂, evidenciando o número de coordenação cinco para o átomo de carbono central.

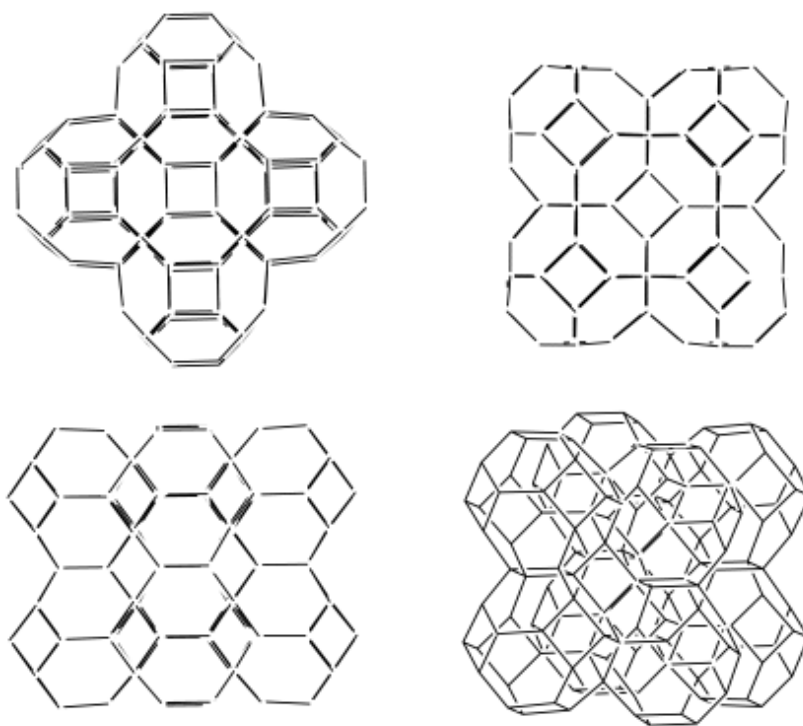


Fonte: A autora (2021).

Já a pepita_{24a} pode ser considerada um voxel quimicamente viável já que a junção de várias unidades não modifica a coordenação do carbono nem gera tendências à quebra de ligações C-C, podendo constituir, portanto, uma nova forma alotrópica do carbono (Figura 23). Essa estrutura foi mencionada no trabalho de Goresy *et al.* (EL *et al.*, 2003), que reporta sua presença, no estado natural, em um meteorito que caiu na Rússia. Resultados de difração de raios-X sugerem que esta fase de carbono tenha célula unitária cúbica e grupo de simetria espacial Pm3m (YIN *et al.*, 2015). Estudos teóricos sugerem que essa fase tenha seis átomos de carbono

por célula unitária e seja bcc-C6. O trabalho de Yin (YIN et al., 2015) sugere que essa nova fase possa vir a ser útil na área de nanomateriais na construção de estruturas com poucas camadas. O artigo de Hu *et al.*, de 2012 (HU et al., 2012), analisa a estrutura da pepita_{24a} com a adição de quatro carbonos, chamando essa estrutura de fcc-32. Seus resultados, teóricos, mostram que sua densidade é um pouco maior que a do grafite, que pode ter um bom desempenho mecânico e que é um material com uma dureza muito grande (super duro).

Figura 23 – Estrutura do fusionamento da pepita_{24a} (um voxel quimicamente viável), com um número de coordenação quatro para o átomo de carbono central.



Fonte: A autora (2021).

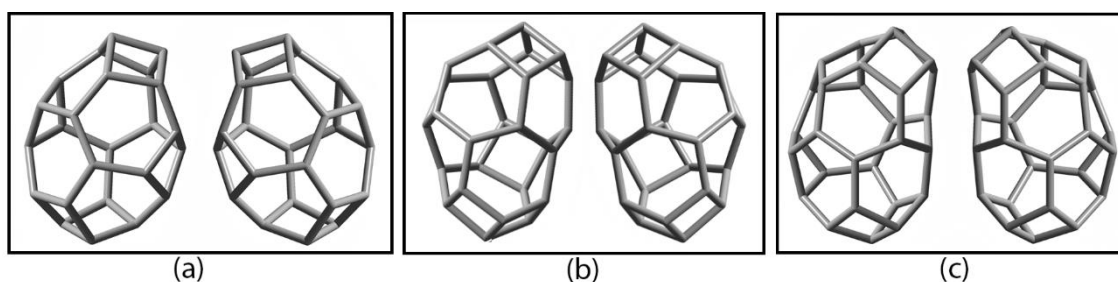
Vale destacar que a predição de propriedades de moléculas incomuns é arriscada, assim para calcular as propriedades estruturais, vibracionais e de energia do conjunto de 18 pepitas, precisávamos escolher um modelo químico quântico que fosse ao mesmo tempo preciso e viável, dado o tamanho dos sistemas que queremos estudar, ser capaz de fazer inferências fundamentadas sobre as perspectivas de suas realidades químicas. Desta forma, escolhemos o funcional ω B97XD de Chai e Head-Gordon por causa de sua inclusão de uma versão empírica da dispersão D2 de Grimme, bem como correção de longo alcance com resultados superiores (LIN et al., 2013), juntamente com o conjunto de base 6-31G* de Petersson *et al.* (PETERSSON et al., 1988), para facilidade de cálculo das grandes hiperestruturas formadas pelos

blocos de construção moleculares. Consequentemente, todas as geometrias das pepitas projetadas, bem como os sistemas em uma e duas dimensões mais complexos foram totalmente otimizadas por cálculos por meio de softwares Spartan'14 ("Spartan '14. Wavefunction Inc., Irvine, CA", [s.d.]) e Gaussian 09 (FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARICATO, M.; MARENICH, A. V.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERTS, R.; MENNUCCI, B.; HRATCH, 2009). Todas as estruturas foram caracterizadas para serem mínimas com cálculos de frequência.

3.1.4 Pepitas com quiralidade poliédrica

A partir da , as pepitas 24b, 26b e 28b apresentam propriedades quirais. De modo ilustrativo, a Figura 24, mostra seus respectivos pares de enantiômeros.

Figura 24 – Geometria otimizada dos pares quirais das pepitas (a) pepita_{24b}, (b) pepita_{26b} e (c) pepita_{28b}, utilizando o ω B97XD/6-31G*.



Fonte: A autora (2021).

3.1.5. Pepitas como Voxels

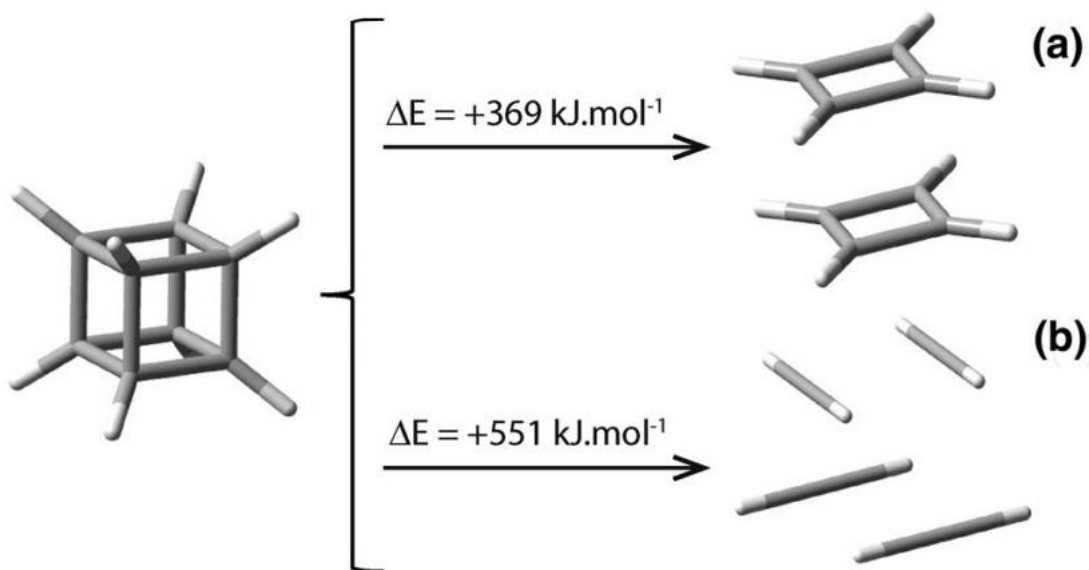
Voxels são equivalentes a pixels, porém para três dimensões (3D). Analogamente aos pixels, que podem gerar imagens de duas dimensões (2D) por justaposição, voxels, da mesma forma, podem gerar estruturas em 3D. Os voxels podem ser virtuais, como em gráficos 3D no computador ou reais como em impressoras 3D.

Para que um poliedro de carbono funcione com eficiência como um voxel, ele deve possuir a importante propriedade de preencher o espaço 3D. Essa propriedade

sendo satisfeita, ele poderia, a princípio, funcionar como um bloco de construção sólido que poderia ser usado para montar quaisquer estruturas arbitrárias em 3D.

De todas as pepitas que estudamos, em apenas três delas, os átomos de carbono definem poliedros de preenchimento de espaço que poderiam funcionar como voxels químicos: pepita₈ (cubano), pepita₁₂ (hexaprismano ou [6]-prismo) e a pepita_{24a} (um hidrocarboneto de octaedro truncado). Agora vamos considerar a pepita₈ (cubano), com grupo pontual O_h. A estabilidade química da pepita₈ em relação à auto decomposição na ausência de quaisquer outros reagentes é algo que pode ser inferido a partir de sua mudança de energia calculada correspondente da reação. Assim, consideramos a possibilidade de uma molécula de pepita₈, se dissociar em duas moléculas de ciclobutadieno ou em quatro moléculas etino, como podemos ver na Figura 25.

Figura 25 – Representação da reação de dissociação da pepita₈ em (a) dois compostos de ciclobutadieno ($C_8H_8 \rightarrow 2C_4H_4$) e (b) quatro moléculas de etino ($C_8H_8 \rightarrow 4C_2H_2$). Os valores de ΔE mostrados foram obtidos usando ω B97XD/6-31G*.



Fonte: A autora (2021).

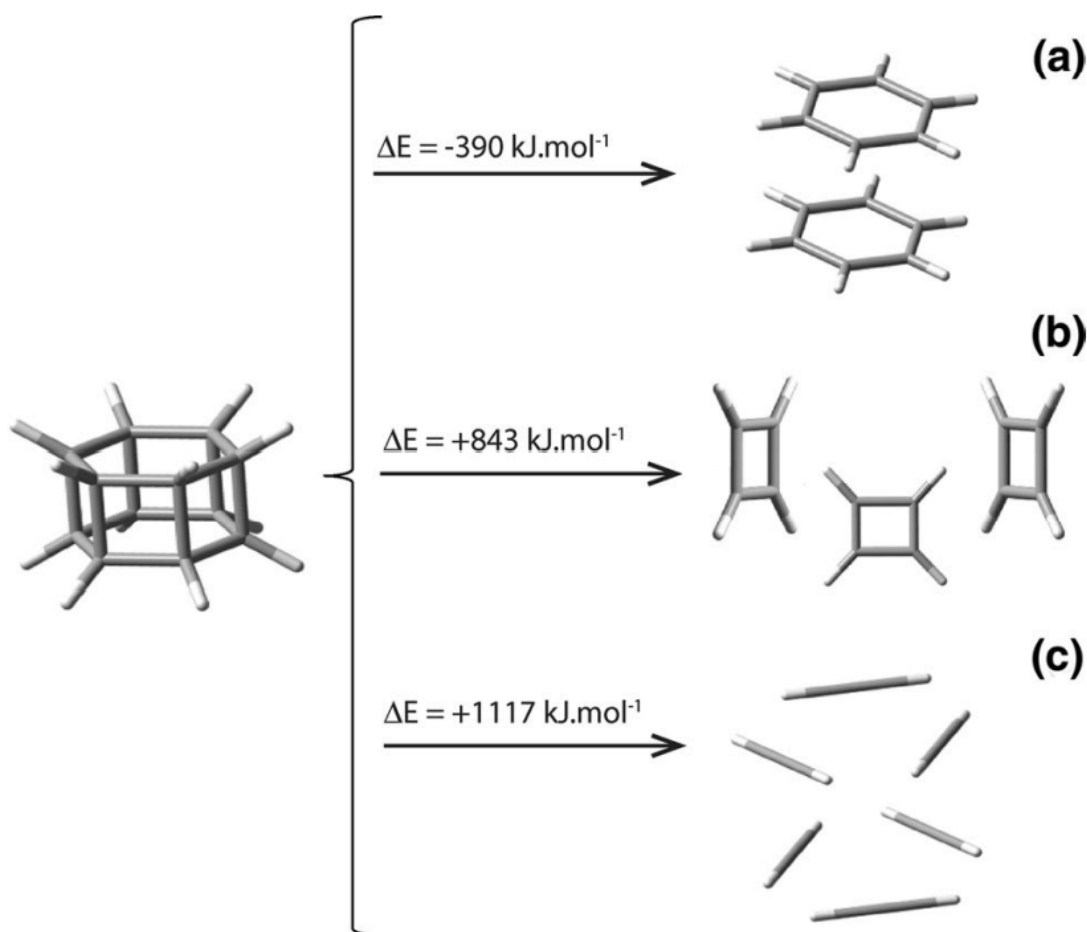
Os valores da energia dessas reações, obtidos por ω B97XD/6-31G* são iguais a +368,8 kJ e +551,2 kJ. Esses valores são grandes o suficiente para impedir a dissociação do cubano, mesmo que sua estrutura seja altamente tensionada. Os valores de ΔE indicam que essas auto decomposições favorecidas por entropia têm pouca probabilidade de ocorrer espontaneamente. Esses resultados são consistentes com o fato de que, conforme mencionado anteriormente, o cubano (pepita₈) já foi

preparado (EATON; COLE, 1964). Além disso, o crescimento do cubano em três dimensões é previsto como um alótropo estável de carbono. Na verdade, um alótropo de carbono com essa estrutura 3D poderia ser muito bem usado como um composto de armazenamento de energia e provavelmente exibiria uma densidade de massa maior quando comparado com todos os outros alótropos de carbono, incluindo o diamante.

Vamos agora examinar o caso da pepita₁₂, o hexaprismano, que tem a estrutura de um prisma com duas faces hexagonais paralelas unidas por seis faces quadradas (). O hexaprismano pode ser considerado um dímero de benzeno face a face. A energia de dissociação calculada da pepita₁₂ em duas moléculas de benzeno (Figura 26) produz um $\Delta E^{\omega B97XD/6-31G^*} = -389.8$ kJ/mol. Isso indica que, nesse caso, como o produto químico espontâneo, a auto decomposição do hexaprismano, é considerado altamente provável de ocorrer. Como reforço a essa afirmação, a cicloadição térmica de duas moléculas de benzeno [6 + 6] é de simetria proibida (ALONSO; POATER; SOLÀ, 2007). Na verdade, até agora, apesar de muitas tentativas, a pepita₁₂ (C₁₂H₁₂, hexaprismano), nunca foi sintetizada. Esses fatos apontam ainda na direção de que o crescimento da pepita₁₂ em três dimensões rapidamente transformaria, espontaneamente, esse sólido hipotético em camadas sobrepostas de grafeno, como o grafite. Recentemente, o empilhamento vertical de grafeno evoluiu para materiais com propriedades eletrônicas altamente ajustáveis e com funcionalidades únicas: as estruturas de van der Waals (vdWHs) (LIU et al., 2016). Portanto, para todos os efeitos práticos, é muito improvável que o hidrocarboneto de pepita₁₂ possa ser útil como voxel químico. No entanto, o conceito geométrico de um poliedro hexaprismano como um voxel químico foi recentemente realizado pela síntese de estruturas orgânicas metálicas em camadas de pilares isoreticulares exibindo propriedades como atividade catalítica (ZHANG et al., 2020).

Duas outras situações de auto dissociação que poderiam ser pensadas para a pepita₁₂ seriam: (i) auto dissociação em 3 moléculas de ciclobutadieno, ou seja C₁₂H₁₂ → 3 C₄H₄ com um valor de $\Delta E^{\omega B97XD/6-31G^*} = +843,2$ kJ e, (ii) auto dissociação em 6 moléculas de etino C₁₂H₁₂ → 6C₂H₂, com um valor de $\Delta E^{\omega B97XD/6-31G^*} = +1116,8$ kJ, como pode ser visto na Figura 26. Esses dois valores positivos calculados revelam, como esperado, que a auto decomposição da pepita₁₂ em duas moléculas de benzeno é a que tem mais probabilidade de ocorrer espontaneamente.

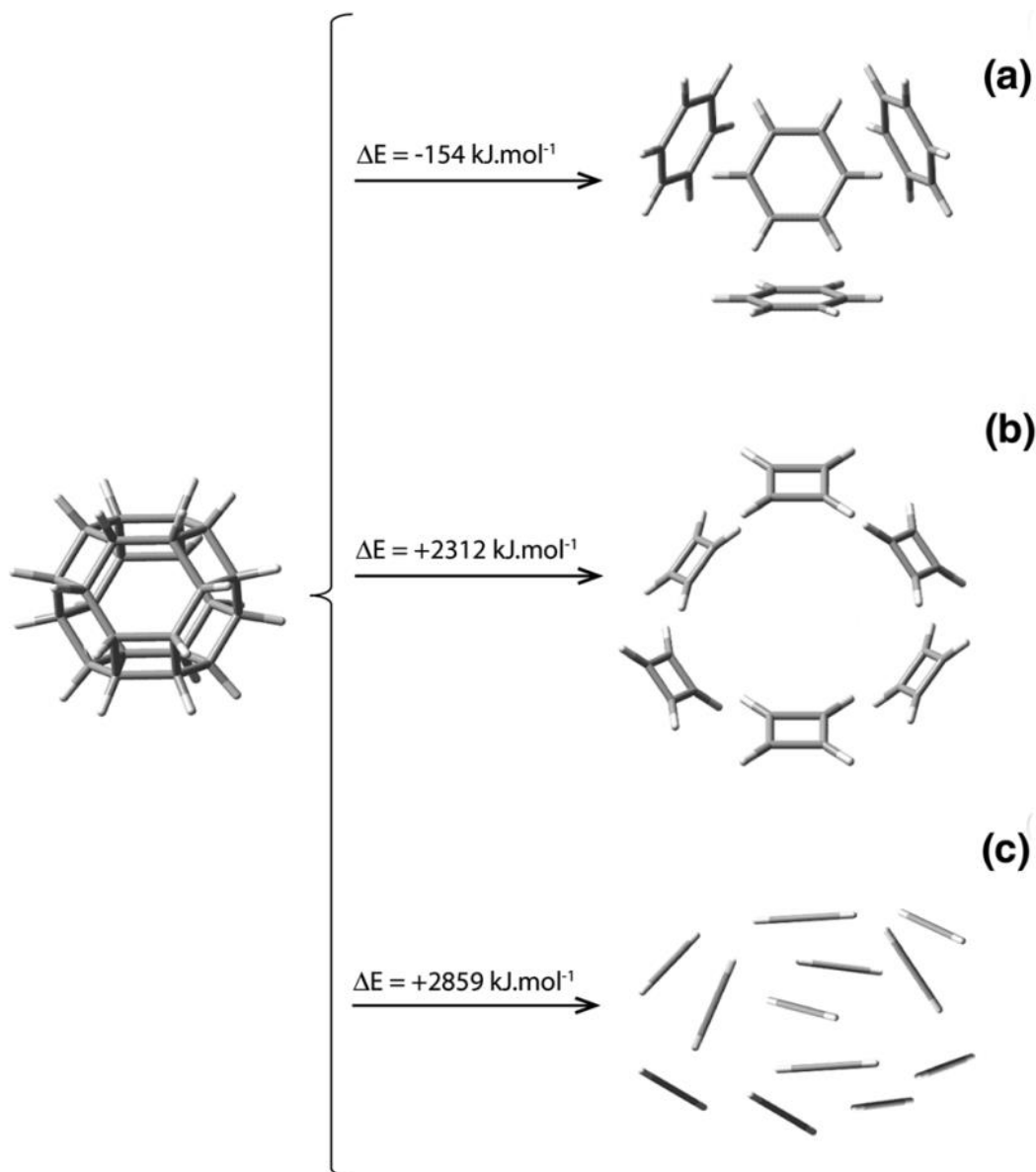
Figura 26 – Representação da reação de dissociação da pepita₁₂ em (a) duas moléculas de benzeno, $C_{12}H_{12} \rightarrow 2 C_6H_6$, (b) três compostos de ciclobutadienos, $C_{12}H_{12} \rightarrow 3 C_4H_4$ e (c) seis moléculas de etino, $C_{12}H_{12} \rightarrow 6 C_2H_2$. Os valores de ΔE mostrados foram obtidos usando $\omega B97XD/6-31G^*$.



Fonte: A autora (2021).

O terceiro e último voxel de carbono é a pepita_{24a}, que tem a forma geométrica de um octaedro truncado: um sólido arquimediano que preenche o espaço exibindo muitas propriedades geométricas. A pepita_{24a} é um hidrocarboneto C_nH_n . Assim não é como o fullereno C_{24} que apresenta a mesma estrutura mas é formada apenas com carbono (CAI; KANG; XU, 2019) e ambas são geometricamente equivalentes ao ZIF-8, uma estrutura de metal-orgânica muito estável e amplamente pesquisada (PAN et al., 2011). Devido à sua alta simetria e ligações químicas muito menos tensionadas do que a pepita₈ ou a pepita₁₂, a pepita_{24a} é uma possibilidade de ser considerada um voxel de carbono. Vamos agora prosseguir examinando primeiro suas três formas possíveis de auto decomposição: (i) em quatro moléculas de benzeno, com um valor de $\Delta E_{\omega B97XD/6-31G^*} = -154,3 \text{ kJ}$; (ii) em 6 moléculas de ciclobutadieno, com um valor de $\Delta E_{\omega B97XD/6-31G^*} = +2311,6 \text{ kJ}$ e; (iii) em 12 moléculas de acetileno, com um valor de $\Delta E_{\omega B97XD/6-31G^*} = +2858,9 \text{ kJ}$ (Figura 27).

Figura 27 – Representação da reação de dissociação da pepita_{24a} em (a) quatro moléculas de benzeno, $C_{24}H_{24} \rightarrow 4C_6H_6$, (b) seis compostos de ciclobutadieno, $C_{24}H_{24} \rightarrow 6C_4H_4$ e (c) doze moléculas de etino $C_{24}H_{24} \rightarrow 12C_2H_2$. Os valores de ΔE mostrados foram obtidos usando ω B97XD/6-31G*.



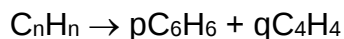
Fonte: A autora (2021).

Esses resultados indicam que a pepita_{24a}, embora possivelmente instável em relação a auto decomposição em 4 moléculas de benzeno, pode ser expandida como voxel em um sólido 3D, que constituiria uma forma de alótropo de carbono. Por ser constituída apenas de átomos de carbono e anéis vicinais não coplanares de seis membros, não pode ser dividida em moléculas de benzeno ou em camadas de grafeno que se beneficiariam da deslocalização de elétrons para estabilização. O arranjo geométrico dos hexágonos apenas de carbono em um sólido 3D perfeitamente

compactado, colocando cada átomo de carbono em uma condição de equilíbrio de forças, certamente impediria sua auto decomposição. Sua expansão infinita em 3D leva a um composto sólido apenas de carbono que constituiria um alótropo de carbono. Tanto é verdade que numa amostra foi encontrada e devidamente caracterizada como um polimorfo de carbono cristalino natural, super duro e transparente da cratera de impacto em Popigai na Rússia, formada devido a um evento de onda de choque natural (EL et al., 2003) e estabelecida por ser consistente com tal estrutura (YIN et al., 2015).

3.1.6 Estabilidade das pepitas

Agora, voltamos a atenção para as estabilidades estruturais de todas as pepitas. Devido à sua fórmula molecular, sua auto dissociação em compostos de anéis é um pouco mais complexa, sendo necessariamente pelo menos uma mistura de benzeno e ciclobutadieno, de acordo com



no qual $n = 6p + 4q$, com n , p e q sendo números inteiros. Além disso, pode haver várias combinações de números inteiros de p e q que resolvem essa expressão para um determinado valor inteiro de n . No entanto, devido às suas formas geométricas, nem sempre é possível que essas pepitas sejam desmontadas em combinações de moléculas de benzeno e ciclobutadieno de acordo com qualquer par estequiometricamente possível de valores de p e q . Na verdade, algumas dessas quebras de ligações podem ser de forma proibida. Finalmente, auto dissociações poderiam acontecer em moléculas de etino de acordo com $C_nH_n \rightarrow (n/2) C_2H_2$, uma reação que nem sempre seria possível, uma vez que n é necessariamente um número par e não há restrições geométricas para quaisquer arestas a serem destacadas dos poliedros. A Tabela 1 mostra as energias calculadas usando ω B97XD/6-31G* para todas as auto dissociações permitidas de todas as pepitas estudadas.

Tabela 1 – Valores de energia para a forma que permitiram reações de dissociação das pepitas estudadas em compostos C_6H_6 e/ou C_4H_4 , ou em C_2H_2 . Todos os cálculos utilizaram $\omega B97XD/6-31G^*$. Os valores das energias são dados em unidades de kJ.mol^{-1} pois se referem a reações químicas envolvendo apenas um mol de reagente.

Composto	Reação	$\Delta E_{\omega B97XD/6-31G^*} (\text{kJ.mol}^{-1})$
Pepita₈	$C_8H_8 \rightarrow 2C_4H_4$	+368,8
	$C_8H_8 \rightarrow 4C_2H_2$	+551,2
Pepita₁₂	$C_{12}H_{12} \rightarrow 2C_6H_6$	-389,8
	$C_{12}H_{12} \rightarrow 3C_4H_4$	+843,17
	$C_{12}H_{12} \rightarrow 6C_2H_2$	+1116,8
Pepita₁₄	$C_{14}H_{14} \rightarrow C_6H_6 + 2C_4H_4$	+563,0
	$C_{14}H_{14} \rightarrow 7C_2H_2$	+1498,7
Pepita₁₆	$C_{16}H_{16} \rightarrow 4C_4H_4$	+1412,6
	$C_{16}H_{16} \rightarrow 2C_6H_6 + C_4H_4$	+179,6
	$C_{16}H_{16} \rightarrow 8C_2H_2$	+1777,5
Pepita₁₈	$C_{18}H_{18} \rightarrow 3C_6H_6$	-198,9
	$C_{18}H_{18} \rightarrow C_6H_6 + 3C_4H_4$	+1034,1
	$C_{18}H_{18} \rightarrow 9C_2H_2$	+2061,1
Pepita_{20a}	$C_{20}H_{20} \rightarrow 2C_6H_6 + 2C_4H_4$	+650,5
	$C_{20}H_{20} \rightarrow 10C_2H_2$	+2339,5
Pepita_{20b}	$C_{20}H_{20} \rightarrow 2C_6H_6 + 2C_4H_4$	+684,2
	$C_{20}H_{20} \rightarrow 10C_2H_2$	+2373,3
Pepita_{20c}	$C_{20}H_{20} \rightarrow 2C_6H_6 + 2C_4H_4$	+621,0
	$C_{20}H_{20} \rightarrow 10C_2H_2$	+2310,0
Pepita₂₂	$C_{22}H_{22} \rightarrow 3C_6H_6 + C_4H_4$	+260,4
	$C_{22}H_{22} \rightarrow C_6H_6 + 4C_4H_4$	+1493,4
	$C_{22}H_{22} \rightarrow 11C_2H_2$	+2611,6
Pepita_{24a}	$C_{24}H_{24} \rightarrow 4C_6H_6$	-154,3
	$C_{24}H_{24} \rightarrow 6C_4H_4$	+2311,6
	$C_{24}H_{24} \rightarrow 12C_2H_2$	+2858,9
Pepita_{24b}	$C_{24}H_{24} \rightarrow 4C_6H_6$	-186,6
	$C_{24}H_{24} \rightarrow 2C_6H_6 + 3C_4H_4$	+1046,3
	$C_{24}H_{24} \rightarrow 12C_2H_2$	+2826,6
Pepita_{24c}	$C_{24}H_{24} \rightarrow 4C_6H_6$	-97,2
	$C_{24}H_{24} \rightarrow 2C_6H_6 + 3C_4H_4$	+1135,8
	$C_{24}H_{24} \rightarrow 12C_2H_2$	+2916,1
Pepita_{26a}	$C_{26}H_{26} \rightarrow 3C_6H_6 + 2C_4H_4$	+651,9
	$C_{26}H_{26} \rightarrow 13C_2H_2$	+3094,3
Pepita_{26b}	$C_{26}H_{26} \rightarrow 3C_6H_6 + 2C_4H_4$	+694,8
	$C_{26}H_{26} \rightarrow 13C_2H_2$	+3137,2
Pepita_{26c}	$C_{26}H_{26} \rightarrow 3C_6H_6 + 2C_4H_4$	+783,2
	$C_{26}H_{26} \rightarrow C_6H_6 + 5C_4H_4$	+2016,2
	$C_{26}H_{26} \rightarrow 13C_2H_2$	+3225,6
Pepita_{28a}	$C_{28}H_{28} \rightarrow 4C_6H_6 + C_4H_4$	+244,6
	$C_{28}H_{28} \rightarrow 2C_6H_6 + 4C_4H_4$	+1477,6
	$C_{28}H_{28} \rightarrow 14C_2H_2$	+3349,1
Pepita_{28b}	$C_{28}H_{28} \rightarrow 4C_6H_6 + C_4H_4$	+245,1

Pepita_{28c}	$C_{28}H_{28} \rightarrow 2C_6H_6 + 4C_4H_4$	+1478,1
	$C_{28}H_{28} \rightarrow 14C_2H_2$	+3349,6
	$C_{28}H_{28} \rightarrow 4C_6H_6 + C_4H_4$	+394,8
	$C_{28}H_{28} \rightarrow 2C_6H_6 + 4C_4H_4$	+1627,8
	$C_{28}H_{28} \rightarrow 14C_2H_2$	+3499,3

Fonte: A autora (2021).

Da Tabela 1, temos que dissociações completas em moléculas de etino são improváveis de acontecer para todas as pepitas, acontecendo o mesmo para auto dissociações que produzam qualquer número de moléculas de ciclobutadieno. Assim, podemos dividir as pepitas em dois grupos, de acordo com suas energias de reação de auto dissociação em $\omega B97XD/6-31G^*$.

O primeiro grupo de pepitas é composto por aquelas com pelo menos um dos valores de $\Delta E^{\omega B97XD/6-31G^*}$ calculados sendo negativo: pepita₁₂ (hexaprismano), pepita₁₈ e todas as pepitas com 24 carbonos. Essas são as pepitas que podem ser menos estáveis.

Por sua vez, o segundo grupo, são os das pepitas potencialmente mais estáveis, que engloba as pepitas 8, 14, 16, 20a, 20b, 20c, 22, 26a, 26b, 26c, 28a, 28b e 28c. Esse grupo inclui a pepita 26b e 28b que exibem quiralidade poliédrica. Pelo que sabemos até o momento, nenhum deles foi relatado na literatura, nem mesmo com a possibilidade teórica. Tais resultados revelam que a maioria das pepitas projetadas são aparentemente estáveis energeticamente e, provavelmente, não são facilmente capazes de se auto dissociar em compostos orgânicos mais simples.

Por outro lado, pepitas do tipo $C_{20}H_{20}$, $C_{24}H_{24}$, $C_{26}H_{26}$ e $C_{28}H_{28}$ foram projetadas para conter isômeros estruturais. Ao avaliar a estabilidade energética desses sistemas, a Tabela 2 a seguir, mostra os valores de energia para todas as possibilidades favoráveis de isomerização entre esses isômeros. Observando a Tabela 2, as pepitas previstas mais favoráveis de ocorrer são: pepita_{20c}, pepita_{24b}, pepita_{26a} e pepita_{28a}.

Tabela 2 – Valores de energia para os processos de isomerização entre isômeros estruturais dos tipos $C_{20}H_{20}$, $C_{24}H_{24}$, $C_{26}H_{26}$ e $C_{28}H_{28}$. Todos os valores foram calculados usando ω B97XD/6-31G*. Os valores das energias são dados em unidades de kJ.mol^{-1} pois se referem a reações químicas envolvendo apenas um mol de reagente.

Fórmula molecular	Reação	Energias de isomerização (kJ.mol^{-1})
$C_{20}H_{20}$	pepita _{20a} → pepita _{20b}	-33,7
	pepita _{20c} → pepita _{20a}	-29,5
	pepita _{20c} → pepita _{20b}	-63,2
$C_{24}H_{24}$	pepita _{24b} → pepita _{24a}	-32,3
	pepita _{24a} → pepita _{24c}	-57,1
	pepita _{24b} → pepita _{24c}	-89,4
$C_{26}H_{26}$	pepita _{26a} → pepita _{26b}	-42,9
	pepita _{26a} → pepita _{26c}	-131,3
	pepita _{26b} → pepita _{26c}	-88,4
$C_{28}H_{28}$	pepita _{28a} → pepita _{28b}	-0,5
	pepita _{28a} → pepita _{28c}	-150,2
	pepita _{28b} → pepita _{28c}	-149,7

Fonte: A autora (2021).

3.1.7 Propriedades vibracionais

Nesta seção, vamos analisar as propriedades vibracionais das pepitas, ou seja, como elas variam de duras e inflexíveis a moles e maleáveis conforme o número de vértices (átomos de carbono) aumenta. Consideramos a rigidez uma propriedade desejável em um composto poliédrico de geometria restrita, contribuindo para sua maior estabilidade estrutural e para outras propriedades, como menos suscetibilidade ao relaxamento térmico de estados excitados. Nesse sentido, nesta tese, usamos a menor frequência vibracional calculada para cada pepita como medida de rigidez: quanto maior essa frequência, mais rígido será o composto. Vale destacar que o modo vibracional mais baixo, geralmente, corresponde a um movimento coletivo de todos os átomos da molécula, vibrando de forma sincronizada ao longo da coordenada normal correspondente.

A Tabela 3, a seguir, mostra os valores das frequências para os modos vibracionais mais baixos de cada uma das 18 pepitas, após a otimização de geometria usando ω B97XD/6-31G*. Para fins de comparação, a Tabela 3 também mostra a frequência vibracional mais baixa de outros compostos, no qual pode-se ver que, como esperado, os compostos cíclicos são geralmente mais rígidos do que os lineares. Além disso, a presença de ligações duplas certamente aumenta a rigidez em compostos semelhantes.

Primeiro, considerando o caso da pepita₈ (cubano, C₈H₈), ela pode ser considerada como tendo sido formada por dois ciclobutadienos empilhados. Dessa forma, temos que o cubano ($\nu^{\omega\text{B97XD/6-31G}^*} = 628 \text{ cm}^{-1}$) é mais rígido que um ciclobutadieno ($\nu^{\omega\text{B97XD/6-31G}^*} = 547 \text{ cm}^{-1}$), indicando uma estrutura mais resistente. Pelo contrário, a pepita₁₂ ($\nu^{\omega\text{B97XD/6-31G}^*} = 394 \text{ cm}^{-1}$) o 6-prismano, que pode ser considerada como tendo sido formada por duas moléculas de benzeno empilhadas é, na verdade, mais flexível que o benzeno, que tem o $\nu^{\omega\text{B97XD/6-31G}^*}$ no valor de 414 cm^{-1} . Em geral pode se argumentar que quanto mais robusta a estrutura, mais difícil é a sua desmontagem. Consequentemente, como discutido anteriormente, a pepita₁₂ se desmontaria facilmente em duas moléculas de benzeno.

Tabela 3 – Valores de frequências do primeiro modo vibracional das 18 pepitas com o DFT $\omega\text{B97XD/6-31G}^*$ e alguns outros compostos para fins de comparação.

Pepita	$\nu^{\omega\text{B97XD}}(\text{cm}^{-1})$
Pepita ₈	628
Pepita ₁₂	394
Pepita ₁₄	328
Pepita ₁₆	335
Pepita ₁₈	355
Pepita _{20a}	227
Pepita _{20b}	242
Pepita _{20c}	301
Pepita ₂₂	305
Pepita _{24a}	372
Pepita _{24b}	255
Pepita _{24c}	172
Pepita _{26a}	257
Pepita _{26b}	264
Pepita _{26c}	177
Pepita _{28a}	263
Pepita _{28b}	245
Pepita _{28c}	143
ciclobutadieno, C ₄ H ₄	547
ciclobutano, C ₄ H ₈	175
n-butano, C ₄ H ₁₀	123
benzeno, C ₆ H ₆	414
ciclohexano, C ₆ H ₁₂	232
n-hexano, C ₆ H ₁₄	74
n-octacosano, C ₂₈ H ₅₈	7

Fonte: A autora (2021).

Se considerarmos todas as outras pepitas, da pepita₁₄ à pepita_{28c}, uma delas, a pepita_{24a}, se destaca por ser mais rígida, tendo um valor $\nu^{\omega\text{B97XD/6-31G}^*}$ de 372 cm^{-1} . Essa pepita_{24a} é certamente especial, exibindo uma estrutura muito simétrica. Isso

aponta para uma estrutura molecular com forças muito mais equilibradas em cada átomo do que das outras pepitas. Isso reforça a possibilidade de sua expansão em três dimensões, como discutido anteriormente, como provavelmente um alótropo de carbono muito estável que provavelmente exibirá propriedades físicas únicas.

Todas as outras pepitas exibem uma rigidez aparentemente grande o suficiente para garantir sua estabilidade estrutural.

Naturalmente, conforme aumenta o número de átomos de carbono na estrutura, as pepitas tendem a se tornar cada vez menos rígidas. No entanto, sua rigidez, é claro, ainda é muito maior comparada àquelas exibidas pelos n-alcanos e até mesmo pelos alcanos cíclicos com o mesmo número de átomos de carbono. Tudo isso aponta na direção de que todas elas poderiam ser sintetizadas, já que o cubano, que é desafiador, tem sido.

Por mais rígidas que sejam, as pepitas podem ser fundidas para formar estruturas ainda maiores, gerando uma variedade de formas que podem produzir sólidos regulares e irregulares, estruturas porosas, etc., com muitas aplicações potenciais para a ciência de materiais. Para examinar essas possibilidades, vamos agora nos voltar para as suas propriedades energéticas de fusão.

3.1.8 Energias das reações face a face das pepitas

Para sermos capazes de produzir novas estruturas em uma, duas ou três dimensões a partir das pepitas consideradas nesta tese, iremos estudar agora a capacidade desses sistemas em realizar reações de fusão face a face, ou reações de fusionamento. Como as pepitas apresentam faces quadradas e hexagonais, seus crescimentos devem ocorrer por meio de reações de fusão de duas faces quadradas ou duas faces hexagonais. No entanto, nem todas essas fusões face a face podem ocorrer, pois algumas dessas faces não são exatamente planas, mas sim polígonos levemente inclinados, cujos vértices não são todos coplanares. Em tais casos, para que ocorra uma fusão, o requisito de complementariedade espacial pode nem sempre ser possível porque faces hexagonais tendem a ser todas côncavas. Por outro lado, as faces quadradas desses poliedros são quase todas invariavelmente planas.

Portanto, as reações de fusão de face geralmente ocorrem com mais frequência por meio de faces quadradas, em vez de por meio das faces hexagonais.

Consideremos primeiro, as reações de faces mais prováveis apenas entre duas pepitas idênticas. Obviamente, entre duas faces quadradas, as fusões podem ocorrer em até 4 orientações relativas diferentes de uma face em relação a outra. Da mesma forma, com as faces hexagonais, as fusões podem ocorrer em até 6 dessas diferentes orientações relativas, todas levando a um grande número de possibilidades. A Tabela 4 mostra as energias das reações, uma para cada tipo de fusão (sempre que possível) que apresentou os menores valores de energia de reação usando ω B97XD/6-31G* para cada par de pepitas idênticas. Os resultados da Tabela 4 indicam que, embora existam 18 fusões de face quadrada, o número de fusões de face hexagonal possíveis é apenas 5. Os valores de energia das reações de fusão de face hexagonal variam de -185,5 kJ para a pepita_{24a} a +638,8 kJ para a pepita₁₂, com os mesmos números para reações de fusão de face quadrada variando de -80,2 kJ, para a pepita_{26b} a +427,4 kJ para a pepita₈ (cubano). Embora quanto maior a pepita, mais provável é que exiba energias de reação de fusão facial negativa, notamos uma exceção a essa regra: entre as 18 pepitas projetadas nesta tese, duas moléculas idênticas do voxel de carbono (pepita_{24a}) devem realizar reações de fusão de face hexagonal com maior valor negativo ($\Delta E^{\omega\text{B97XD/6-31G}^*} = -185,0$ kJ.). Portanto, de todas as pepitas estudadas, está previsto que a pepita_{24a} exiba uma maior aptidão para ser aplicada em crescimentos em uma, duas ou três dimensões, especialmente quando se considera suas características de voxel.

Tabela 4 – Valores de energia de reação de fusão mais estáveis de duas pepitas idênticas, seja por meio de faces quadradas, liberando C_4H_8 ou, sempre que possível, por meio de faces hexagonais planares, liberando C_6H_{12} . Todos os cálculos são por $\omega B97XD/6-31G^*$.

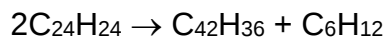
Tipo de pepita	Reação de fusão	$\Delta E_{\omega B97XD}$ (kJ)
pepita₈	$2 C_8H_8 \rightarrow C_{12}H_8 + C_4H_8$	+427,4
pepita₁₂	$2 C_{12}H_{12} \rightarrow C_{20}H_{16} + C_4H_8$	-15,1
pepita₁₂	$2 C_{12}H_{12} \rightarrow C_{18}H_{12} + C_6H_{12}$	+638,8
pepita₁₄	$2 C_{14}H_{14} \rightarrow C_{24}H_{20} + C_4H_8$	+101,1
pepita₁₆	$2 C_{16}H_{16} \rightarrow C_{28}H_{24} + C_4H_8$	-21,3
pepita₁₈	$2 C_{18}H_{18} \rightarrow C_{32}H_{28} + C_4H_8$	-69,7
pepita₁₈	$2 C_{18}H_{18} \rightarrow C_{30}H_{24} + C_6H_{12}$	-128,4
pepita_{20a}	$2 C_{20}H_{20} \rightarrow C_{36}H_{32} + C_4H_8$	-34,3
pepita_{20b}	$2 C_{20}H_{20} \rightarrow C_{36}H_{32} + C_4H_8$	+169,0
pepita_{20c}	$2 C_{20}H_{20} \rightarrow C_{36}H_{32} + C_4H_8$	-77,1
pepita₂₂	$2 C_{22}H_{22} \rightarrow C_{40}H_{36} + C_4H_8$	-71,3
pepita_{24a}	$2 C_{24}H_{24} \rightarrow C_{44}H_{40} + C_4H_8$	+176,6
pepita_{24a}	$2 C_{24}H_{24} \rightarrow C_{42}H_{36} + C_6H_{12}$	-185,0
pepita_{24b}	$2 C_{24}H_{24} \rightarrow C_{44}H_{40} + C_4H_8$	-76,0
pepita_{24c}	$2 C_{24}H_{24} \rightarrow C_{44}H_{40} + C_4H_8$	-35,3
pepita_{26a}	$2 C_{26}H_{26} \rightarrow C_{48}H_{44} + C_4H_8$	-47,8
pepita_{26b}	$2 C_{26}H_{26} \rightarrow C_{48}H_{44} + C_4H_8$	-80,2
pepita_{26c}	$2 C_{26}H_{26} \rightarrow C_{48}H_{44} + C_4H_8$	+100,3
pepita_{28a}	$2 C_{28}H_{28} \rightarrow C_{52}H_{48} + C_4H_8$	-73,3
pepita_{28a}	$2 C_{28}H_{28} \rightarrow C_{50}H_{44} + C_6H_{12}$	+115,2
pepita_{28b}	$2 C_{28}H_{28} \rightarrow C_{52}H_{48} + C_4H_8$	-10,2
pepita_{28b}	$2 C_{28}H_{28} \rightarrow C_{50}H_{44} + C_6H_{12}$	-43,6
pepita_{28c}	$2 C_{28}H_{28} \rightarrow C_{52}H_{48} + C_4H_8$	-38,3

Fonte: A autora (2021)

3.1.9 Crescimento das pepitas

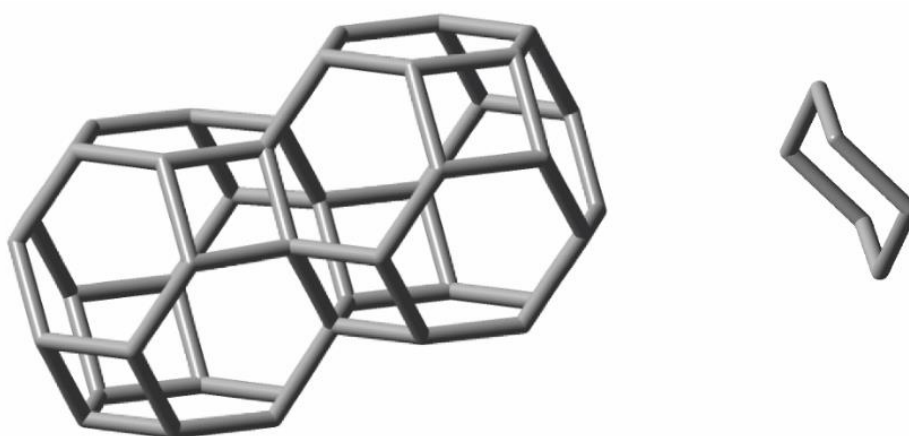
Após as reações face a face, as pepitas podem crescer em estruturas regulares e irregulares. Vamos primeiro considerar possíveis compostos fundidos exibindo estruturas com padrões regulares. Os mais simples desses padrões são as tesselações: cobrir o espaço bidimensional com pepitas, sem sobreposições ou lacunas. O preenchimento pode ocorrer em uma, duas ou três dimensões e são o resultado de reações de fusão face a face de pepitas iguais ou da combinação de pepitas, sendo formadas por translações, rotações ou reflexos. Os voxels de carbono (pepita₈, pepita₁₂ e pepita_{24a}) seriam candidatos naturais para cobrir todo o espaço. No entanto, como já explicado anteriormente, apenas a pepita_{24a} tornaria tal voxel quimicamente viável para esta finalidade. Assim, primeiro consideremos o

crescimento da pepita_{24a} em uma dimensão (1D). As reações de fusão idealizadas entre duas delas é através de uma de suas faces hexagonais, que são equivalentes:



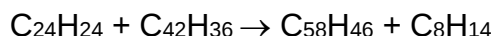
no qual $\Delta E_{\omega\text{B97XD/6-31G}^*}$ é -185,0 kJ. A Figura 28 mostra sua geometria otimizada junto com o ciclohexano, que é liberado nos produtos, para facilitar a visualização.

Figura 28 – Esquerda: geometria otimizada 1D $\text{C}_{42}\text{H}_{36}$ obtido da fusão face a face hexagonal linear da pepita 24a. À direita: a molécula de ciclohexano liberada C_6H_{12} .



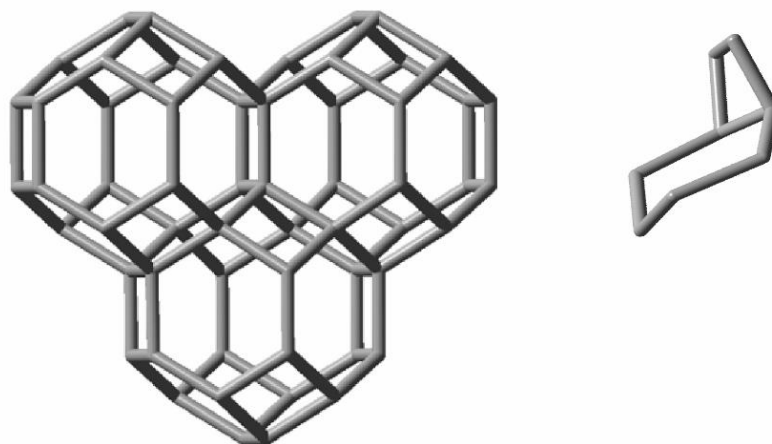
Fonte: A autora (2021).

Em seguida, para avaliar a capacidade da pepita_{24a} em gerar tesselações 2D, a seguinte reação de fusão foi idealizada:



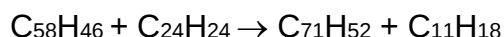
como mostrado na Figura 29, onde à direita está o C_8H_{14} - (1R,6S)-biciclo[4.2.0] octano, sendo subproduto da reação - e à esquerda está o $\text{C}_{58}\text{H}_{46}$. O valor previsto da energia dessa reação é -85 kJ ($\omega\text{B97XD/6-31G}^*$). Devido a seu arranjo estrutural em 2D, sua estabilidade é substancialmente mais acentuada quando comparada com a formação do composto $\text{C}_{42}\text{H}_{36}$ em 1D essencialmente linear (Figura 28). Isso ocorre porque agora há uma maior quantidade de reações viáveis.

Figura 29 – Esquerda: geometria otimizada em duas dimensões $C_{58}H_{46}$ obtida pela fusão de três moléculas de pepita_{24a}. À direita: a molécula de (1R, 6S)-biciclo [4.2.0] octano liberada (C_8H_{14}).



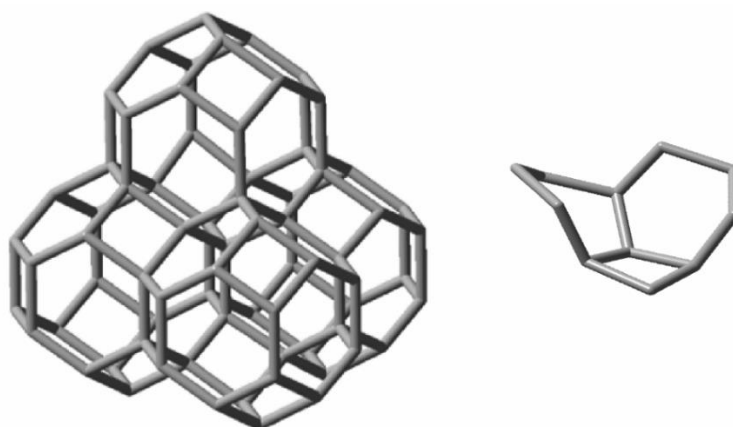
Fonte: A autora (2021).

Finalmente, vamos avaliar a capacidade da pepita_{24a} em gerar estruturas em três dimensões. A seguinte reação de fusão idealizada foi considerada:



no qual o $C_{11}H_{18}$, chamado de (1s,1aS,4ar,7ar) – nonaidro-1H-ciclobuta[de] naftaleno, é um dos produtos da reação.

Figura 30 – Esquerda: geometria otimizada em três dimensões $C_{71}H_{52}$ obtido a partir do crescimento da pepita_{24a}. À direita: a molécula de (1s,1aS,4ar,7ar) – nonaidro-1H-ciclobuta[de] naftaleno liberada, $C_{11}H_{18}$.

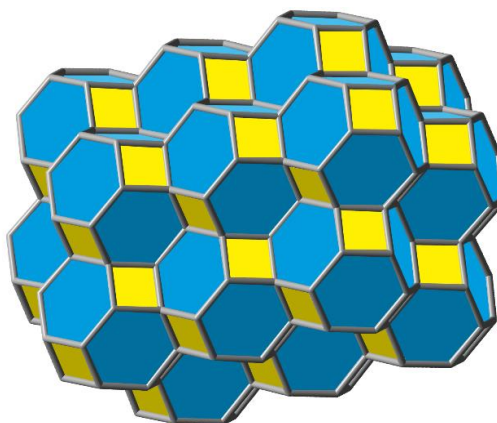


Fonte: A autora (2021).

A expansão infinita em três dimensões desse poliedro levará a um composto apenas de carbono que constituiria um alótropo de carbono (YIN et al., 2015). Uma

imagem de um modelo sólido de uma peça desse alótropo pode ser vista na Figura 31 abaixo. É digno de nota que, agindo como um voxel de carbono que preenche todo o espaço dessa maneira, pelo menos em princípio, a pepita_{24a} poderia ser empregada para gerar qualquer estrutura em três dimensões.

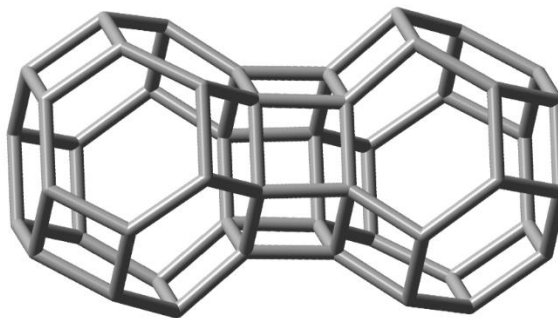
Figura 31 – Uma visão sólida do alótropo de carbono em três dimensões formada por fusões de vários voxels (pepita_{24a}), que preenchem o espaço contendo 252 átomos de carbono.



Fonte: A autora (2021).

Outro alótropo de carbono, aparentemente rígido, também pode ser feito a partir da pepita_{24a} na forma de um apeiroedro inclinado regular. Da mesma forma, mas não exatamente como o do Zhou *et al.* (ZHOU *et al.*, 2021), este será formado pela união dos voxels da pepita_{24a} através de pontes ligando as faces hexagonais de uma pepita as faces quadradas de outra pepita, de forma que cada face quadrada externa da ponte prismática hexagonal compartilhe uma aresta com a face quadrada de uma das pepitas, enquanto sua borda oposta é compartilhada com uma face hexagonal da outra pepita. A Figura 32 a seguir exemplifica essa ponte prismática hexagonal entre duas pepitas_{24a}, no qual podemos ver que as três faces estão seguindo um padrão: face hexagonal (de uma pepita), face quadrada (da ponte), face quadrada (da segunda pepita). Neste caso, a reação química idealizada seria: $2C_{24}H_{24} \rightarrow C_{48}H_{36} + 6H_2$, no qual podemos perceber que no subproduto não há saída de carbonos, apenas de moléculas de hidrogênio. Assim, de acordo com nossos cálculos (Tabela 4), essas conexões em ponte das faces hexagonais são mais energeticamente favoráveis do que conexões por meio das faces quadradas.

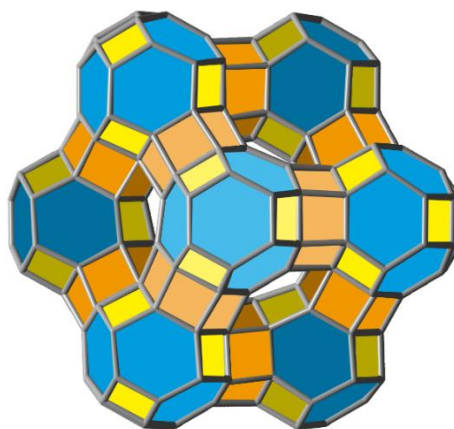
Figura 32 – Composto $C_{48}H_{42}$ obtido pela fusão de duas pepitas_{24a} por meio de um prisma hexagonal.



Fonte: A autora (2021).

Portanto, o apeiroedro oblíquo regular pode ser formado ligando juntos, dessa maneira, cada pepita_{24a} por quatro de suas oito faces hexagonais, de acordo com a Figura 33 (“Regular skew polyhedron”, [s.d.]). Apenas quatro de suas faces hexagonais porque não há como formar duas pontes em faces hexagonais que estão dividindo dois vértices e uma mesma aresta, pois o carbono ficaria com cinco ligações. Este alótropo putativo de carbono, adicionado aos alótropos de carbono exóticos anteriores (HU et al., 2012) seria muito estável e rígido. Sua densidade, no entanto, seria evidentemente menor do que a do alótropo de preenchimento de espaço mostrado na Figura 31. A presença de cavidades nanoporosas semelhantes as zeólitas dentro de suas estruturas pode ser uma característica singular, que talvez possa ter propriedades interessantes.

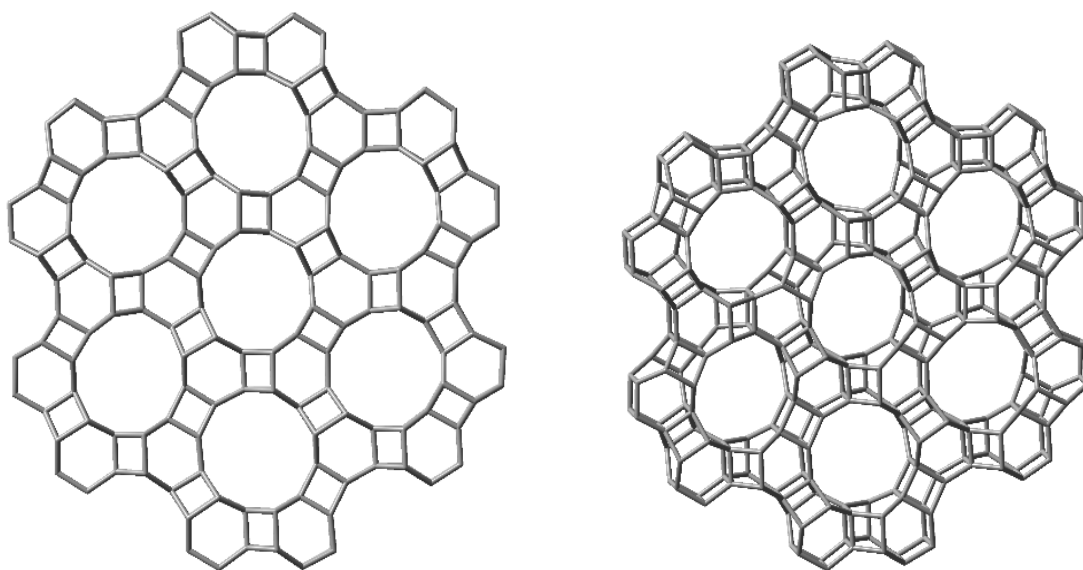
Figura 33 – Alótropo apeiroedro de carbono formado por fusões de pepitas_{24a} através de suas faces hexagonais via prismas hexagonais. Nessa figura, existem 10 pepitas_{24a} e 240 átomos de carbono.



Fonte: A autora (2021).

Outros tipos de sólidos poliédricos, com cavidades maiores, também podem ser conceituados, como feito, desta vez, com a pepita₁₆, via fusões das faces quadradas e cuja projeção em um plano revela uma tesselação semirregular ou arquimediana, que pode crescer indefinidamente, como mostrado na Figura 34. Tal composto, se alguma vez for obtido, também provavelmente se comportaria como um esqueleto resistente à carga devido a sua natureza simétrica. Além disso, essa estrutura também pode ser desenvolvida em três dimensões, levando a cavidades tubulares extensas que podem eventualmente ser úteis. Estruturas como essas, com grandes cavidades no meio, sugerem aplicações para a ciência dos materiais como catalisadores, pós porosos, etc.

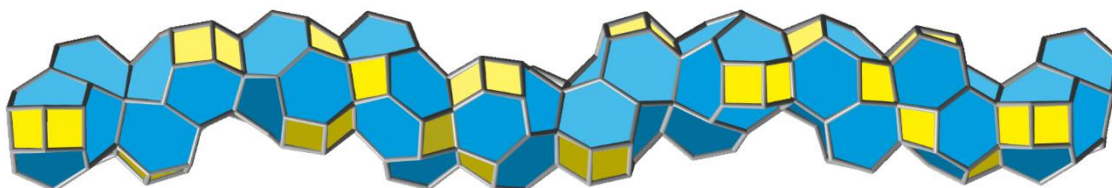
Figura 34 – Duas perspectivas do composto $C_{288}H_{144}$ obtidas por fusões das faces quadradas de 24 unidades da pepita₁₆.



Fonte: A autora (2021).

Muitas outras combinações podem ser conceituadas conectando as pepitas. A Figura 35 mostra um composto em hélice feito por fusão da pepita_{28b} por meio de duas faces hexagonais quase planas. Tal composto, cuja forma se assemelha a uma corda torcida, exibe helicidade, que é uma forma de quiralidade.

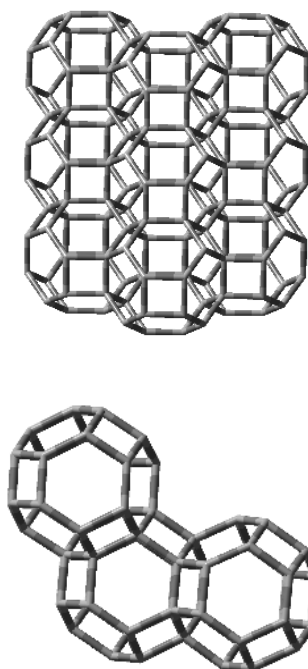
Figura 35 – Perspectiva de uma hélice formada por fusão de pepitas_{28b} por meio de sua face hexagonal, de fórmula $C_{226}H_{172}$.



Fonte: A autora (2021).

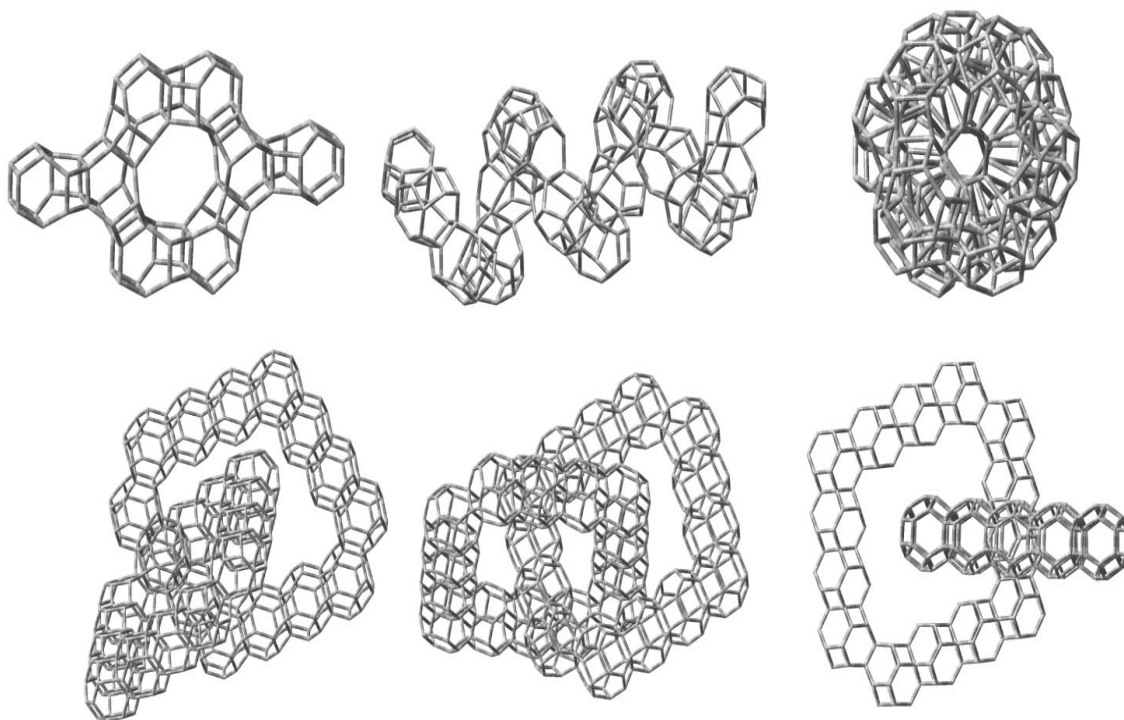
Além dessas estruturas regulares e esteticamente atraentes, várias outras grandes estruturas podem ser concebidas unindo várias das pepitas, levando a uma miríade de estruturas de hidrocarbonetos que se estenderiam muito além do que está sendo aqui apresentado. As possibilidades geométricas de estruturas moleculares que poderiam, em princípio, ser formadas a partir dessas pepitas são verdadeiramente vastas: “simetrias, espirais, árvores, ondas, espumas, tesselações, meandros, fissuras e faixas com dimensões fractais” (STEVENS, 1974).

Figura 36 – Estrutura da $C_{144}H_{88}$ 2D obtida pelo crescimento da pepita_{24a}.



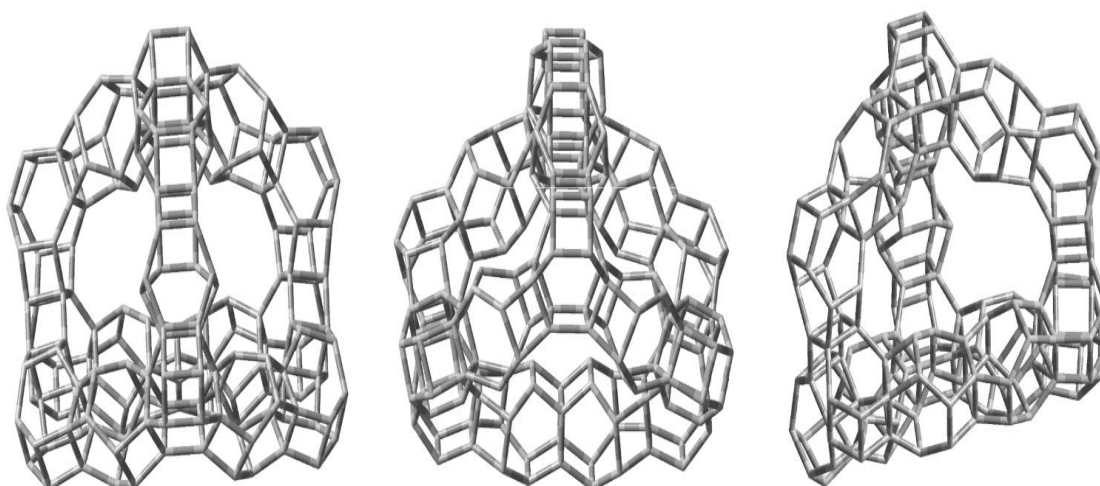
Fonte: A autora (2021).

Figura 37 – Possíveis estruturas 1D e 2D formadas pelo fusionalamento de unidades de pepitas_{24a}.



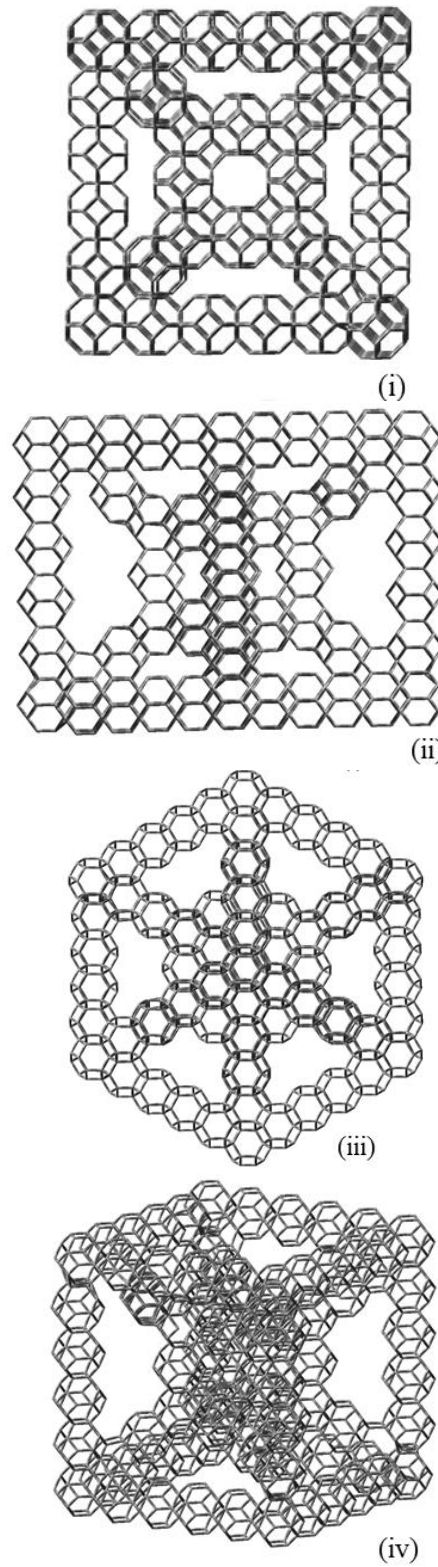
Fonte: A autora (2021).

Figura 38 – Possíveis estruturas 3D formadas pelo fusionalamento de unidades de pepitas₁₆ em três dimensões.



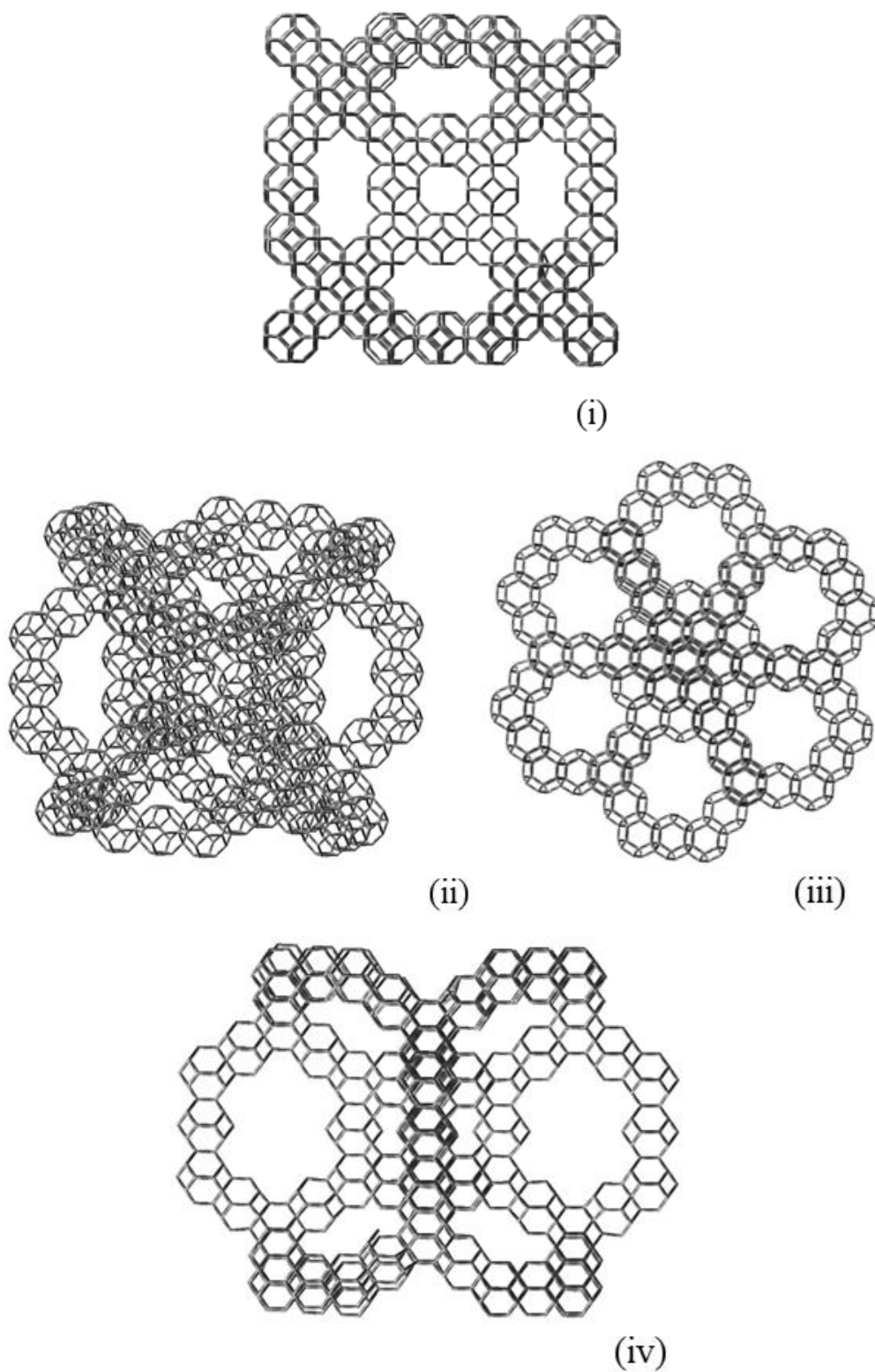
Fonte: A autora (2021).

Figura 39 – Hipercubo matemático construído por fusionamentos da pepita_{24a}: (i), (ii), (iii) e (iv) apresentam diferentes ângulos de visualização da estrutura.



Fonte: A autora (2021).

Figura 40 – Hiper-cubo químico construído por fusionamentos da pepita_{24a}: (i), (ii), (iii) e (iv) apresentam diferentes ângulos de visualização da estrutura.



Fonte: A autora (2021).

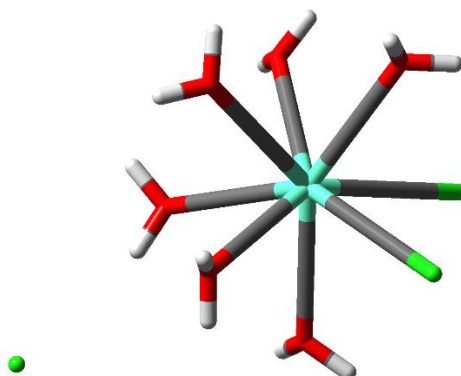
3.2 UMA NOVA REGRA PARA A PROPOSIÇÃO DE POSIÇÕES PREFERENCIAIS DE LIGANTES EM COMPLEXOS DE ÍONS LN

As ligações químicas de coordenação entre ligantes e íons lantanídeos, são essencialmente eletrostáticas, não havendo preferência por direcionalidades uma vez que os orbitais semipreenchidos 4f encontram-se nas camadas mais internas do íon, blindados pelos elétrons mais externos em subcamadas completas. Com isso, cada ligante tende a se coordenar ao redor do íon lantanídeo, ao mesmo tempo em que procura se acomodar com os demais ligantes.

Porém, para cada número de coordenação, forma e fórmula molecular, há uma enorme quantidade de complexos possíveis, muitas vezes da ordem de centenas de possibilidades, como foi demonstrado por Frederico Teixeira Silva, em sua tese de doutorado (SILVA, 2018). Com isso, a simplicidade da ligação de coordenação, essencialmente eletrostática dos íons lantanídeos, leva a uma inesperada complexidade que é a explosão combinatória de possibilidades de isômeros estruturais. É precisamente aí que se insere este trabalho que busca desvendar, dentre as inúmeras possibilidades, qual ou quais os arranjos estruturais são os mais prováveis de ocorrerem.

Vamos considerar inicialmente o sistema simples de európio(III): $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$. A sua estrutura cristalográfica de código CSD BOCQAN pode ser vista na Figura 41.

Figura 41 – Estrutura cristalográfica CSD do $[\text{EuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$ de código BOCQAN.

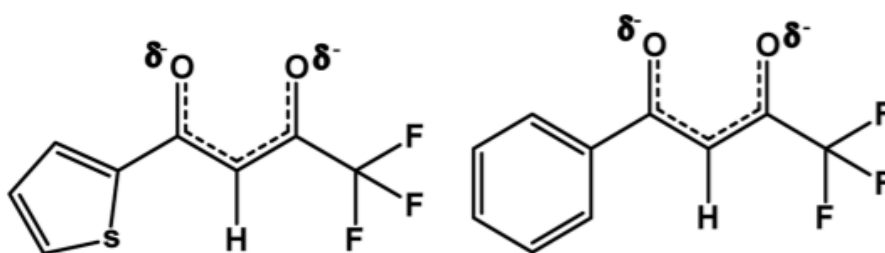


Fonte: A autora (2021).

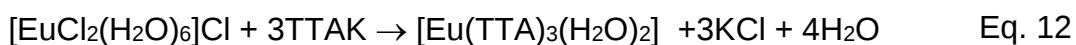
Baseado na Figura 41, é possível perceber que os dois ligantes cloretos estão adjacentes na estrutura do complexo, enquanto o terceiro é um contra íon. Isto parece acontecer porque estes ligantes são menos volumosos quando comparados aos ligantes H₂O.

Agora, vamos considerar a reação de substituição dos ligantes iônicos cloretos (juntamente com algumas das águas) por ligantes iônicos β-dicetonatos, que podem ser o TTA ou o BTFA (figura 42):

Figura 42 – Estruturas dos ligantes iônicos β-dicetonatos TTA e BTFA.



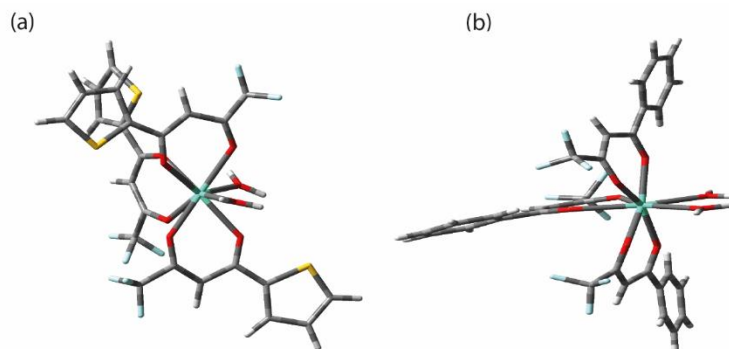
Fonte: (LIMA et al., 2016).



Embora as reações apresentadas nas equações Eq. 12 e Eq. 13 tenham envolvido os ligantes cloretos, quatro águas também foram eliminadas da estrutura, pois tanto o TTA quanto o BTFA são bidentados e se ligam mais fortemente ao íon európio. Assim, é necessário que haja a liberação de pontos de coordenação disponíveis, implicando na saída de dois ligantes monodentados (ou cloretos ou águas) para cada TTA ou BTFA que se ligue ao complexo. Dessa forma, para a entrada de três ligantes bidentados, como mostrado nas equações acima, é necessária a liberação de seis pontos de coordenação no complexo: dois cloretos e quatro águas. Nessas reações, o contra íon cloreto também forma KCl. Além disso, a saída de quatro moléculas de água devido à entrada de duas moléculas de ligantes bidentados é favorecida por entropia.

As estruturas cristalográficas dos complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ podem ser vistas na Figura 43.

Figura 43 – Estruturas cristalográficas CSD dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ de códigos CSD AFTBEU e TOGHUS, respectivamente.

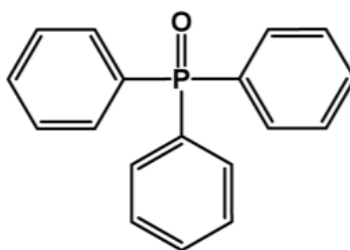


Fonte: A autora (2021).

Examinando a Figura 43, é possível perceber que os ligantes H_2O nestes novos complexos agora encontram-se adjacentes na estrutura. Isto pode ser explicado pelo fato de o volume individual dos ligantes TTA e BTFA ser maior do que o volume de cada molécula de H_2O .

Agora vamos considerar a reação de substituição de dois ligantes H_2O dos complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ por dois ligantes volumosos TPPO (figura 44):

Figura 44 – Estrutura química do ligante TPPO.

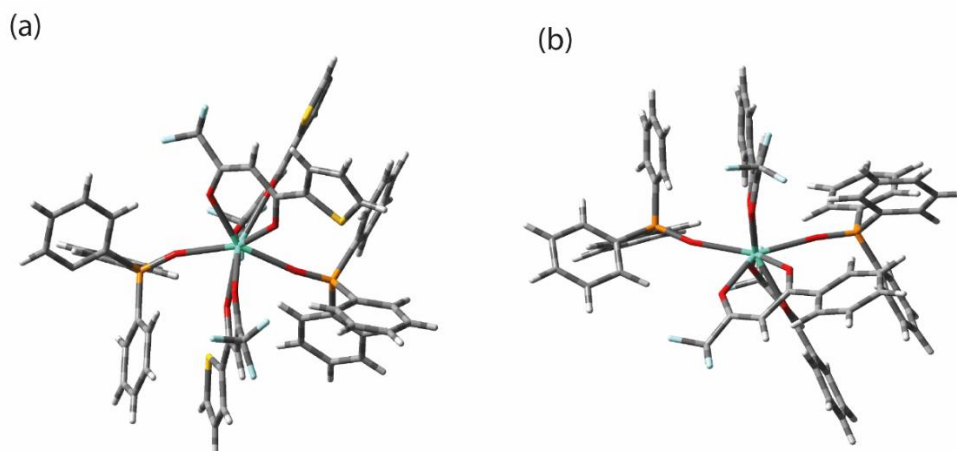


Fonte: (LIMA et al., 2016).



Desta vez, os ligantes não-iônicos TPPO são mais volumosos que os ligantes β -dicetonatos TTA e BTFA. As estruturas cristalográficas destes dois complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2]$ podem ser visualizadas na Figura 45,a seguir.

Figura 45 – Estruturas cristalográficas CSD dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ e (b) $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{TPPO})_2]$ de códigos CSD SABHIM e WIFWIR01, respectivamente.



Fonte: A autora (2021).

Observando a Figura 45, é possível constatar que agora os ligantes não-iônicos TPPO estão o mais não-adjacentes possível nas estruturas destes complexos. Isto mostra mais uma vez que o volume dos ligantes e a repulsão eletrônica entre os mesmos parece afetar de forma significativa a configuração estrutural do complexo de európio(III). Nos casos das reações escolhidas, o volume dos ligantes TPPO ocasionou uma mudança de configuração no complexo que antes era do tipo $[\text{Eu}(\beta)_3(\text{H}_2\text{O})_2, \text{ADJ}]$ e ao término da reação passou a ser do tipo $[\text{Eu}(\beta)_3(\text{TPPO})_2, \text{NADJ}]$. A partir deste momento, vamos utilizar a notação de subscritos ADJ e NADJ para indicar que os dois ligantes mais volumosos se encontram em posições adjacente e não-adjacente, respectivamente, no poliedro de coordenação.

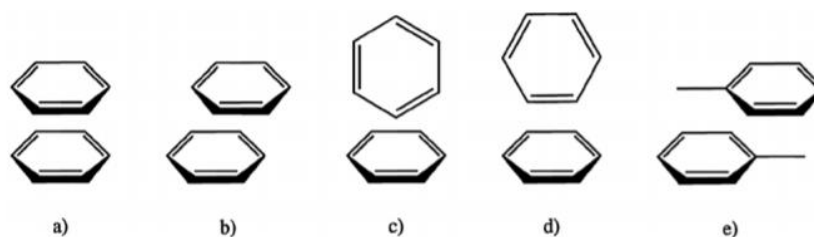
A partir de verificações desta natureza, percebemos que existe a necessidade de uma racionalização mais geral dos aspectos físico-químicos e estruturais que estão associados à configuração estrutural preferencial que os complexos de íons lantanídeos podem assumir ao longo de uma reação química. Neste contexto, a regra que conjecturamos e tentaremos validar nesta tese é:

“Quando existem dois ligantes volumosos em um complexo de íon lantanídeo, estes ficarão na posição mais não-adjacente possível, a menos que interações atrativas entre anéis aromáticos estabilizem o sistema de forma mais expressiva.”

Definimos dois ligantes como sendo adjacentes quando o ângulo interior formado por pelo menos um dos átomos coordenados de um, com o metal no vértice,

e algum átomo coordenado do outro, esteja entre os menores ângulos interiores (com o metal no vértice) para o poliedro de coordenação do complexo. Da mesma forma, se tal ângulo estiver entre os maiores ângulos interiores (com o metal no vértice) para a o poliedro de coordenação do complexo, os ligantes são definidos como não-adjacentes. É importante ressaltar que a interação atrativa entre os anéis aromáticos remete principalmente ao fenômeno conhecido como empilhamento π , o qual se refere a interações não covalentes, de natureza eletrostática, envolvendo anéis aromáticos polarizados que contêm um sistema π circularmente deslocalizado. Este tipo de interação pode se arranjar de diferentes formas (MARTINEZ; IVERSON, 2012): as mais importantes das quais podem ser vistas na Figura 46.

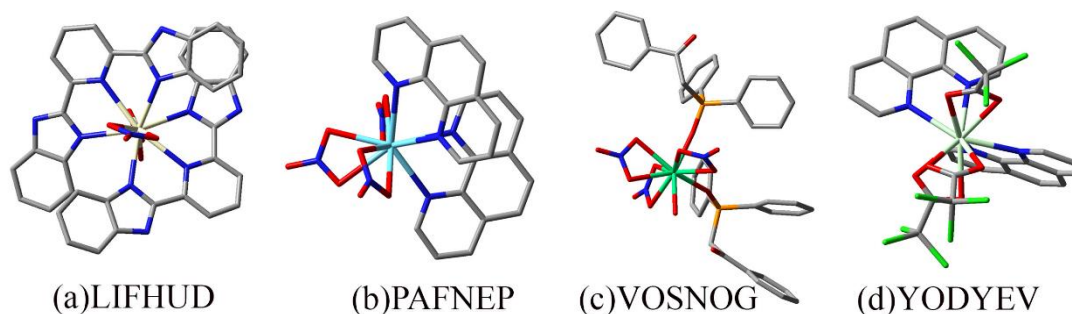
Figura 46 – Tipos de empilhamento π : (a) paralelo de face centrada ou sanduíche; (b) paralelo deslocado; (c) perpendicular em forma de y; (d) perpendicular em forma de t; (e) toluenos paralelos opostos e deslocados.



Fonte: (MARTINEZ; IVERSON, 2012).

A figura 47 mostra alguns exemplos de complexos de íons lantanídeos em que os ligantes interagem via interação de anéis aromáticos.

Figura 47 – Exemplos de interação dos anéis aromáticos: (a) paralelo de face centrada ou sanduíche; (b) paralelo deslocado; (c) perpendicular em forma de y e (d) perpendicular em forma de t.



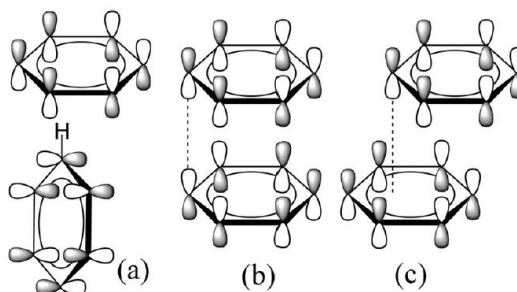
Fonte: A autora (2021).

Apesar de a distância média entre os anéis aromáticos nos complexos de lantanídeos ser relativamente grande, podendo chegar em alguns casos a 10Å, o fato é que a diferença de energia entre os estereoisômeros de um mesmo número de

coordenação e fórmula molecular é tão pequena que mesmo interações do tipo empilhamento π bem fracas, a estas distâncias, parece que fazem toda a diferença. Tal fato é compatível com o entendimento de que o empilhamento π , no caso, resulta da interação eletrostática entre sistemas de elétrons π circularmente deslocalizados e polarizados (MARTINEZ; IVERSON, 2012). Interações eletrostáticas são de fato interações importantes a mais longas distâncias do que interações de van der Waals, por exemplo, que dependem do inverso da sexta potência da distância separando dois átomos.

Há um outro tipo de empilhamento π chamado de *pancake bonding* (em inglês) (BENEBERU; TIAN; KERTESZ, 2012; KERTESZ, 2019), mostrado na Figura 48. Nessa situação, anéis aromáticos radicalares interagem de forma que seus orbitais SOMO (*single occupied molecular orbital*) se interpenetram formando um grande orbital molecular de 12 centros para os dois elétrons (12 centros no caso da interação entre dois anéis de 6 carbonos). Uma das características desse tipo de interação é que os átomos de um anel tendem a se posicionar diretamente sobre os átomos do outro anel, como se fossem panquecas, uma em cima da outra. Além disso, a distância entre os anéis tende a ser equivalente ou menor do que a soma dos raios de van der Waals, que seria de 3,4 Å para o caso de dois átomos de carbono interagindo. Para que a interação entre os anéis aromáticos que surge para os complexos de íons lantanídeos e que parece ser tão comum em nossos conjuntos de estruturas pudesse ter algum componente de atração do tipo *pancake*, seria necessário que uma excitação de um elétron em um anel do HOMO para o LUMO, em pelo menos um dos anéis aromáticos fosse significativa. Este SOMO então poderia interagir construtivamente, ou com o HOMO do outro anel, ou até mesmo com um SOMO do outro anel interpenetrando-se e gerando a ligação de 12 centros e dois elétrons.

Figura 48 – Orientações comuns das interações aromáticas. (a) em forma de T, mostrando a interação CH- π . (b) e (c) são referentes ao empacotamento sobreposto, (b) na forma face-a-face e (c) na forma paralela.



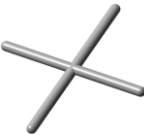
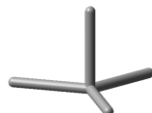
Fonte: (BENEBERU; TIAN; KERTESZ, 2012; KERTESZ, 2019).

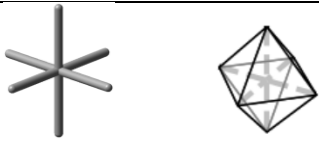
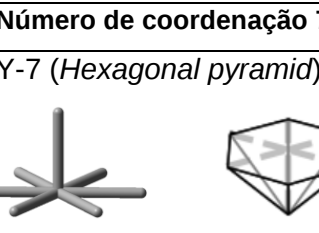
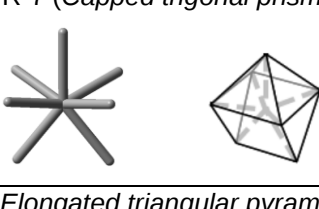
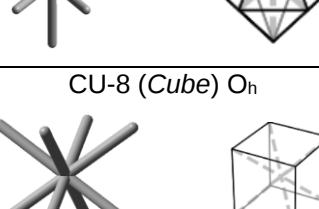
Desta forma, a partir de agora, a regra será avaliada para complexos de íons lantanídeos, à exceção do promécio que apresenta um núcleo muito instável e que normalmente é obtido de forma sintética. Passaremos a avaliar a possibilidade de cada tipo de interação como causa desta proximidade observada entre anéis aromáticos.

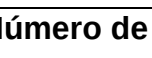
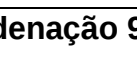
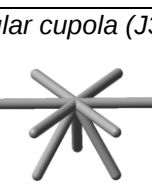
A inclusão de complexos no estudo teve como base a necessidade da existência de dois ligantes bem mais volumosos que os demais. Assim, complexos com três, ou mais ligantes mais volumosos e aproximadamente equivalentes foram descartados. Complexos com número de coordenação inferior a 4 não foram considerados porque não há, nesses casos, separação significativa possível dos vértices em adjacentes e não-adjacentes. O mesmo se aplica a complexos de número de coordenação 4 com forma tetraédrica. Nossa análise começa, portanto, com número de coordenação igual a 4 e forma quadrada plana, onde o posicionamento adjacente é o cis e o não-adjacente, o trans. Desta forma, a avaliação da robustez da estratégia para os complexos de lantanídeos será considerada para o universo das estruturas cristalográficas que apresentam um único poliedro de coordenação. Ou seja, complexos dimetálicos, ou polimetálicos em geral, não foram considerados. Após as escolhas das estruturas de complexos de európio, as formas geométricas dos poliedros de coordenação dos mesmos foram então calculadas usando o programa SHAPE (LLUNELL et al., 2013).

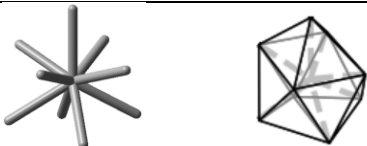
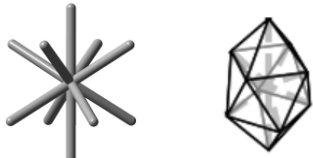
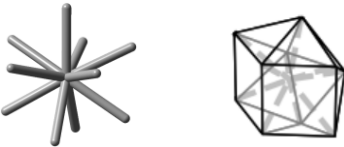
A Tabela 5, a seguir, apresenta as formas geométricas ideais dos poliedros de coordenação discutidos nesta tese.

Tabela 5 – Formas geométricas ideais dos poliedros de coordenação que admitem classificação dos vértices em adjacentes e não-adjacentes de acordo com nossa definição.

Rótulo da forma (nome da forma em inglês) grupo pontual	
Número de coordenação 4	
SP-4 (square) D_{4h}	
	
SS-4 [Seesaw or sawhorse (cis-divacant octahedron)] C_{2v}	
	
vTBPY-4 (Axially vacant trigonal bipyramid) C_{3v}	
	
Número de coordenação 5	
vOC-5 [Vacant octahedron (Johnson square pyramid, J1)] C_{4v}	
TBPY-5 (Trigonal bipyramid) D_{3h}	
	
SPY-5 (Square pyramid) C_{4v}	
	
JTBPY-5 [Johnson trigonal bipyramid (J12)] D_{3h}	
Número de coordenação 6	
HP-6 (Hexagon) D_{6h}	
	
PPY-6 (Pentagonal pyramid) C_{5v}	
	
OC-6 (Octahedron) O_h	

	
TPR-6 (<i>Trigonal prism</i>) D_{3h}	
	
Número de coordenação 7	
HPY-7 (<i>Hexagonal pyramid</i>) C_{6v}	
	
PBPY-7 (<i>Pentagonal bipyramid</i>) D_{5h}	
	
COC-7 (<i>Capped octahedron</i>) C_{3v}	
	
CTPR-7 (<i>Capped trigonal prism</i>) C_{2v}	
JETPY-7 [<i>Elongated triangular pyramid (J7)</i>] C_{3v}	
Número de coordenação 8	
HBPY-8 (<i>Hexagonal bipyramid</i>) D_{6h}	
CU-8 (<i>Cube</i>) O_h	
SAPR-8 (<i>Square antiprism</i>) D_{4d}	

	
TDD-8 (<i>Triangular dodecahedron</i>) D_{2d}	
	
BTPR-8 (<i>Biaugmented trigonal prism</i>) C_{2v}	
	
JSD-8 [<i>Snub disphenoid (J84)</i>] D_{2d}	
TT-8 (<i>Triakis tetrahedron</i>) T_d	
ETBPY-8 (<i>Elongated trigonal bipyramid</i>) D_{3h}	
	
Número de coordenação 9	
HBPY-9 (<i>Heptagonal bipyramid</i>) D_{7h}	
	
JTC-9 (<i>Triangular cupola (J3) = trivacant cuboctahedron</i>) C_{3v}	
	
JCCU-9 [<i>Capped cube (Elongated square pyramid, J8)</i>] C_{4v}	
CCU-9 (<i>Capped cube</i>) C_{4v}	
	
JCSAPR-9 [<i>Capped sq. antiprism (Gyroelongated square pyramid J10)</i>] C_{4v}	
CSAPR-9 (<i>Capped square antiprism</i>) C_{4v}	
	
TCTPR-9 (<i>Tricapped trigonal prism</i>) D_{3h}	

	
JTDIC-9 [<i>Tridiminshed icosahedron (J63)</i>] C_{3v}	
	
HH-9 (<i>Hula-hoop</i>) C_{2v}	
	
MFF-9 (<i>Muffin</i>) C_s	
Número de coordenação 10	
OBPY-10 (<i>Octagonal bipyramid</i>) D_{8h}	
PPR-10 (<i>Pentagonal prism</i>) D_{5h}	
PAPR-10 (<i>Pentagonal antiprism</i>) D_{5d}	
JBCCU-10 [<i>Bicapped cube (Elongated square bipyramid J15)</i>] D_{4h}	
JBCSAPR-10 [<i>Bicapped square antiprism (Gyroelongated square bipyramid J17)</i>] D_{4d}	
	
JMBIC-10 [<i>Metabidiminshed icosahedron (J62)</i>] C_{2v}	
JATDI-10 [<i>Augmented tridiminshed icosahedron (J64)</i>] C_{3v}	
JSPC-10 [<i>Sphenocorona (J87)</i>] C_{2v}	
	
SDD-10 (<i>Staggered dodecahedron</i>) D_2	
TD-10 (<i>Tetradecahedron</i>) C_{2v}	
	

HD-10 (<i>Hexadecahedron</i>) D_{4h}
Número de coordenação 11
EBPY-11 (<i>Enneagonal bipyramid</i>) D_{9h}
JCPPR-11 [<i>Capped pent. prism (Elongated pentagonal pyramid J9)</i>] C_{5v}
JCPAPR-11 [<i>Capped pent. antiprism (Gyroelongated pentagonal pyramid J11)</i>] C_{5v}

JAPPR-11 [<i>Augmented pentagonal prism (J52)</i>] C_{2v}
Número de coordenação 12
DP-12 (<i>Dodecagon</i>) D_{12h}
HPR-12 (<i>Hexagonal prism</i>) D_{6h}
HAPR-12 (<i>Hexagonal antiprism</i>) D_{6d}
COC-12 (<i>Cuboctahedron</i>) O_h
ACOC-12 [<i>Anticuboctahedron (Triangular orthobicupola J27)</i>] D_{3h}
IC-12 (<i>Icosahedron</i>) I_h

JBAPPR-12 [<i>Biaugmented pentagonal prism (J53)</i>] C_{2v}
JSPMC-12 [<i>Sphenomegacorona (J88)</i>] C_s

Fonte: A autora (2021); MUNGUBA et al. (2021).

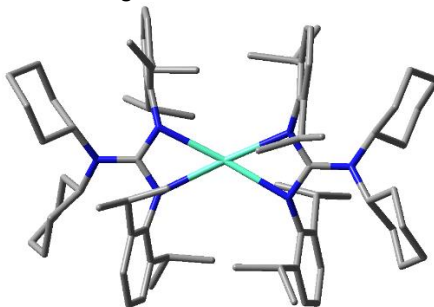
3.2.1 O caso dos complexos de európio

Para avaliar a robustez e a generalidade desta regra, foi considerado inicialmente um universo de 216 estruturas cristalográficas de complexos de európio(III) e európio(II). A escolha por iniciar este estudo pelos complexos de európio se deu pela maior quantidade de estruturas cristalográficas encontradas para este íon lantanídeo em relação aos demais.

Resumidamente, a Tabela 8 (APÊNDICE A) apresenta todos os dados obtidos para o caso dos complexos de európio. A primeira coluna da tabela se refere aos códigos das estruturas que estão disponíveis no banco de dados *Crystallography Open Database*, COD, dos sites <http://crystallography.net/> e *Cambridge Structural Database*, CSD ou CCDC, <https://ccdc.cam.ac.uk/>. Por sua vez, a segunda coluna, se refere às formas geométricas às quais seus poliedros de coordenação mais se aproximam. Essas formas geométricas foram obtidas usando o programa SHAPE. O programa SHAPE mostra, a partir do metal de lantanídeo, qual é a forma mais próxima baseada nas seguintes formas idealizadas, cujos nomes e imagens são apresentados abaixo. Em seguida, a terceira coluna apresenta se o complexo obedeceu ou não à regra proposta nesta tese e, por fim, a quarta coluna se refere à fórmula genérica (SILVA, 2018), na qual a letra “M” equivale ao metal central do complexo. As letras “a”, “b” e “c” representam ligantes monodentados distintos, as letras em pares “AA”, “BB” e “CC” representam ligantes bidentados simétricos distintos, enquanto os conjuntos “AB” e “CD” representam ligantes bidentados assimétricos distintos. Para complexos com ligantes tridentados, tetradentados, etc., a mesma ideia se aplica, porém, não a utilizaremos nesta tese. Assim, é possível constatar que, dentre os 216 complexos de európio considerados neste trabalho, 205, ou 95%, obedecem a regra.

Como podemos observar na Tabela 8 (APÊNDICE A), há quatro complexos de európio com número de coordenação 4 e todos obedecem à regra, sendo que três deles se aproximam da geometria *square* (SP-4) e um da geometria *axially vacant trigonal bipyramid* (VTBPY-4). A Figura 49 mostra a estrutura de um desses complexos, a de código CCDC 619011, na qual é possível ver claramente o afastamento dos ligantes mais volumosos.

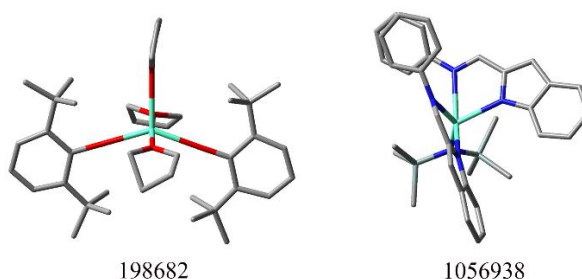
Figura 49 – Estrutura cristalográfica do complexo de európio com número de coordenação 4 e código CCDC 619011.



. Fonte: A autora (2021).

Em seguida, há cinco complexos com número de coordenação 5 e todos também obedecem à regra, sendo três pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos e dois por interações de anéis aromáticos. Desses complexos, três têm a geometria aproximada de *trigonal bipyramid* (TBPY-5), um *vacant octahedron* (VOC-5) e um de *square pyramid* (SPY-5). A Figura 50, a seguir, mostra duas dessas estruturas analisadas. Assim, é possível ver que o complexo de código CCDC 198682 é um dos exemplos de complexos que obedecem à regra pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos, enquanto a estrutura de código CCDC 1056938 obedece à regra pela interação dos anéis aromáticos.

Figura 50 – Estruturas cristalográficas dos complexos de európio, com número de coordenação 5. Os números referem a seus códigos CCDC 198682 e CCDC 1056938.

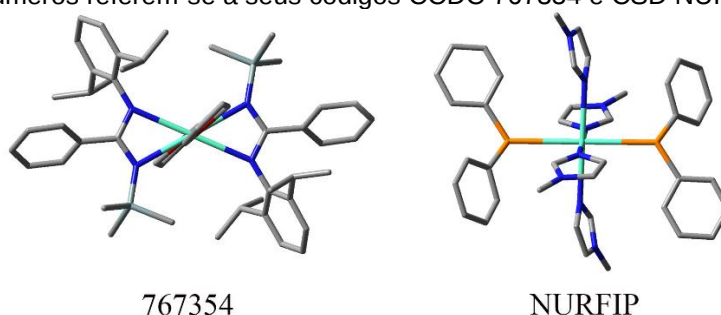


Fonte: A autora (2021).

Na sequência, há dezoito complexos com o número de coordenação 6 e apenas um não obedece à regra. Dos restantes, quinze obedecem pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos e dois obedecem por interações dos anéis aromáticos. Desses complexos, doze têm a forma geométrica aproximada de *octahedron* (OC-6) enquanto seis se aproximam mais da *trigonal prism* (TPR-6). Dois desses complexos, CCDC 767354 e CSD NURFIP, são mostrados na Figura 51.

Assim, cálculos conformacionais utilizando o *software* SHAPE revelaram que as mesmas são octaédricas. Também é possível verificar que, nesses dois casos encontrados, a regra é obedecida. No caso, os complexos de códigos CCDC 767354 e CSD NURFIP apresentam os dois ligantes mais volumosos em posições não-adjacentes nas estruturas dos sistemas.

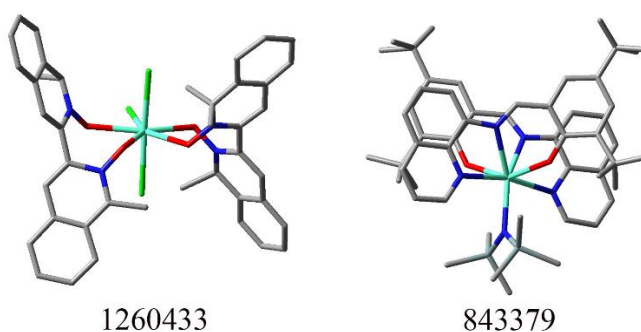
Figura 51 – Estruturas cristalográficas dos complexos de európio com número de coordenação 6. Os números referem-se a seus códigos CCDC 767354 e CSD NURFIP.



Fonte: A autora (2021).

Para o número de coordenação 7, apenas um obedece à regra pela interação de anéis aromáticos, mostrado na Figura 52 como complexo de código CCDC 843379, enquanto os outros complexos obedecem pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos. Em relação à geometria dos complexos de coordenação 7, quatro são próximos de *pentagonal bipyramid* (PBPY-7) e dois são semelhantes a *capped trigonal prism* (CTPR-7). Outro complexo, de código CCDC 1260433 também é mostrado na Figura 52.

Figura 52 – Estrutura cristalográfica de dois complexos de európio com número de coordenação 7, de códigos CCDC 1260433 e CCDC 843379.

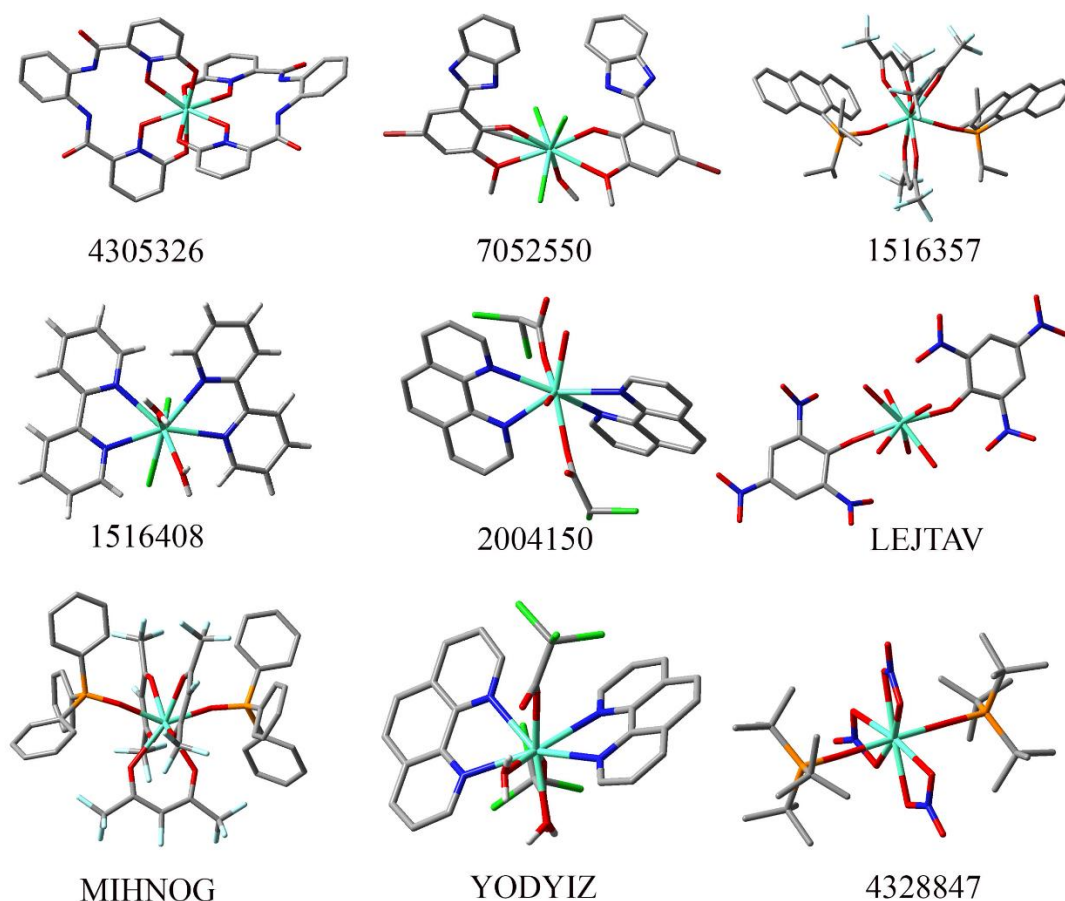


Fonte: A autora (2021).

Por sua vez, os complexos de európio com número de coordenação 8 fazem parte do subconjunto em que há mais representantes neste universo de sistemas

(noventa e quatro). Desses, noventa e um obedecem à regra, sendo sessenta e nove pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos e vinte e dois pela interação dos anéis aromáticos. Também nesse conjunto de complexos há três que não obedecem à regra. Dentre os complexos, dezoito têm aproximadamente a forma *biaugmented trigonal prism* (BTPR-8), seis com a forma aproximada de *cube* (CU-8), um como *hexagonal bipyramid* (HBPY-8) e um como *snub disphenoid* (J84) - (JSD-8), quarenta e seis com forma aproximada de *square antiprism* (SAPR-8) e, por fim, vinte e um complexos com a forma aproximada de *triangular dodecahedron* (TDD-8). A Figura 53, a seguir, mostra algumas das estruturas cristalográficas dos complexos estudados nesta tese.

Figura 53 – Algumas estruturas cristalográficas dos complexos de európio com número de coordenação 8, de códigos, COD 4305326, COD 7052550, COD 1516357, COD 1516408, COD 2004150, CSD LEJTAV, CSD MIHNOG, CSD YODYIZ e COD 4328847.



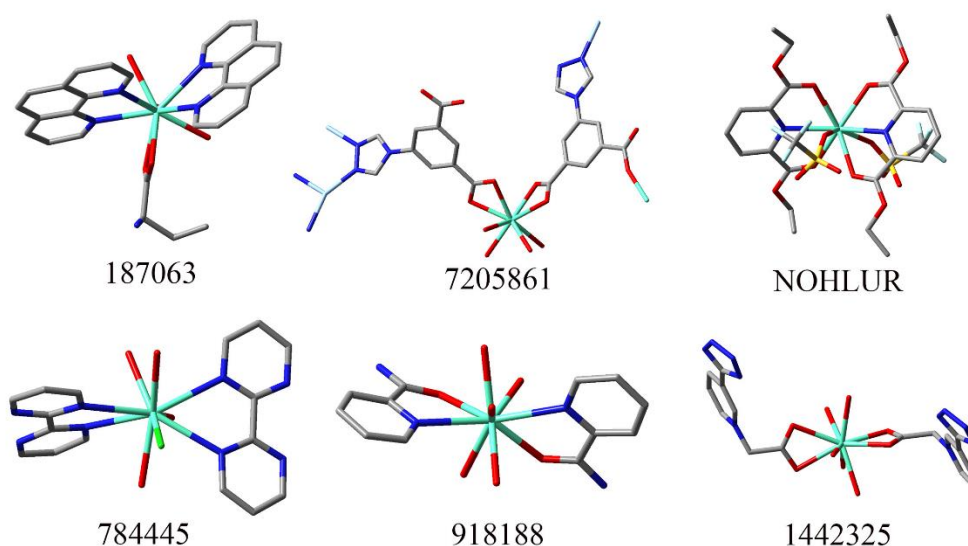
Fonte: A autora (2021).

Com base na Figura 53, todos os complexos de európio de número de coordenação 8 obedecem à regra, com todos os ligantes volumosos presentes nas

estruturas se arranjando de forma não-adjacente. As exceções à regra são os complexos de códigos CSD KELNOE e COD 1516356.

Para o conjunto de complexos de európio com número de coordenação 9, foram encontrados quarenta e um complexos. Desses, vinte e dois obedecem à regra pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos e dezoito obedecem à regra por interações de anéis aromáticos. Apenas dois não obedecem à regra. Desses complexos de európio com número de coordenação 9, vinte têm a forma mais aproximada de *capped square antiprism* (CSAPR-9), quinze de *muffin* (MFF-9) e oito de *tricapped trigonal prism* (TCTPR-9). Nove exemplos desses complexos são mostrados na Figura 54 a seguir.

Figura 54 – Algumas das estruturas cristalográficas dos complexos de európio com número de coordenação 9, de códigos CCDC 187063, COD 7205861, CSD NOHLUR, CCDC 784445, CCDC 918188 e CCDC 1442325.

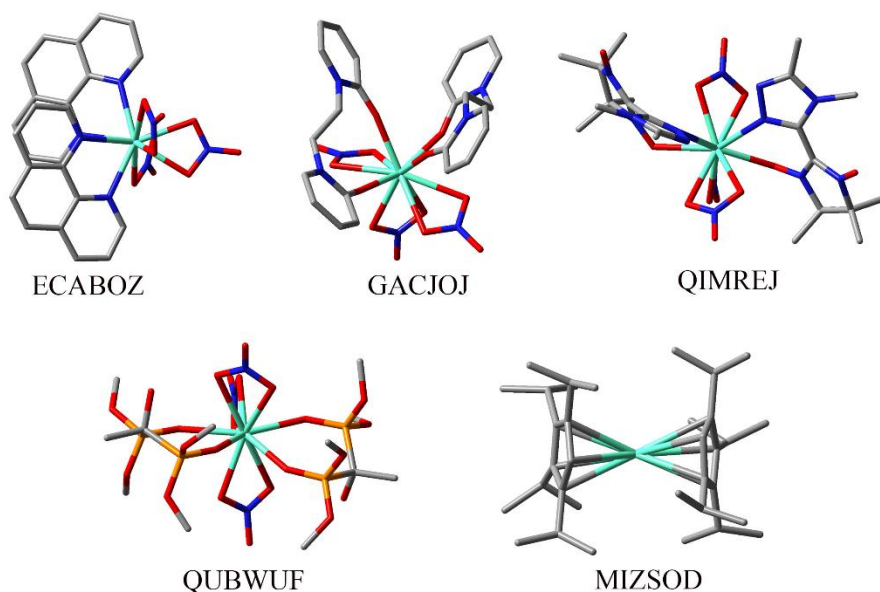


Fonte: A autora (2021).

Para os sistemas com número de coordenação 10, quarenta e dois complexos foram analisados, sendo que dezoito obedecem à regra pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos e vinte e três pela interação dos anéis aromáticos. Cinco dessas estruturas são mostradas na Figura 55. Apenas um dos complexos não obedece à regra. Já em relação à forma aproximada desses complexos, dezenove se aproximam de *sphenocorona* (J87) - (JSPC-10), quatorze são aproximadamente *bicapped square antiprism* (JBCSAPR-10), cinco são *bicapped cube* (JBCCU-10), dois

são *hexadecahedron* (HD-10) e, finalmente, um de cada uma destas *shapes*: *metabidiminished icosahedron* (JMBIC-10) e *staggered dodecahedron* (SDD-10).

Figura 55 – Estruturas cristalográficas dos complexos de európio com número de coordenação 10, de códigos CSD ECABOZ, CSD GACJOJ, CSD QIMREJ, CSD QUBWUF e CSD MIZSOD.

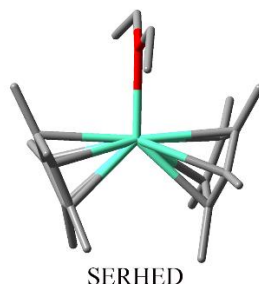


Fonte: A autora (2021).

Por sua vez, casos em que os anéis aromáticos dos ligantes interagem entre si, tipo sanduíche, foram encontrados em complexos de európio de número de coordenação 10, como pode ser visto na Figura 55. Os complexos em que isto acontece são os de códigos CSD ECABOZ e CSD GACJOJ. A presença deste tipo de interação tende a estabilizar o sistema do ponto de vista energético. Os três demais complexos obedecem à regra via posição não-adjacente dos dois ligantes mais volumosos presentes na estrutura.

Para o conjunto de número de coordenação 11, seus dois sistemas obedecem à regra via não-adjacência dos ligantes mais volumosos, sendo um mais próximo da geometria *capped pent. prism* (JCPPR-11) e o outro, o de código CSD SERHED mostrado na Figura 56, mais próximo de *augmented pentagonal prism* (JAPPR-11). Neste complexo organolantanídeo, como existem apenas 3 ligantes na estrutura, por razões de repulsão eletrônica, eles então se posicionam o mais distante possível na estrutura e, portanto, obedecem à regra.

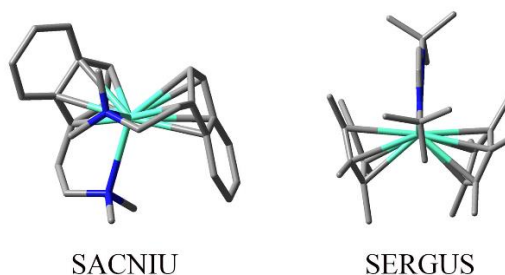
Figura 56 – Estrutura cristalográfica do complexo de európio de código CSD SERHED, com número de coordenação 11.



Fonte: A autora (2021).

Finalmente, quatro complexos com coordenação 12 foram analisados, onde todos obedecem à regra pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos, sendo 3 com a geometria mais aproximada de *hexagonal antiprism* (HAPR-12) e um próximo de *dodecagon* (DP-12). Podemos observar que nos dois complexos mostrados na Figura 57, de códigos CSD SACNIU e CSD SERGUS, ligantes volumosos polidentados estão presentes nas estruturas desses sistemas. Mais uma vez, por razões de repulsão eletrônica, ambos se posicionam o mais distante possível nas estruturas, obedecendo à regra.

Figura 57 – Estruturas cristalográficas do complexo de európio com número de coordenação 12, de códigos CSD SACNIU e CSD SERGUS.



Fonte: A autora (2021).

Ao analisar por uma perspectiva global, dentre os 216 complexos analisados, 205 obedecem à regra (95%), sendo 151 (70%) pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos, enquanto 54 (25%) obedecem à regra via interação dos anéis aromáticos dos ligantes e apenas 11 (5%) dos complexos não obedecem à regra.

Generalização da regra para os demais complexos de íons lantanídeos

As tentativas de construção de banco de dados para os complexos dos demais íons lantanídeos foram mais desafiadores. Isto porque uma menor quantidade de estruturas cristalográficas foi depositada nos bancos de dados disponíveis pelos links <http://www.crystallography.net/cod/> e <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>. Desta forma, passamos a analisar estrutura por estrutura e escolhemos universos de amostras que poderiam ser utilizados para avaliar a generalidade da regra proposta nesta tese. A Tabela 6 apresenta a quantidade de estruturas encontradas para esta avaliação.

Tabela 6 – Quantidades das estruturas cristalográficas para os complexos de cada um dos tipos de íons lantanídeos.

Lantanídeo	Quantidade de Estruturas
Európio	216
Lantânio	155
Cério	149
Praseodímio	97
Neodímio	169
Samário	167
Gadolínio	82
Térbio	115
Disprósio	56
Hólmio	53
Érbio	25
Túlio	36
Itérbio	120
Lutécio	57
Total	1497

Fonte: A autora (2021).

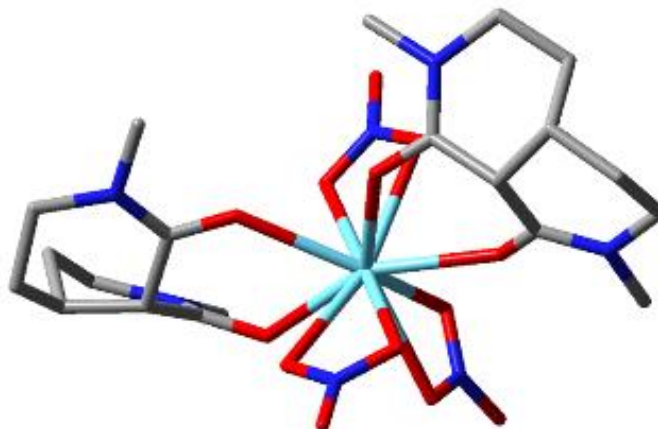
3.2.2 O caso dos complexos de lantânio

De forma resumida, a Tabela 9 (APÊNDICE B) apresenta todos os dados obtidos para o caso dos complexos de lantânio. De acordo com esses dados, dentre os 155 complexos de lantânio, 147 (95%) obedecem à regra enquanto 8 não obedecem (5%). Dentre os que obedecem à regra, 101 (65%) são pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos, enquanto 46 (30%) obedecem à regra pelas interações dos anéis aromáticos.

Desses complexos, a maior quantidade de complexos de lantânio foi encontrada para o número de coordenação 10, onde a forma preferencial foi a

geometria *shenocorona* (JSPC-10). De forma ilustrativa. A Figura 58 mostra a estrutura de um complexo representante desta classe.

Figura 58 – Estrutura do complexo de lantânio com o código CCDC 600276, sua geometria é próxima do JSPC-10.



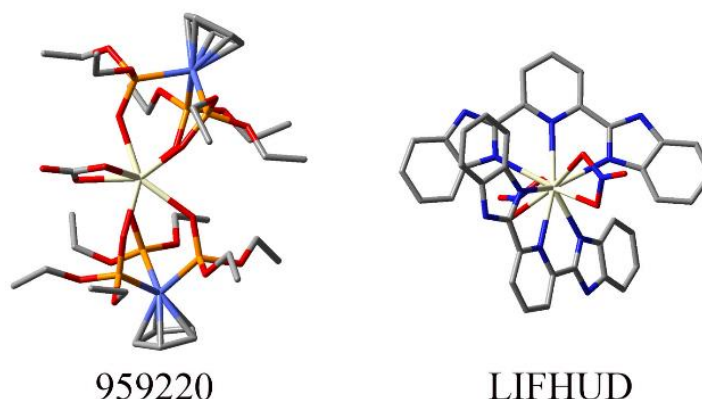
Fonte: A autora (2021).

3.2.3 O caso dos complexos de cério

De forma resumida, a Tabela 10 (APÊNDICE C) apresenta todos os dados obtidos para o caso dos 148 complexos de cério selecionados. Deles, apenas 9 (6%) não obedecem à regra proposta. Dentre os 139 (94%) complexos que obedecem à regra, 75 (54%) são pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos enquanto 64 (46%) apresentam interações dos anéis aromáticos dos ligantes.

Com relação ao número de coordenação mais abundante, o número de coordenação 8 foi o mais encontrado para os complexos de cério, bem como a geometria que mais aparece sendo a SAPR-8. Em segundo lugar, temos uma grande quantidade de complexos com número de coordenação 10 e com a geometria JSPC-10. A Figura 59, a seguir, mostra um exemplo de cada complexo para essas duas geometrias.

Figura 59 – Estruturas dos complexos de código CCDC 959220 e CSD LIFHUD. Suas geometrias são próximas de SAPR-8 e JSPC-10, respectivamente.



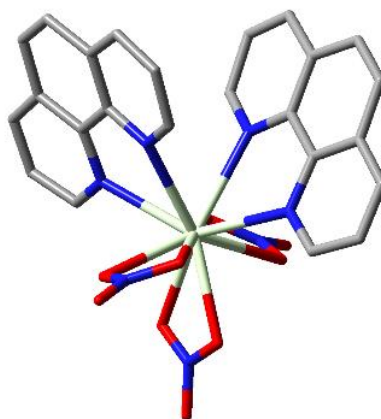
Fonte: A autora (2021).

3.2.4 O caso dos complexos de praseodímio

Em relação aos complexos de praseodímio, foram selecionados 97 complexos em que a regra pôde ser verificada. Os dados apresentados na Tabela 11 (APÊNDICE D) mostram que dentre os 97 complexos de praseodímio analisados, apenas 2 não obedecem à regra (2%). Dentre os 95 (98%) que obedecem à regra, 50 (52%) são pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos, enquanto 45 (46%) são por interações dos anéis aromáticos.

Os complexos de praseodímio com o número de coordenação 10 foram os que mais apareceram. Desses, a *shape* mais comum é a *shenocorona* (JSPC-10), como podemos ver um exemplo na Figura 60, abaixo.

Figura 60 – Estrutura do complexo de código CSD ECABAL, com geometria aproximada JSPC-10.



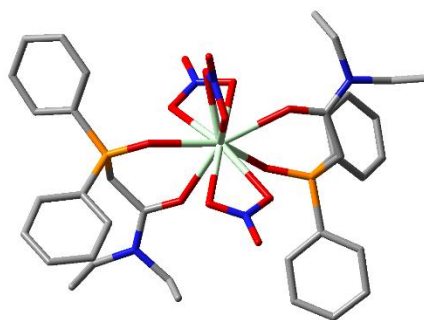
Fonte: A autora (2021).

3.2.5 O caso dos complexos de neodímio

A Tabela 12 (APÊNDICE E), mostra dados dos 169 complexos de neodímio analisados nesta tese de doutorado. Assim, dos 169 complexos, apenas 13 (8%) não obedecem à regra, enquanto, dos que obedecem à regra: 98 (58%) são pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos e 58 pela interação de anéis aromáticos (34%).

A maior parte dos complexos de neodímio teve o número de coordenação igual a 10 e a geometria mais comum é a JSPC-10. A Figura 61, a seguir, mostra um exemplo de um complexo com essa geometria.

Figura 61 – Estrutura do complexo de código CSD DODVAT, com geometria JSPC-10.



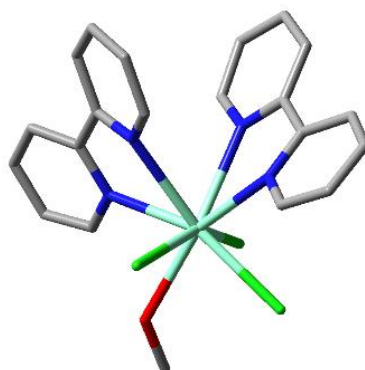
Fonte: A autora (2021).

3.2.6 O caso dos complexos de samário

Resumidamente, a Tabela 13 (APÊNDICE F) apresenta todos os complexos de samário analisados para a avaliação da regra proposta nesta tese. Os dados contidos nessa tabela mostram que, dos 167 complexos analisados, apenas 6 (4%) não obedecem à regra. Dos 161 (96%) que obedecem, 114 (68%) são pelos ligantes mais volumosos estarem o mais não-adjacente possível, enquanto 47 (28%) pela interação de anéis aromáticos.

O número de coordenação mais comum para os complexos de samário analisados foi o 8, e a geometria que mais aparece é a do tipo *square antiprism* (SAPR-8). A Figura 62 a seguir mostra um complexo como exemplo.

Figura 62 – Estrutura do complexo de código CSD WIVBUZ, com número de coordenação 8 e geometria SAPR-8.



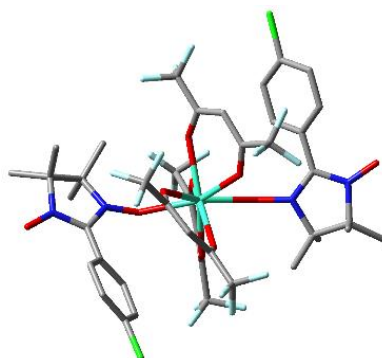
Fonte: A autora (2021).

3.2.7 O caso dos complexos de gadolínio

A Tabela 14 (APÊNDICE C), apresenta os dados de todos os complexos de gadolínio que foram analisados nesta tese. Resumidamente, são apresentadas 82 estruturas de complexos de gadolínio com o número de coordenação variando de 5 a 12. Desses complexos, 77 (94%) obedecem à regra enquanto apenas 5 (6%) não obedecem. Dos complexos que obedecem à regra, 55 (67%) obedeceram pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos e 22 (27%) pela interação de anéis aromáticos.

O número de coordenação mais comum encontrado para os complexos de gadolínio foi o 8, com a geometria mais comum sendo a *triangular dodecahedron* (TDD-8). A Figura 63, a seguir, apresenta um exemplo de um desses complexos.

Figura 63 – Estrutura do complexo de código CSD NIVQEO, com número de coordenação 8 e geometria TDD-8.

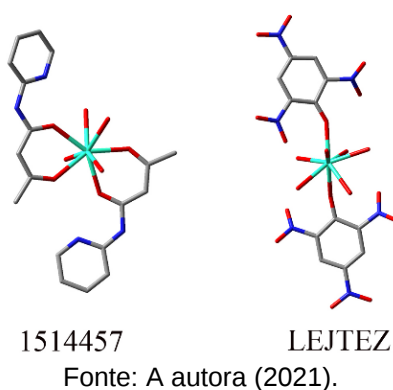


Fonte: A autora (2021).

3.2.8 O caso dos complexos de térbio

Foram conseguidas 115 estruturas de complexos de térbio para a avaliação da regra proposta nesta tese apresentados na Tabela 15 (APÊNDICE H). Desses complexos, apenas 2 (2%) não obedecem à regra. Dos complexos que obedecem à regra, 90 (78%) são pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos, enquanto 23 (20%) são pela interação de anéis aromáticos. Já o conjunto dos complexos com número de coordenação 8 é o que tem mais representantes, totalizando cinquenta e sete. Em relação às geometrias aproximadas dos complexos, 26 são próximas da forma *triangular dodecahedron* (TDD-8) seguidas por 23 *square antiprism* (SAPR-8). Exemplos desses complexos são mostrados na Figura 64, a seguir.

Figura 64 – Estruturas dos complexos com número de coordenação 8 e com códigos COD 1514457 e CSD LEJTEZ. Suas geometrias são TDD-8 e SAPR-8, respectivamente.

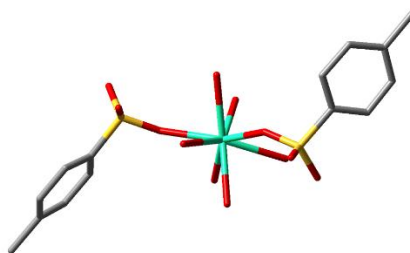


3.2.9 O caso dos complexos de disprósio

Os dados da Tabela 16 (APÊNDICE I) mostram que dos 56 complexos de disprósio analisados nesse trabalho, apenas 1 (2%) não obedece à regra. Dos complexos restantes, 44 (79%) obedecem à regra pelos seus ligantes mais volumosos estarem mais afastados possíveis, ao mesmo tempo que 11 (20%) obedecem à regra por causa das interações de anéis aromáticos.

O número de coordenação que abrangeu o maior número de complexos foi o 8, com a geometria mais comum sendo do tipo *square antiprism* (SAPR-8). A Figura 65, a seguir, apresenta um exemplo de um desses complexos.

Figura 65 – Estrutura do complexo de código CSD GAKYEW, com número de coordenação 8 e geometria SAPR-8.



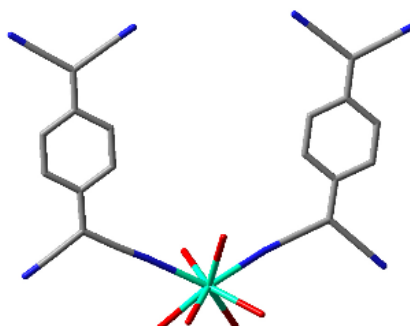
Fonte: A autora (2021).

3.2.10 O caso dos complexos de hólmio

A Tabela 17 (APÊNDICE J) mostra que, dos 53 complexos de hólmio, apenas 6 (11%) não obedecem à regra. Dos complexos que obedecem, 38 (72%) obedecem pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos, enquanto 9 (17%) obedecem pela interação de anéis aromáticos.

O conjunto de complexos com o número de coordenação 8 é o maior em comparação aos outros conjuntos de complexos de hólmio analisados nesta tese, totalizando 31. Em relação à geometria aproximada, a maior parte desses complexos se aproxima de *square antiprism* (SAPR-8). A Figura 66, a seguir, apresenta um exemplo de um desses complexos.

Figura 66 – Estrutura do complexo de código CCDC 902253, com número de coordenação 8 e geometria próxima de SAPR-8.



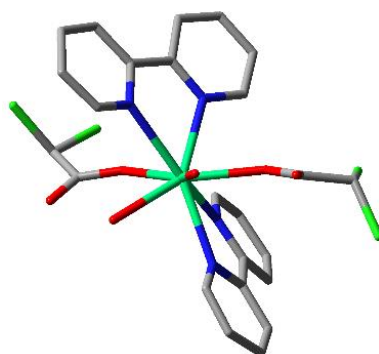
Fonte: A autora (2021).

3.2.11 O caso dos complexos de érbio

Para o caso dos complexos de érbio, foram encontradas 25 estruturas cristalográficas, que são apresentadas na Tabela 18 (APÊNDICE K). Assim, os dados mostram que, dos 25 complexos de érbio encontrados, apenas 1 (4%) não obedece à regra. Dos complexos que obedecem, 17 (68%) são pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos, enquanto 7 (28%) são pela interação de anéis aromáticos dos ligantes.

A maior parte dos complexos de érbio analisados nesta tese têm o número de coordenação 8, sendo a geometria *square antiprism* (SAPR-8) a mais encontrada. A Figura 67, a seguir, apresenta um exemplo de um dos complexos com essa geometria.

Figura 67 – Estrutura do complexo de código CSD ZUFSAU, com número de coordenação 8 e geometria próxima de SAPR-8.



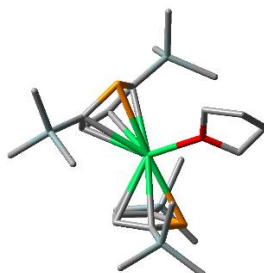
Fonte: A autora (2021).

3.2.12 O caso dos complexos de túlio

Em síntese, a Tabela 19 (APÊNDICE L) mostra que todos os 36 complexos analisados nessa tese obedecem à regra, sendo 33 (92%) pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos, enquanto 3 (8%), obedecem pela interação de anéis aromáticos.

Dos complexos analisados, uma maior quantidade tem o número de coordenação 11 e todos têm a geometria próxima de *capped pent. prism* (JAPPR-11). Um exemplo de um tipo desses complexos está mostrado na Figura 68, a seguir.

Figura 68 – Estrutura do complexo de código CSD 250698, com o número de coordenação 11 e geometria próxima de JAPPR-11.



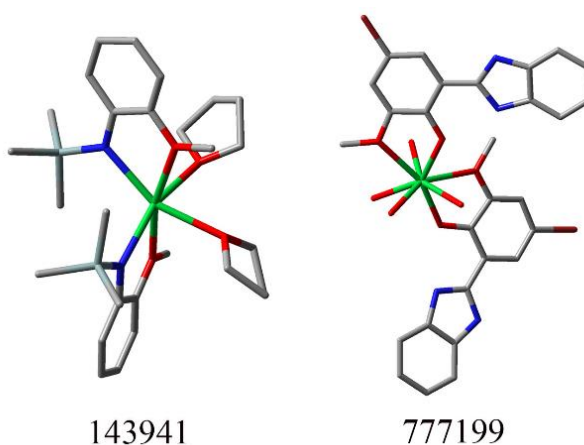
Fonte: A autora (2021).

3.2.13 O caso dos complexos de itérbio

Os dados apresentados na Tabela 20 (APÊNDICE M) mostram que, dos 120 complexos de itérbio, 13 (11%) não obedecem à regra. Dos complexos restantes, 85 (71%) obedecem à regra pelo fato de os ligantes mais volumosos estarem o mais afastados possível, simultaneamente, 22 (18%) obedecem pela interação de anéis aromáticos.

A maior parte dos complexos de itérbio analisados tem, ou o número de coordenação 6, ou 8. As geometrias mais comuns são *octaedron* (OC-6) e *triangular dodecahedron* (TDD-8). A Figura 69, a seguir, mostra exemplos desses complexos.

Figura 69 – Estruturas dos complexos de códigos CCDC 143941 e CCDC 777199, com geometrias OC-6 e TDD-8.



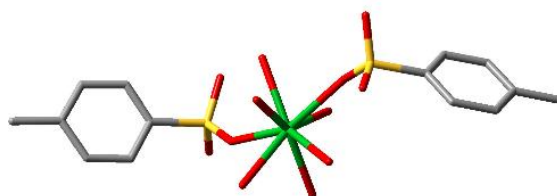
Fonte: A autora (2021).

3.2.14 O caso dos complexos de lutécio

Por fim, para o caso dos complexos de lutécio, 57 estruturas cristalográficas foram encontradas e estão apresentadas na Tabela 21 (APÊNDICE N). Assim, os dados mostram que apenas 3 (5%) dos 57 complexos de lutécio não obedecem à regra. Dos que obedecem, 29 (51%) são pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos e 25 (44%) pelas interações entre os anéis aromáticos.

O número de coordenação mais encontrado nesse conjunto de complexos é o 8, e a geometria aproximada mais comum é do tipo *square antiprism* (SAPR-8). Um exemplo desse complexo está mostrado na Figura 70, a seguir.

Figura 70 – Estrutura do complexo de código CSD SUDDOK, com geometria aproximada de SAPR-8.



Fonte: A autora (2021).

3.2.15 Resumo dos dados

Em resumo, ao todo, 1497 complexos foram analisados, sendo que 95% deles obedecem a regra proposta nesta tese.

Tabela 7 – Quantidade de complexos analisados nesta tese, a quantidade dos que obedecem e a respectiva porcentagem.

Lantanídeo	Quantidade de complexos	Complexos que obedecem	Porcentagem dos que obedecem
Európio	216	205	95%
Lantânio	155	147	95%
Cério	149	140	94%
Praseodímio	97	95	98%
Neodímio	169	156	92%
Samário	167	161	96%
Gadolínio	82	77	94%
Térbio	115	113	98%
Disprósio	56	55	98%
Hólmio	53	47	89%
Érbio	25	24	96%
Túlio	36	36	100%
Itérbio	120	107	89%
Lutécio	57	54	95%
Total	1497	1417	95%

Fonte: A autora (2021).

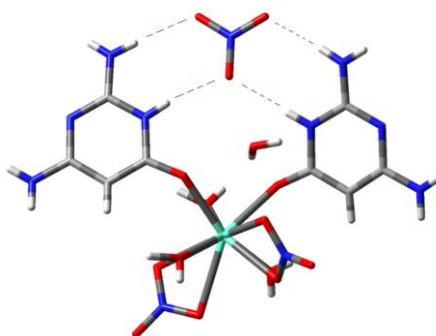
3.2.16 Complexos que não obedecem à regra

Apesar de a regra proposta nesta tese ser geral, há alguns complexos, como foi observado nos tópicos anteriores (3.2.1 ao 3.2.14) que não obedecem à mesma. Analisando cada um deles, observamos que há alguns padrões que interferem no complexo, fazendo com que o mesmo se desvie da regra proposta.

Os dois primeiros motivos se referem a ligações de hidrogênio. Quando essa interação acontece, ela pode fazer com que o ligante mais volumoso fique em uma posição diferente da que seria, caso o complexo obedecesse à regra. Assim, esse tipo de interação pode ocorrer de duas formas: intramolecular e intermolecular. A forma intramolecular pode ocorrer quando dois ligantes do mesmo complexo formam uma, ou mais, ligações de hidrogênio. Assim, essa interação pode ser mais favorável energeticamente do que se os ligantes mais volumosos estivessem o mais afastado possível. A segunda forma é a intermolecular, quando a interação de algum dos

ligantes ocorre com uma molécula de fora do complexo. Novamente, essa interação deve ser mais favorável energeticamente do que os fatores que levam à obediência da regra. Um exemplo de complexo que não obedece a regra por esse motivo é o de código CCDC 251900 (Figura 71). Há um NO_3 entre os dois ligantes mais volumosos fazendo ligação de hidrogênio e, com isso há uma preferência dos ligantes mais volumosos ficarem na posição adjacente.

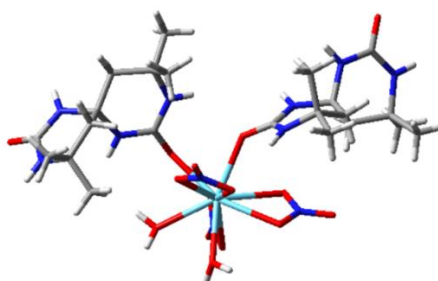
Figura 71 – Estrutura do complexo de código CCDC 251900.



Fonte: A autora (2021).

Outro exemplo é o complexo de código CCDC 985760 que tem três tipos de ligantes: dois H_2O , três NO_3 e dois *4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazaspiro[5.5]undecane-2,8-dione* (em inglês), sendo esses últimos os ligantes mais volumosos. Pelo mesmo motivo do complexo anterior, a não obediência à regra pode ser por causa de ligações de hidrogênio intermoleculares entre os complexos no cristal - ligação $\text{N}(3)\text{—H}(3)\cdots\text{O}(3)$, que é uma ligação entre o nitrogênio do ligante mais volumoso com o oxigênio do outro ligante mais volumoso de outro complexo. (NETREBA, 2016)

Figura 72 – Estrutura do complexo de código CCDC 985760.

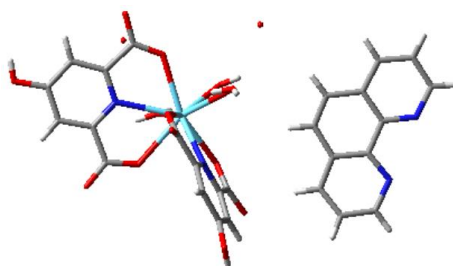


Fonte: A autora (2021).

De maneira semelhante às ligações de hidrogênio, há as interações de anéis aromáticos, que podem ser intra ou intermoleculares. No entanto, interações dos anéis

aromáticos intramoleculares estão de acordo com a regra proposta nesta tese. Ao contrário, os complexos que fazem interações intermoleculares podem obter uma geometria que faça com que eles não obedeçam à regra. Como exemplo temos o complexo de código CCDC 772078 (Figura 73) que tem dois tipos de ligantes: três H_2O e dois ligantes volumosos tridentados *4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato* (em inglês). O complexo não obedece à regra pois um de seus ligantes mais volumosos faz uma interação com o anel aromático de uma fenantrolina (interação intermolecular) e na estrutura do cristal há interações entre os anéis aromáticos com anéis de outros complexos.

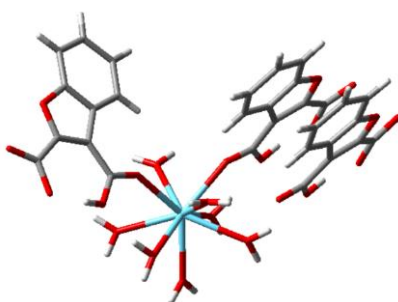
Figura 73 – Estrutura do complexo de código CCDC 772078.



Fonte: A autora (2021).

Outro exemplo é o complexo de código CCDC 718114 (Figura 74) que tem dois tipos de ligantes: sete H_2O e dois *3-carboxy-1-benzofuran-2-carboxylato-O* (em inglês). Provavelmente, esse complexo não obedece à regra, pois deve haver interação intermolecular dos anéis aromáticos, além de ligações de hidrogênio intermoleculares.

Figura 74 – Estrutura do complexo de código CCDC 718114.

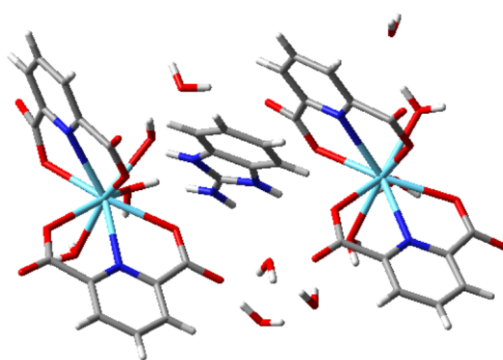


Fonte: A autora (2021).

Há casos de complexos em que há mais de um fator que contribui para a não obediência a regra, podendo haver ligações de hidrogênio além de interações de anéis aromáticos. Um dos primeiros exemplos de complexos que fazem parte desse conjunto é o de código CCDC 1436325 (Figura 75) que tem dois tipos de ligantes: três

H₂O e dois ligantes tridentados *pyridine-2,6-dicarboxylato* (em inglês). Provavelmente o complexo não obedece à regra pois há duas interações intermoleculares entre os ligantes mais volumosos. A primeira das interações é uma ligação de hidrogênio intermolecular de um dos ligantes tridentados *pyridine-2,6-dicarboxylato* com um *1,3-dihydro-2H-benzimidazol-2-iminium* (em inglês). Já a segunda interação aparenta ser uma interação de anéis aromáticos intermolecular entre o segundo ligante mais volumoso e o mesmo *1,3-dihydro-2H-benzimidazol-2-iminium*.

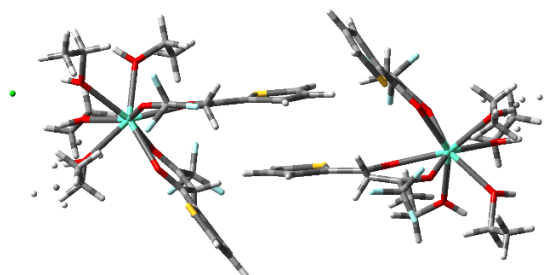
Figura 75 – Estrutura do complexo de código CCDC 1436325.



Fonte: A autora (2021).

Outro exemplo é o caso do complexo de európio de código CCDC 670123 (Figura 76) que tem dois tipos de ligantes: quatro C₂H₅OH e dois *4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione* (em inglês) (ATANASSOVA et al., 2008). O motivo pelo qual esse complexo não obedece à regra proposta é que os ligantes mais volumosos fazem interação, provavelmente via anéis aromáticos, com os ligantes mais volumosos de outros complexos iguais, enquanto o outro lado do complexo também interage, através de ligações de hidrogênio, com esse mesmo lado de outro complexo. Assim, os ligantes mais volumosos podem ser forçados a ficarem na posição adjacente do complexo.

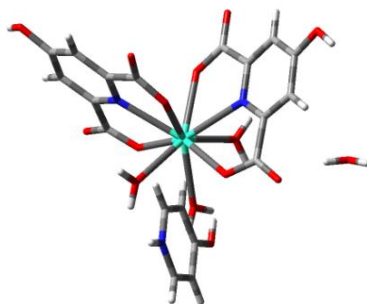
Figura 76 – Estrutura do complexo de código CCDC 670123. As interações intermoleculares podem ser o motivo pelo qual o complexo não obedece a regra.



Fonte: A autora (2021).

Mais um exemplo são os complexos de códigos CCDC 763683 (Ce) e CCDC 763684 (Tb) (Figura 77), que têm dois tipos de ligantes: três H_2O e dois HCAM (4-hydroxypyridine-2, 6-dicarboxylate – em inglês). Os ligantes mais volumosos fazem ligações de hidrogênio intermoleculares com outros complexos iguais, além de fazerem interações via anéis aromáticos intermoleculares, sendo esses os motivos pelos quais os dois não obedecem à regra proposta nesta tese. (FENG et al., 2011)

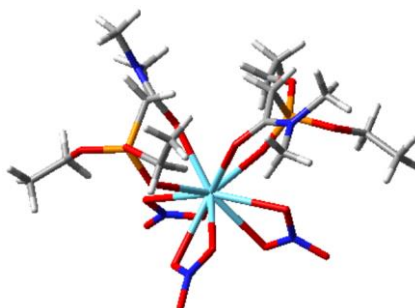
Figura 77 – Estrutura do complexo de código CCDC 763684.



Fonte: A autora (2021).

Por fim, há os casos nos quais não há ligações de hidrogênio, nem interações de anéis aromáticos, nem geometria limitada, sendo, portanto, a princípio, casos sem uma explicação mais óbvia, como, por exemplo, o complexo de código CCDC 151197 (Figura 78) que tem dois tipos de ligantes: três NO_3 e dois *diethyl 2-dimethylamino-2-oxoethylphosphonato-O,O'* (em inglês), que são os ligantes mais volumosos. Ainda assim, não há motivo aparente pelo qual estes poucos complexos não obedecem à regra.

Figura 78 – Estrutura do complexo de código CCDC 151197.



Fonte: A autora (2021).

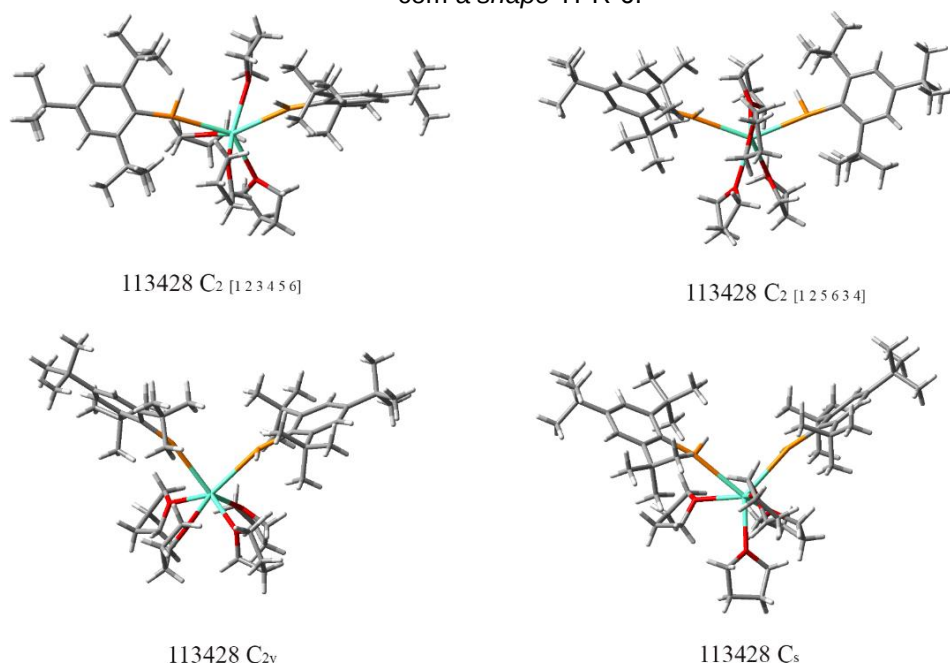
3.2.16.1 Previsão da obediência à regra usando os métodos semiempíricos

Para podermos verificar se seria possível prever a estrutura do complexo mais próxima à experimental, selecionamos aleatoriamente alguns complexos de európio (da Tabela 8) e construímos suas estruturas usando o programa *Complex Build* (MUNGUBA et al., 2021). Este programa foi desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa. Além disso, montamos os correspondentes complexos com a posição dos ligantes mais volumosos diferente da forma experimental. Assim, se um certo complexo obedeceu à regra pela não-adjacência dos ligantes mais volumosos, montamos o complexo com os ligantes mais volumosos na posição adjacente. Neste procedimento, partimos do código *shape* experimental e modificamos apenas a posição dos ligantes mais volumosos. Assim, esses novos complexos, diferentes do experimental, são nomeados com o código do complexo experimental mais a abreviação de conceitualizado, como exemplo: 198682 conc. Finalmente, as geometrias dos dois tipos de estruturas montadas no *Complex Build* (MUNGUBA et al., 2021) foram otimizadas usando o RM1. Para sabermos se o RM1 consegue prever corretamente o complexo com a energia mais baixa, nós verificamos se a entalpia de reação do complexo conceitualizado se rearranjando na mesma forma do complexo experimental é favorável energeticamente. Assim, $\Delta_r H = \Delta_r H_{\text{(experimental)}} - \Delta_r H_{\text{(conceitualizado)}}$. A Tabela 22 (APÊNDICE O) apresenta propriedades termodinâmicas dos complexos analisados.

Assim, dos vinte e três complexos analisados, o RM1 conseguiu prever corretamente a forma experimental mais energeticamente favorável em quinze casos, ou seja, 65%. Assim, ao pegarmos um complexo aleatoriamente e o montarmos, a chance de conseguirmos o complexo mais energeticamente favorável é praticamente metade das vezes. Percebemos que nos complexos que o RM1 não conseguiu prever

a forma com a energia mais baixa corretamente, há algum tipo de interação entre os ligantes mais volumosos, a interação entre os anéis aromáticos. A partir disso, decidimos investigar se o método semiempírico PM6 com correções de dispersão poderia melhorar a descrição das interações fracas, como as interações de anéis aromáticos, nos complexos. Assim, utilizamos o método PM6 com as funções de correção de dispersão D3, DH+, DH2 e DH2+. Além disso, construímos, a partir desse momento, os complexos utilizando o programa *Complex Build* (MUNGUBA et al., 2021), apenas escolhendo a *shape* calculada do complexo na forma experimental e deixando o próprio programa organizar a localização dos ligantes. Dependendo da natureza deles, assim como o número de vezes que o ligante aparece no complexo, diferentes quantidades de estereoisômeros foram encontrados. Dessa forma, os complexos formados a partir do complexo de código CCDC 113428, por exemplo, formam quatro estereoisômeros (Figura 79), enquanto o complexo de código CCDC 198682, formam apenas três e o de código CCDC 749362 formam oito. Dessa forma, as entalpias de formação desses poliedros, calculadas por PM6-D3, PM6-DH+, PM6-DH2 e PM6-DH2X estão mostradas na Tabela 23 (APÊNDICE P).

Figura 79 – Diferentes estereoisômeros formados no programa *Complex Build* do complexo 113428, com a *shape* TPR-6.



Fonte: A autora (2021).

A partir das entalpias das reações da Tabela 23 (APÊNDICE P) ($\Delta_r H = \Delta_r H_{\text{(experimental)}} - \Delta_r H_{\text{(conceitualizado)}}$), temos que os resultados obtidos não diferem substancialmente quando comparados com os resultados obtidos usando o RM1. Em

comparação com os quatro métodos de dispersão analisados, o PM6-D3 teve mais acertos, seguido por DH+ e DH2 e DH2+ na sequência. Além disso, PM6-D3 e PM6-DH+ tiveram menor custo computacional em relação aos outros métodos de dispersão a ponto de haver complexos que não foi possível calcular suas energias com os computadores disponíveis para este fim. Ainda assim, ao montarmos várias estruturas de algum complexo desconhecido, pode haver a possibilidade que esses métodos forneçam uma estrutura de menor energia que não seja condizente com a estrutura experimental. Isso porque há algum tipo de interação intramolecular entre os ligantes aromáticos que não está sendo descrita, nem pelo RM1 nem pelo PM6 com dispersão. Estes resultados parecem indicar que a dispersão tal como parametrizadas para o PM6 não são as que poderiam explicar o tipo de interação atrativa entre anéis aromáticos que observamos.

3.2.16.2 Previsão da geometria usando o programa *Complex Build*

Complexos de íons lantanídeos, para cada *shape* do poliedro de coordenação, apresentam estereoisômeros pertencentes a vários grupos pontuais. Neste ponto, vamos investigar se o efeito de um estereoisômero pertencer a um determinado grupo pontual é mais importante, do ponto de vista da conformação final do complexo, do que a adjacência ou não dos dois grupos mais volumosos. Para isso, vamos considerar alguns dos complexos estudados nesta tese, escolhidos de forma a que seja possível construir estereoisômeros pertencentes a vários grupos pontuais: YODYIZ, 125928 e 870292.

O complexo YODYIZ tem seu poliedro de coordenação próximo de SAPR-8 (*square antiprism*). Assim, construímos seus estereoisômeros no programa *Complex Build* (MUNGUBA et al., 2021) com base nessa geometria e conseguimos quatro grupos pontuais diferentes: C_1 , C_2 , C_{2v} e C_s . Desses grupos, o C_1 tem a maior possibilidade de organização dos ligantes nos complexos: 42, seguido pelo grupo pontual C_2 , com 18 possibilidades e C_{2v} e C_s com 2 possibilidades cada. Totalizando assim 64 poliedros de coordenação diferentes. O gráfico a seguir apresenta as energias, obtidas pelo RM1, dos complexos calculadas tanto para configurações de adjacência, quanto para não-adjacência, dos ligantes mais volumosos. Os dados da caixa azul são os poliedros de coordenação com os ligantes mais volumosos na

posição não-adjacente, enquanto os dados da caixa laranja são os poliedros de coordenação com os ligantes mais volumosos na posição adjacente. Já o segundo gráfico, mostra a variação das energias dos complexos agrupados pelos grupos pontuais de seus diferentes poliedros de coordenação. Os dados da caixa azul são os poliedros de coordenação do grupo pontual C_1 , os da caixa laranja são C_s , os da caixa cinza são C_2 e os da caixa amarela são C_{2v} (Figura 80).

Figura 80 – Energias obtidas, pelo método RM1, do complexo YODYIZ. O primeiro gráfico separa as energias de acordo com a adjacência e a não-adjacência dos ligantes mais volumosos. O segundo gráfico separa as energias de acordo com o grupo pontual.



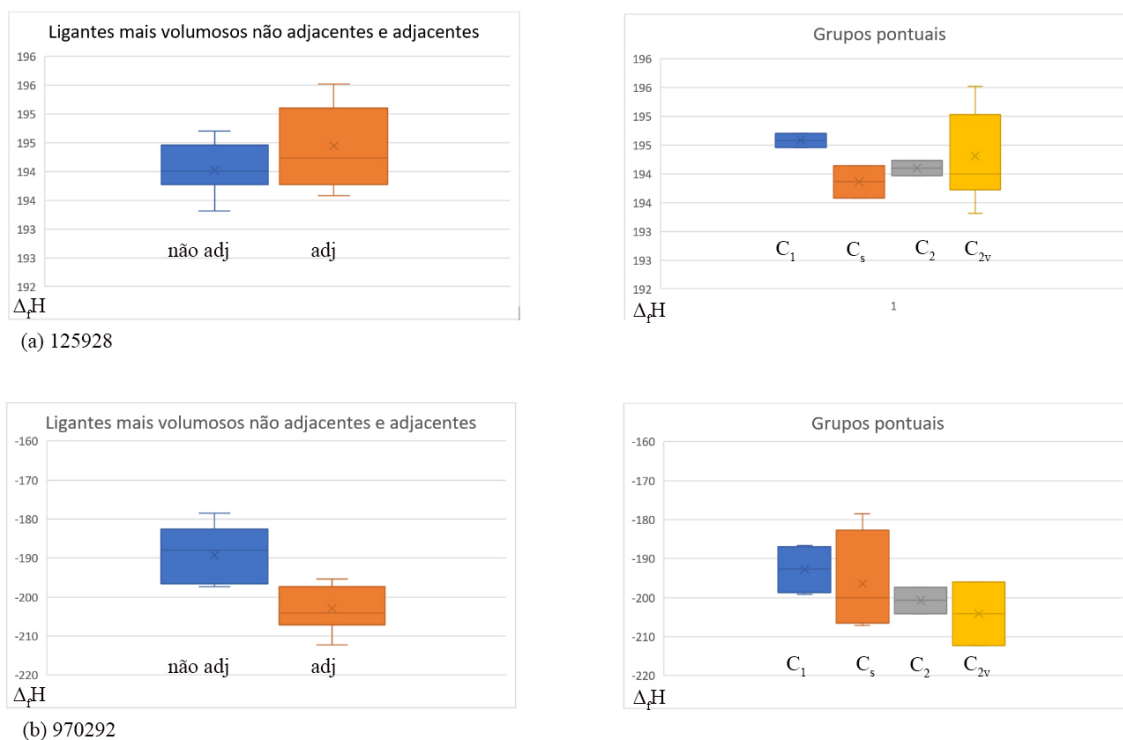
Fonte: A autora (2021).

Assim, podemos perceber que a comparação das energias em relação à adjacência e não-adjacência separa melhor os grupos de complexos do que uma comparação das energias agrupadas em relação aos grupos pontuais. Podemos ver, no primeiro gráfico, que há uma separação entre as energias dos poliedros de coordenação dos complexos que têm os ligantes mais volumosos na posição adjacente e dos complexos que têm os ligantes mais volumosos na posição não-adjacente. Grande parte dos complexos que têm os ligantes nas posições adjacentes, têm energias menores em comparação aos do outro grupo. No entanto, ao separarmos as energias pelos grupos pontuais, há uma sobreposição das mesmas. O grupo pontual C_{2v} , por exemplo, tem apenas dois poliedros de coordenação, porém, o intervalo das energias dos dois complexos abrange quase que praticamente todos os complexos com grupo pontual C_2 e C_1 , que são os que têm os maiores números de poliedros de coordenação distintos. Com isso, não se justifica tentar prever qual poliedro de coordenação teria a energia mais baixa apenas pelo grupo pontual.

As energias dos complexos seguintes, 125928 e 870292, quando separadas da mesma forma que as energias do complexo YODYIZ, formam gráficos com o mesmo comportamento observado (Figura 81). O complexo 125928, tem doze poliedros de coordenação SAPR-8 (*square antiprism*) divididos em: quatro nos grupos

pontuais C_2 e C_1 e dois nos grupos C_s e C_{2v} . Já o complexo 870292 tem dezesseis poliedros de coordenação BTPR-8, divididos em dez no grupo pontual C_1 e dois para cada grupo pontual C_2 , C_{2v} e C_s .

Figura 81 – Energias obtidas, pelo método RM1, dos complexos 125928 (a) e 970292 (b). Os gráficos à esquerda separam as energias de acordo com a adjacência e a não-adjacência dos ligantes mais volumosos. Os gráficos à direita, separam as energias de acordo com o grupo pontual.



Fonte: A autora (2021).

4 METODOLOGIA

4.1 PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS PARA OS CÁLCULOS DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E TERMODINÂMICAS DOS SISTEMAS ENVOLVENDO AS PEPITAS

Inicialmente, as geometrias de todas as pepitas foram montadas utilizando o programa Spartan. Depois, a partir do programa Hyperchem todas as 18 geometrias das pepitas projetadas nesta tese de doutorado foram pré-otimizadas pelo método de mecânica molecular MM+. Para isto, foram utilizados os seguintes comandos: *Setup > Molecular Mechanics MM+ > Compute > Geometry Optimization*. Em seguida, novamente utilizando o programa Hyperchem, todas estas 18 estruturas foram refinadas usando o modelo semiempírico RM1. Para isto, foram utilizados os seguintes comandos: *Setup > Semiempirical > RM1 > Compute > Geometry Optimization*. Depois, as geometrias das pepitas foram otimizadas no programa Gaussian 09, utilizando o método ω b97XD com a função de base 6-31G*. Além disto, para avaliar se as geometrias otimizadas das 18 pepitas de fato podem ser consideradas geometrias de ponto de mínimo na curva de energia potencial, as frequências dos modos vibracionais também foram calculadas utilizando esse método. As geometrias das pepitas fusionadas também foram otimizadas pelo método ω b97XD/6-31G*.

4.2 ELABORAÇÃO DO BANCO DE DADOS CONTENDO DADOS SOBRE AS ESTRUTURAS CISTALOGRAFICAS DE COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS E CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

Com o objetivo de avaliar a robustez da regra proposta nesta tese, as estruturas dos complexos de európio e térbio foram obtidas do banco de dados do site de cristalografia (<http://www.crystallography.net/cod/>). Foram selecionados os que tinham, pelo menos, dois ligantes volumosos na estrutura. No entanto, foram excluídos os complexos com mais de um íon lantanídeo, os dímeros e os que tinham mais de dois ligantes iguais. Os complexos selecionados foram então analisados sob a óptica de obedecerem ou não à regra proposta nesta tese. Além disto, os complexos tiveram suas estruturas preferenciais calculadas pelo programa SHAPE. A seguir são listadas as etapas realizadas:

1. Foi realizada a busca por complexos de todos os íons lantanídeos no site <http://www.crystallography.net/cod/> e no site <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>
2. Fez-se o download da lista de complexos disponíveis no site citado no item 1;
4. As estruturas dos complexos foram analisadas em relação à regra proposta nesta tese;
5. Os complexos selecionados no item 4 foram avaliados em relação à posição dos grupos em suas estruturas;
6. Fez-se o download da estrutura cristalográfica dos complexos em arquivo de extensão .cif (nos sites do item 1);
7. Os arquivos .cif foram abertos utilizando o programa Mercury, e, posteriormente, foram exportados com a extensão .mol2 (Mol2 files);
9. Os arquivos .mol2 foram abertos utilizando o programa GaussView, e, posteriormente, foram exportados com a extensão .mol;
10. Os arquivos .mol foram abertos utilizando o programa HyperChem Professional;
11. Em seguida, os átomos que não estavam ligados diretamente ao íon Ln^{3+} foram apagados;
12. Os arquivos foram salvos em formato .mol;
13. Os arquivos obtidos a partir do item 11 foram abertos no programa GaussView e salvos com a extensão .gjf;
14. Os arquivos em formato .gjf foram abertos com o programa Textpad onde foram apagados os átomos de hidrogênio;
15. Em seguida, os arquivos foram abertos no programa Shape de acordo com o número de ligantes com a extensão .dat onde apenas os átomos diretamente envolvidos no poliedro de coordenação foram considerados. Nesta etapa foi necessário adicionar informações relevantes à quantidade de ligantes coordenados ao íon Ln^{3+} . No caso, para os complexos de número de coordenação 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. As entradas dos arquivos, usando o programa Textpad, estão mostradas no APÊNDICE Q.
16. Após a simulação das formas possíveis dos complexos no programa Shape, o arquivo de saída ficou com a extensão .tab;
17. O arquivo de saída de extensão .tab pode ser aberto no programa Textpad, onde o menor valor associado às possíveis formas estruturais corresponde à geometria preferencial do complexo.
18. Para os cálculos envolvendo métodos semiempíricos, as geometrias dos complexos foram construídas utilizando o programa *Complex Build*, respeitando a *shape* calculada nos itens anteriores e os arquivos de saída criados pelo programa foram utilizados no programa MOPAC 2016.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

5.1.1 Os hidrocarbonetos C_nH_n

Estabelecemos, como nosso objeto de estudo, a classe de hidrocarbonetos, C_nH_n , em formato de poliedro, a qual chamamos de pepitas, a partir de nosso interesse nas propriedades de estruturas semelhantes que já foram sintetizadas – como o cubano, triprisma, pentaprisma e dodecaedro. Essas estruturas podem apresentar, por exemplo, rigidez, antiaromaticidade, magnetotropicidade e ligações carbono-carbono tensionadas, o que leva esses compostos a terem um grande armazenamento de energia.

Definimos que nossos poliedros não poderiam ser formados por faces compostas por um número de vértices ímpar, pois para estes conseguirem ter uma fórmula molecular C_nH_n deveriam ter, pelo menos, um carbono radicalar, graças à impossibilidade de haver duplas ligações alternadas em todos os átomos de carbono de uma molécula poligonal com um número ímpar de vértices (átomos de carbono), como, por exemplo, é o caso dos radicais ciclopropenil e o ciclopentadienil. Por conseguinte, formamos os poliedros com faces poligonais com um número par de vértices apenas com o quadrado (ciclobutadieno) e o hexágono (benzeno). Além disto, excluímos as faces pares formadas por anéis a partir de oito átomos de carbono, como o ciclo-octatetraeno, pois, esses anéis já não são planos, não podendo, portanto, constituir uma única face plana de um poliedro. De qualquer forma, derivamos a regra para os poliedros caso viessem a conter anéis com 8 átomos de carbono.

Partindo da escolha do tipo de faces para os poliedros, demonstramos suas possibilidades de formação utilizando a relação de Euler. A equação mostrou que para poliedros formados por faces quadradas e por faces hexagonais, o número de faces quadradas deve ser sempre seis, enquanto, o número de faces hexagonais pode ser arbitrário. Utilizamos também essa mesma relação para demonstrar a impossibilidade de formação de poliedros com seis faces quadradas e apenas uma face hexagonal. A relação ($V - A + F = 2$), quando utilizada com resultados desse possível poliedro (número de faces = 7, número de arestas = 24 e número de vértices = 18), teve como resultado $1 = 2$, mostrando que não é possível existir um poliedro com apenas essas sete faces.

Depois de definirmos as características estruturais dos poliedros desejados, selecionamos, a partir do trabalho matemático do professor Lins, uma classe de GEMs – as pepitas, na qual os poliedros formados por ela se encaixaram nas nossas definições (faces quadradas e hexagonais). Essas pepitas foram extraídas de um catálogo, que foi gerado pelo programa Blink. Este programa consegue gerar todas as possíveis topologias até um determinado número de vértices. Em nosso trabalho, esse número de vértices variou de 8 a 28, sendo que cada vértice representou um átomo de carbono. Portanto, conseguimos 18 estruturas de hidrocarbonetos C_nH_n , dos quais a menor pepita (pepita₈) é formada por apenas faces quadradas e é conhecida na literatura como o cubano; já as maiores pepitas são formadas por seis faces quadradas e dez faces hexagonais. Além da pepita₈, as pepitas: pepita₁₂, pepita₂₀ e pepita_{24a}, já foram reportadas na literatura, principalmente como objetos de simulação computacional. As pepitas restantes que introduzimos neste trabalho, no entanto, são inéditas.

Analizamos também a instabilidade da pepita₁₂, cuja dissociação em duas moléculas de benzeno é mais favorável que a estabilidade da pepita em si, com o valor da energia de reação é de reação de -390 kJ mol^{-1} . Consequentemente, um possível crescimento em três dimensões dessa pepita foi descartado, pois, possivelmente, essa estrutura viraria várias lamelas superpostas de grafite. Já para a pepita₈, a energia da reação de dissociação mostrou-se positiva, com o valor de $+369 \text{ kJ mol}^{-1}$, mostrando uma maior estabilidade frente à dissociação quando comparada com a pepita₁₂.

As vibrações das ligações também foram analisadas utilizando $\omega_{b97xD/6-31G^*}$, quando notamos que as menores vibrações das ligações das pepitas são muito maiores em relação a um alceno com o mesmo número de carbonos. Por exemplo, as três pepitas com 28 átomos de carbono analisadas nesta tese, têm suas menores vibrações dentro de um intervalo de 143 cm^{-1} a 263 cm^{-1} . O seu alceno correspondente, com também 28 átomos de carbono, tem a vibração próxima a 7 cm^{-1} . Logo, as pepitas analisadas possuem uma maior rigidez na sua estrutura quando comparadas à de um alceno com um número de átomos de carbono semelhante.

Também foram analisadas as possibilidades de fusão entre duas pepitas iguais, seja pelas faces quadradas ou pelas faces hexagonais. Das possíveis fusões

consideradas neste trabalho, as fusões de duas pepitas₈ e duas pepitas₁₂ (pela face hexagonal), entre si, provavelmente não é possível graças à alta energia de reação dos dois produtos, sendo +427,4 kJ para a pepita₈ e +638,8 kJ para a pepita₁₂. Para fusões utilizando as faces quadradas, depois da pepita₈, a de maior valor foi a de duas pepitas_{24a}, com um valor de energia de reação de +176,6 kJ, enquanto a de menor valor foi a resultante do fusionamento de duas pepitas₁₈, com o valor de -69,7 kJ. Por outro lado, considerando as fusões pelas faces hexagonais, a de maior valor uniu as pepitas_{28a}, com o valor de +115 kJ, enquanto a de menor valor, inclusive entre todos os tipos de fusionamento das pepitas, foi a pepita_{24a}, com o valor de -185 kJ.

Com esses resultados, a possibilidade de preenchimento completo do espaço a partir do voxel formado pela pepita₈, revelou-se energeticamente difícil, pois a entalpia de formação de apenas duas dessas pepitas já é alta. Seria uma condensação de muitas ligações tensionadas. Além disso, com a formação do sólido, os carbonos deixariam de ter coordenação 4 e passariam a ter uma coordenação 6.

No entanto, no caso da pepita_{24a}, é possível o total preenchimento do espaço levando a um novo alótropo do carbono. Sua entalpia de fusionamento pela face hexagonal apresentou um valor negativo. Além disso, essa possível formação não modifica o número máximo de ligações que tradicionalmente o carbono pode possuir: todos os carbonos permanecem se ligando a outros quatro carbonos.

Com esses resultados, existe a possibilidade de que as pepitas possam crescer em uma, duas ou três dimensões, formando sólidos amorfos ou regulares, potencialmente abrindo uma série de usos na química, como, por exemplo, na formação de gaiolas para o transporte de substâncias, ou em estruturas com alta densidade e capacidade de armazenamento de energia.

5.1.2 Publicação

O presente trabalho sobre os hidrocarbonetos C_nH_n foi publicado na revista *Scientific Reports*, com o título “A theorized new class of polyhedral hydrocarbons of molecular formula C_nH_n and their bottom-up scaffold expansions into hyperstructures”.



OPEN

A theorized new class of polyhedral hydrocarbons of molecular formula C_nH_n and their bottom-up scaffold expansions into hyperstructures

Camila M. B. Machado¹, Nathalia B. D. Lima¹, Sóstenes L. S. Lins² & Alfredo M. Simas^{1✉}

We address the use of Euler's theorem and topological algorithms to design 18 polyhedral hydrocarbons of general formula C_nH_n that exist up to 28 vertices containing four- and six-membered rings only; compounds we call "nuggets". Subsequently, we evaluated their energies to verify the likelihood of their chemical existence. Among these compounds, 13 are novel systems, of which 3 exhibit chirality. Further, the ability of all nuggets to perform fusion reactions either through their square faces, or through their hexagonal faces was evaluated. Indeed, they are potentially able to form bottom-up derived molecular hyperstructures with great potential for several applications. By considering these fusion abilities, the growth of the nuggets into 1D, 2D, and 3D-scaffolds was studied. The results indicate that nugget_{24a} ($C_{24}H_{24}$) is predicted to be capable of carrying out fusion reactions. From nugget_{24a}, we then designed 1D, 2D, and 3D-scaffolds that are predicted to be formed by favorable fusion reactions. Finally, a 3D-scaffold generated from nugget_{24a} exhibited potential to be employed as a voxel with a chemical structure remarkably similar to that of MOF ZIF-8. And, such a voxel, could in principle be employed to generate any 3D sculpture with nugget_{24a} as its level of finest granularity.

5.1.3 Complexos de íons lantanídeos

Por outro lado, conjecturamos uma regra para a predição de posições preferenciais de ligantes em complexos de íons lantanídeos com um único poliedro de coordenação. Esta regra é governada por aspectos de repulsão e de atração eletrônica dos ligantes que estão coordenados ao íon lantanídeo. Mais especificamente, a conjectura determina que dois ligantes volumosos tenderão a se posicionar o mais não-adjacente possível, exceto se houver possibilidade de os mesmos interagirem entre si, mais notadamente por interações atrativas de anéis aromáticos.

No que respeita a generalidade da regra proposta nesta tese de doutorado, dentre as 1497 estruturas cristalográficas encontradas para os complexos dos diferentes íons lantanídeos: 1417 estão de acordo com a regra (95%).

De forma detalhada concluímos que 147 (95%) dos 155 complexos de lantânio obedecem à regra. Para o caso dos complexos de cério, dentre os 149 complexos encontrados, 140 obedecem à regra proposta nesta tese de doutorado (94%), seja pela não-adjacência do par de ligantes mais volumosos, seja pela interação entre os

anéis aromáticos. Por sua vez, dentre os 97 complexos de praseodímio encontrados, 95 obedecem à regra (98%). Em relação aos 169 complexos de neodímio encontrados, 156 obedecem à regra (92%). Já dos 167 complexos de samário encontrados, 161 (96%) obedecem à regra. Foi constatado que dentre os 216 complexos de európio encontrados, 205 obedecem à regra (95%). Por sua vez, dentre os 82 complexos de gadolínio encontrados, 77 obedecem à regra (94%). 115 (98%) dos 113 complexos de térbio encontrados obedecem à regra. Também foi possível constatar que dentre os 56 complexos de disprósio encontrados, 55 obedecem à regra (98%). Já em relação aos 53 complexos de hólmio encontrados, 47 obedecem à regra (88%). Por sua vez, 24 (96%) dos 25 complexos de érbio encontrados obedecem à regra. Todos os 36 complexos de túlio encontrados estão de acordo com a regra. Além disso, para o caso dos 120 complexos de itérbio encontrados, 107 (89%) obedecem à regra. Finalmente, em relação aos 57 casos obtidos para os complexos de lutécio, 54 (95%) obedecem a regra.

Concluindo, como um todo, a regra é obedecida em 95% dos casos para os quais a mesma pode ser aplicada, demonstrando sua generalidade para todos os lantanídeos e utilidade prática, dada sua simplicidade.

Em relação aos complexos que fazem interação via anéis aromáticos, não foi possível identificar qual o tipo exato de interação que acontece. Há complexos em que as distâncias dos anéis aromáticos são próximas de 3 angstroms, o que pode caracterizar interações do tipo van der Waals, empilhamento π ou *pancake bonds*. Porém, há complexos em que essa distância é próxima a 4 angstroms. Assim, para esses últimos, essas interações clássicas mencionadas devem ser questionadas pois as distâncias entre os anéis aromáticos nos complexos de lantanídeos são superiores à soma de dois raios de van der Waals, para o átomo de carbono (1,7 angstroms), o que se situa em 3,4 angstroms. E não são interações fracas estas que observamos, pois têm que ser fortes o suficiente para superar a estabilização implícita pela aglomeração de ligantes quando adjacentes. A determinação exata da natureza desta interação atrativa entre os anéis aromáticos, observada em tantos complexos por nós estudados, fica como um problema em aberto.

5.2 PERSPECTIVAS

5.2.1 Os hidrocarbonetos C_nH_n

Descobrir e gerar todos os hidrocarbonetos possíveis de fórmula geral C_nH_n com faces quadradas e hexagonais levou a algumas estruturas conhecidas e a outras ainda inéditas, até mesmo do ponto de vista de uma proposição meramente teórica. A rigidez estrutural destes hidrocarbonetos, aliada à sua estabilidade energética calculada, sugere que provavelmente será possível eventualmente conseguir, sintetizá-los ou encontrá-los na natureza. A certeza conferida pela matemática de que todas as estruturas foram encontradas, por seu conhecimento prévio aqui apresentado, garante uma maior facilidade na caracterização dos mesmos, como seria no caso, por exemplo da pepita_{24a}. Sólidos porosos, como os previstos a exemplo dos compostos 2D e 3D (

Figura 29 e Figura 30), apontam na direção de talvez se chegar a propriedades diferenciadas e interessantes. Outras estruturas tridimensionais, regulares ou não, com outros tipos de porosidade, poderão eventualmente advir da justaposição destas pepitas. Tudo são possibilidades. Sínteses desses hidrocarbonetos poliédricos talvez possam ser conseguidas, ou não. Mas o conhecimento dos mesmos com certeza acrescenta ao repertório de hidrocarbonetos cujas propriedades, talvez físico-químicas, talvez catalíticas, ou talvez biológicas poderão surpreender. Com a síntese, ou com a descoberta dessas moléculas, as mesmas poderão ser usadas de modo semelhante a peças de lego para a construção de estruturas maiores aumentando sua possível gama de aplicações. Há a possibilidade de crescimento de sólidos com alta densidade e grande capacidade de armazenamento de energia.

5.2.2 Complexos de íons lantanídeos

As ligações químicas de coordenação entre ligantes e íons lantanídeos são essencialmente eletrostáticas, não havendo preferência por direcionalidades uma vez que os orbitais semipreenchidos 4f encontram-se no interior do íon, blindados pelos elétrons mais externos. Com isso, cada ligante se arruma ao redor do íon de modo a maximizar as ligações de coordenação, ao mesmo tempo em que procuram se acomodar aos demais ligantes.

Avaliamos os métodos semiempíricos RM1 e PM6 com dispersões e verificamos que é necessária uma modificação em seus formalismos para que se possa acrescentar uma interação atrativa entre os anéis aromáticos. Com isso, poderemos conseguir prever qual posição mais energeticamente favorável os ligantes devem ocupar.

Simultaneamente, é necessário buscar através de métodos *ab initio*, bem mais exatos, uma melhor compreensão da natureza dessa interação.

Finalmente, é perspectiva desta tese de doutorado a aplicação da nova regra para o entendimento mais aprofundado dos aspectos, principalmente estereoquímicos de reações químicas envolvendo complexos de íons lantanídeos.

REFERÊNCIAS

- ALEKSIĆ, I. et al. Long-Chain 4-Aminoquinolines as Quorum Sensing Inhibitors in *Serratia marcescens* and *Pseudomonas aeruginosa*. **ACS Chemical Biology**, v. 12, n. 5, p. 1425–1434, maio 2017.
- ALONSO, M.; POATER, J.; SOLÀ, M. Aromaticity changes along the reaction coordinate connecting the cyclobutadiene dimer to cubane and the benzene dimer to hexaprismane. **Structural Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 773–783, 2007.
- ALPHA, B. et al. Antenna Effect in Luminescent Lanthanide Cryptates: a Photophysical Study. **Photochemistry and Photobiology**, v. 52, n. 2, p. 299–306, 1990.
- AMSHAROV, K. Towards Rational Synthesis of Non-IPR Fullerenes Via Tandem Cyclodehydrofluorination of Fluoroarene-Based Precursors. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 254, n. 11, p. 1–5, 2017.
- ATANASSOVA, M. et al. Effect of p-tert-butylcalix[4]arene fitted with phosphinoyl pendant arms as synergistic agent in the solvent extraction of trivalent lanthanoids with 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione and structural study of solid complexes by IR, NMR and X-ra. **Polyhedron**, v. 27, n. 15, p. 3306–3312, 2008.
- AZPIROZ, J. M. et al. Carbo-Cages: A Computational Study. 2014.
- BEEBY, A. et al. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 3, p. 493–504, 1999.
- BELENKOV, E. A.; GRESHNYAKOV, V. A. Structure , Properties , and Possible Mechanisms of Formation of Diamond-Like Phases. v. 58, n. 10, p. 2145–2154, 2016.
- BENEBERU, H. Z.; TIAN, Y. H.; KERTESZ, M. Bonds or not bonds? Pancake bonding in 1,2,3,5-dithiadiazolyl and 1,2,3,5-diselenadiazolyl radical dimers and their derivatives. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 30, p. 10713–10725, 2012.
- BIEGASIEWICZ, K. F. et al. Cubane : 50 Years Later. n. Table 1, 2015.
- BRETONNIE, Y. et al. NMR and Luminescence Binding Studies of Ytterbium , Thulium , and Europium Macrocyclic Complexes with Phosphorus (V) Oxy Anions. v. 88, p. 391–405, 2005.
- BRITO, H. F.; TOMIYAMA, C. S. Luminescence investigation of the Sm(III)-b-diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands. v. 344, p. 293–297, 2002.
- BROOK, S. Aqueous Shift Reagents for High-Resolution Cationic Nuclear Magnetic Resonance. 2. ²⁵Mg, ³⁹K, and ²³Na Resonances Shifted. p. 2388–2392, 1983.
- CAI, Y.; KANG, S.; XU, X. Extremely high tensile strength and superior thermal conductivity of an sp³-hybridized superhard C₂₄ fullerene crystal. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 7, p. 3426–3431, 2019.
- CAMILO, A. et al. Comparative parametric method 6 (PM6) and Recife model 1 (RM1) study of trans -stilbene. **Molecular Simulation**, v. 38, n. 1, p. 1–7, 2012.
- CANTAT, T. et al. Thulium Alkylidene Complexes : Synthesis , X-ray Structures , and

Reactivity. n. 8, p. 6382–6385, 2006.

CASTRO, G. P. et al. NMR and luminescence experiments reveal the structure and symmetry adaptation of a europium ionic liquid to solvent polarity. **Dalton Transactions**, v. 50, n. 29, p. 10193–10205, 2021.

CAWTHRAY, J. F. et al. In vivo study and thermodynamic investigation of two lanthanum complexes, La(dpp)₃ and La(XT), for the treatment of bone resorption disorders. **Chem. Sci.**, v. 6, n. 1, p. 6439–6447, 2015.

CHEN, B. et al. Spectra analysis of Nd(DBM)₃(TPPO)₂ in MMA solution and PMMA matrix. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 13, p. 3113–3118, 2004.

CHEN, J. et al. A comparative study of trypsin specificity based on QM/MM molecular dynamics simulation and QM/MM GBSA calculation. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**, v. 33, n. 12, p. 2606–2618, 2015a.

CHEN, Q. et al. A label-free fluorescent biosensor for ultratrace detection of terbium (ω) based on structural conversion of G-quadruplex DNA mediated by ThT and terbium (ω). **Biosensors and Bioelectronics**, v. 72, p. 326–331, 2015b.

CHEN, X. et al. C 8 -structured carbon quantum dots : Synthesis , blue and green double luminescence , and origins of surface defects. **Carbon**, v. 79, p. 165–173, 2014.

COBALT, A.; TETRASULFONATED, I. I. CHEMISTRY A Study on the Aggregation and Calf Thymus DNA Binding Characteristics of. 2016.

CORREA, A. A.; BONEV, S. A.; GALLI, G. Carbon under extreme conditions : Phase boundaries and electronic properties from first-principles theory. n. 12, 2006.

DAILEY, W. P. Synthesis of High Energy Density Materials Based on Strained Ring Chemistry. n. September, 1998.

DE SÁ, G. . et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, jan. 2000.

DIDIER LINS, LAURO; LUIZ SOARES LINS, S. **BLINK : a language to view; Recognize; Classify and manipulate 3D-spaces**. [s.l.] PHD Thesis, Federal University of Pernambuco, 2007.

DOEDENS, R. J.; EATON, P. E.; FLEISCHER, E. B. Bonding in Cubane The Bent Bonds of Cubane. p. 2627–2630, 2017.

DONMEZ, M.; YILMAZ, M. D.; KILBAS, B. Fluorescent detection of dipicolinic acid as a biomarker of bacterial spores using lanthanide-chelated gold nanoparticles. **Journal of hazardous materials**, v. 324, p. 593–598, 2016.

DONMEZ, M.; YILMAZ, M. D.; KILBAS, B. Fluorescent detection of dipicolinic acid as a biomarker of bacterial spores using lanthanide-chelated gold nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 593–598, fev. 2017.

DOS SANTOS, E. R. et al. Theoretical and experimental spectroscopic approach of fluorinated Ln(3+)-beta-diketonate complexes. **The journal of physical chemistry. A**, v. 114, n. 30, p. 7928–36, ago. 2010.

DUARTE, A. P. et al. Organosilylated complex [Eu(TTA)₃(Bpy-Si)]: A bifunctional moiety for the engineering of luminescent silica-based nanoparticles for bioimaging.

Langmuir, v. 29, p. 5878–5888, 2013.

DUTRA, J. D. L. et al. Europium Luminescence: Electronic Densities and Superdelocalizabilities for a Unique Adjustment of Theoretical Intensity Parameters. **Scientific Reports**, v. 5, p. 13695, set. 2015.

E SILVA, F. R. G. et al. Emission quantum yield of europium (III) mixed complexes with thenoyltrifluoroacetate and some aromatic ligands. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303–304, p. 364–370, maio 2000.

EATON; COLEN. The Cubane System. v. 429, p. 1963–1965, 1963.

EATON, P.; COLE, T. The cubane system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, p. 962–964, 1964.

EATON, P. E.; OR, Y. S.; BRANCA, S. J. Pentaprismane. **J. Am. Chem. Soc.**, n. 11, p. 2134–2136, 1981.

ECKMANN, J. B.; WISWELL, R. L.; HABERMAN, E. G. Non-toxic propulsion for spaceplane “pop-up” upper stages. v. 270, n. 1, p. 270–275, 2008.

EL, A. et al. A new natural , super-hard , transparent polymorph of carbon from the Popigai impact crater , Russia. v. 335, p. 889–898, 2003.

FAN, Q. et al. Polymer light-emitting devices based on europium(III) complex with 11-bromo-dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine. **Science China Chemistry**, v. 58, n. 7, p. 1152–1158, 2015.

FENG, J. et al. Near-infrared luminescent mesoporous MCM-41 materials covalently bonded with ternary thulium complexes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1–2, p. 278–284, jan. 2009.

FENG, X. et al. Hydrothermal syntheses, crystal structures, and properties of two lanthanide complexes based on the 4-hydroxy pyridine 2, 6-dicarboxylate and water ligands. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry**, v. 41, n. 3, p. 250–257, 2011.

FENG, X. et al. Low-density superhard materials: Computational study of Li-inserted B-substituted closo-carboranes LiBC11 and Li2B2C10. **RSC Advances**, v. 6, n. 58, p. 52695–52699, 2016.

FRANCIS, B. et al. Achieving visible light excitation in carbazole-based Eu³⁺–β-diketonate complexes via molecular engineering. **RSC Adv.**, v. 5, n. 110, p. 90720–90730, 2015.

FRATINI, A. et al. Neodymium, gadolinium, and terbium complexes containing hexafluoroacetylacetonate and 2,2'-bipyrimidine: structural and spectroscopic characterization. **Inorganic chemistry**, v. 47, n. 3, p. 1030–6, fev. 2008.

FRECHETTE, M. et al. Structures in Solution and in the Solid State of the Complexes of Lanthanum (III) with Solution NMR Studies. **Inorganic Chemistry**, v. 31, p. 1650–1656, 1992.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; LI, X.; CARICATO, M.; MARENICH, A. V.; BLOINO, J.; JANESKO, B. G.; GOMPERTS, R.; MENNUCCI, B.; HRATCH, W. C. **Gaussian 09, Revision E.01** Gaussian, Inc., Wallingford CT, , 2009.

GATTESCHI, D.; MEALLI, C.; SACCONI, L. Synthesis of Prismane. **Journal of the**

American Chemical Society, v. 4770, n. 27, p. 2738–2739, 1973.

GAWRYSZEWSKA, P.; SOKOLNICKI, J.; LEGENDZIEWICZ, J. Photophysics and structure of selected lanthanide compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 21–22, p. 2489–2509, 2005.

GINER, I. et al. Supramolecular Architecture in Langmuir Films of a Luminescent Ionic Liquid Crystal. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 43, p. 18827–18834, out. 2009.

GRIBANOVA, T. N.; MINYAEV, R. M.; MINKIN, V. I. Parquet compounds on the basis of eight- and twelve-membered structure blocks: Quantum-chemical study. **Russian Journal of Organic Chemistry**, v. 52, n. 2, p. 268–282, fev. 2016.

HADJICHRISTOV, G. B. et al. The luminescence response of Eu(III)-thenoyltrifluoroacetate complexes upon preresonant excitation with femtosecond laser pulses. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 75, n. 1, p. 448–52, jan. 2010.

HAGAN, A. K.; ZUCHNER, T. Lanthanide-based time-resolved luminescence immunoassays. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 400, n. 9, p. 2847–64, jul. 2011.

HE, C. et al. New candidate for the simple cubic carbon sample shock-synthesized by compression of the mixture of carbon black and tetracyanoethylene. **Carbon**, v. 112, p. 91–96, 2017.

HE, H. et al. Determination for *Enterobacter cloacae* based on a europium ternary complex labeled DNA probe. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 82, n. 1, p. 493–7, nov. 2011.

HOFFMANN, R. Why think up new molecules? **American Scientist**, v. 96, n. 5, p. 372–374, 2008.

HOU, Z.; WAKATSUKI, Y. Recent developments in organolanthanide polymerization catalysts. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 231, n. 1–2, p. 1–22, set. 2002.

HU, M. et al. Exotic Cubic Carbon Allotropes. 2012.

HU, Z.-J. et al. Efficient two-photon-sensitized luminescence of a novel europium(III) β -diketonate complex and application in biological imaging. **Chemical Communications**, v. 47, n. 46, p. 12467, 2011.

HUANG, J. et al. Disposable terbium (III) salicylate complex imprinted membrane using solid phase surface fluorescence method for fast separation and detection of salicylic acid in pharmaceuticals and human urine. **Talanta**, v. 107, p. 49–54, mar. 2013.

IRNGARTINGER, H. et al. Octamethylcuneane and Octamethylcubane: the First X-ray Crystal Structure of a Cuneane. **Acta Cryst.**, v. C53, n. 1, p. 1–4, 1997.

JIA, L. et al. Visible light-induced lanthanide polymer nanocomposites based on clays for bioimaging applications. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 3, p. 1324–1332, 2016.

JIN, T. et al. Preparation and luminescence characteristics of the europium and terbium complexes incorporated into a silica matrix using a sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 252, n. 1–2, p. 59–66, maio 1997.

KADHIM, F. J. et al. Photoluminescence analysis for terbium β -diketonate complex-

based silica xerogel matrices. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 76, n. 1, p. 150–155, 2015.

KARPUSHENKAVA, L. S.; KABO, G. J.; BAZYLEVA, A. B. Structure , frequencies of normal vibrations, thermodynamic properties, and strain energies of the cage hydrocarbons C_nH_n in the ideal-gas state. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 913, n. 1–3, p. 43–49, 2009a.

KARPUSHENKAVA, L. S.; KABO, G. J.; BAZYLEVA, A. B. Structure, frequencies of normal vibrations, thermodynamic properties, and strain energies of the cage hydrocarbons C_nH_n in the ideal-gas state. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 913, n. 1–3, p. 43–49, 2009b.

KARTON, A.; SCHREINER, P. R.; MARTIN, J. M. L. Heats of Formation of Platonic Hydrocarbon Cages by Means of High-Level Thermochemical Procedures. **Journal of Computational Chemistry**, v. 37, p. 49–58, 2016.

KATIN, K. P. et al. Geometry , Energy , and Some Electronic Properties of Carbon Polyprismanes : Ab Initio and Tight-Binding Study. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2015, p. 1–6, 2015.

KATIN, K. P.; PRUDKOVSKIY, V. S.; MASLOV, M. M. Influence of methyl functional groups on the stability of cubane carbon cage. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 81, p. 1–6, 2016.

KERTESZ, M. Pancake Bonding: An Unusual Pi-Stacking Interaction. **Chemistry - A European Journal**, v. 25, n. 2, p. 400–416, 2019.

KONG, K. et al. Synthesis, characterization and enhanced luminescence of terbium complexes with 2-pyrazinecarboxylic acid and butanedioic acid by inert-fluorescent lanthanide ions. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 1, p. 32–36, jan. 2013.

KUMBHAKARNA, N. Theoretical studies on the propulsive and explosive performance of strained polycyclic cage compounds. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 3, p. 920–930, 2017.

LENAERTS, P. et al. Study of the luminescence of tris(2-thenoyltrifluoroacetato) lanthanide(III) complexes covalently linked to 1,10-phenanthroline- functionalized hybrid sol-gel glasses. **Journal of Luminescence**, v. 114, n. 1, p. 77–84, 2005.

LI, P. et al. Luminescent europium(III)- β -diketonate complexes hosted in nanozeolite L as turn-on sensors for detecting basic molecules. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 50, n. 89, p. 13680–2, nov. 2014.

LIANG, H.; CHEN, B.; ZHENG, Z. Radiative properties of $Er(DBM)_3(TPPO)_2$ doped solid poly(methyl methacrylate) matrix. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 241, n. 13, p. 3056–3061, 2004.

LIMA, N. B. D., DUTRA, J. D. L, GONÇALVES, S. M. C., FREIRE, R. O., SIMAS, A. M. Chemical Partition of the Radiative Decay Rate of Luminescence of Europium Complexes. **Submitted**, n. February, p. 1–12, 2015.

LIMA, N. B. D. et al. Faster Synthesis of Beta-Diketonate Ternary Europium Complexes: Elapsed Times & Reaction Yields. **PLOS ONE**, v. 10, n. 12, p. e0143998, dez. 2015.

LIMA, N. B. D. et al. Synthesis of mixed ligand europium complexes: Verification of predicted luminescence intensification. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 505–512, fev. 2016a.

- LIMA, N. B. D. et al. Chemical Partition of the Radiative Decay Rate of Luminescence of Europium Complexes. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 21204, ago. 2016b.
- LIMA, N. B. D. et al. RM1 semiempirical model: Chemistry, pharmaceutical research, molecular biology and materials science. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 4, p. 683–716, 2019.
- LIMA, P. P. et al. White OLED based on a temperature sensitive Eu³⁺/Tb³⁺ β -diketonate complex. **Organic Electronics**, v. 15, n. 3, p. 798–808, mar. 2014.
- LIN, Y. S. et al. Long-range corrected hybrid density functionals with improved dispersion corrections. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n. 1, p. 263–272, 2013.
- LINS, S. **Gems, Computers and attractors for 3-manifolds**. [s.l: s.n.].
- LIU, F. et al. DFT study on two C₁₆H₁₂ isomers of bipentaprismane. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 725, p. 247–250, 2005.
- LIU, Y. et al. Van der Waals heterostructures and devices. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n. 9, 2016.
- LLUNELL, M. DE B. et al. **SHAPE**, 2013.
- LU, Y.; YAN, B. A ratiometric fluorescent pH sensor based on nanoscale metal-organic frameworks (MOFs) modified by europium(III) complexes. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 50, n. 87, p. 13323–6, nov. 2014.
- MA, H. et al. Dyes and Pigments Development of organelle-targetable europium complex probes for time-gated luminescence imaging of hypochlorous acid in live cells and animals. **Dyes and Pigments**, v. 140, p. 407–416, 2017.
- MAIER, G. et al. Tetra-tert-butyltetrahedrane. **Angew. Chem. Int.**, v. 551, n. 3, p. 520–521, 1978.
- MALKEVITCH, J. **Euler's Polyhedral Formula**. Disponível em: <<http://www.ams.org/publicoutreach/feature-column/fcarc-eulers-formula>>. Acesso em: 10 dez. 2020.
- MALTA, O. L. et al. Experimental and theoretical emission quantum yield in the compound Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ .2(dibenzyl sulfoxide). **Chemical Physics Letters**, v. 282, n. January, p. 233–238, 1998.
- MANZONI DE OLIVEIRA, G. et al. New chelate complexes of trivalent y and lanthanides (Eu, Ho, Yb) with a triazene N-oxide: Synthesis, structural characterization and luminescence properties. **Inorganica Chimica Acta**, v. 366, n. 1, p. 203–208, 2011.
- MARSUSI, F. et al. The density functional study of the stabilities, bond characters, static linear polarisabilities, and aromaticities of the “in-out” isomerism. **Chin. Phys. B**, v. 19, n. 11, 2010.
- MARTINEZ, C. R.; IVERSON, B. L. Rethinking the term “pi-stacking”. **Chemical Science**, v. 3, n. 7, p. 2191, 2012.
- MASLOV, M. M. Simulation of the thermal decomposition of the C₉H₁₀ methylcubane molecule. **Russian Journal of Physical Chemistry B**, v. 3, n. 2, p. 211–215, 2009.
- MASLOV, M. M.; KATIN, K. P. On the thermal stability of tetrahedrane : Tight-binding molecular dynamics study. **Chemical Physics**, v. 387, n. 1–3, p. 66–68, 2011.

- MASLOV, M. M.; KATIN, K. P. High kinetic stability of hypercubane: Tight-binding molecular dynamics study. **Chemical Physics Letters**, v. 644, p. 280–283, 2016.
- MEHTA, G.; PADMA, S. Synthetic Studies Towards Prismanes : Seco-[6]-Prismane. **Tetrahedron**, v. 47, n. 37, p. 7783–7806, 1991.
- MEIJERE, A. DE et al. Octacyclopropylcubane and Some of Its Isomers**. **Angew. Chem. Int.**, v. 46, p. 4574–4576, 2007.
- MESHKOVA, S. B.; TOPILOVA, Z. M.; BOL, D. V. LUMINESCENCE OF TRIVALENT THULIUM IONS IN COMPLEXES WITH β -DIKETONES. v. 67, n. 5, p. 893–897, 2000.
- MINYAEV, R. M. et al. Poly [n] prismanes: A Family of Stable Cage Structures with Half-Planar Carbon Centers. **J. Org. Chem.**, v. 68, n. 10, p. 8588–8594, 2003.
- MIOTTI, R. D. et al. Compostos organolantanídeos contendo o ligante pirazinamida: síntese, caracterização e atividade catalítica na polimerização do etileno. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 762–765, set. 2002.
- MORAN, D. et al. σ -Antiaromaticity in Cyclobutane , Cubane , and Other Molecules with Saturated Four-Membered Rings †. n. 8, p. 25–28, 2003a.
- MORAN, D. et al. On the Viability of Small Endohedral Hydrocarbon Cage Complexes : X @ C 4 H 4 , X @ C 8 H 8 , X @ C 8 H 14 , X @ C 10 H 16 , X @ C 12 H 12 ,. n. 11, p. 11442–11451, 2003b.
- MORAN, D. et al. On the viability of small endohedral hydrocarbon cage complexes: X@C 4H4, X@C8H8, X@C8H 14, X@C10H16, X@C12H12, and X@C16H16. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 37, p. 11442–11451, set. 2003c.
- MOUDAM, O. et al. Europium complexes with high total photoluminescence quantum yields in solution and in PMMA. **Chemical communications (Cambridge, England)**, n. 43, p. 6649–51, nov. 2009.
- MUNGUBA, G. H. L. et al. The complex build algorithm to set up starting structures of lanthanoid complexes with stereochemical control for molecular modeling. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–24, 2021.
- NATHALIA B. D. LIMA, ANDERSON I. S. SILVA, VANESSA F. C. SANTOS, SIMONE M.C. GONÇALVES, AND A. M. S. Europium complexes: choice of efficient synthetic routes from RM1 thermodynamic quantities as figures of merit. **RSC Advances**, v. 7, p. 20811–20823, 2017.
- NETREBA, E. E. Crystal structure of a new complex bis(4,4,10,10-tetramethyl-1,3,7,9-tetraazospiro[5.5]undecane-2,8-dione-O)-diaquat-ris(nitrato-O,O')-lanthanum. **Journal of Structural Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 542–548, 2016.
- NIYAMA, E. et al. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu(3+)-dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 61, n. 11–12, p. 2643–9, set. 2005.
- NOURI, D. H.; TANTILLO, D. J. They Came From the Deep : Syntheses , Applications , and Biology of Ladderanes. **Current Organic Chemistry**, v. 10, p. 2055–2074, 2006.
- OHNO, K.; SATOH, H.; IWAMOTO, T. Prism-C 2 n carbon dimer , trimer , and nano-sheets : A quantum chemical study. **Chemical Physics Letters**, v. 633, p. 120–125,

2015.

OPENOV, L. A.; ELESIN, V. F. Prismane C₈: a new form of carbon? **JETP Lett.**, v. 68, n. 9, p. 726–731, 1998.

PAN, Y. et al. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. **Chemical Communications**, v. 47, n. 7, p. 2071, 2011.

PANAYIOTIDOU, L. et al. Synthesis, crystal structure and luminescence of novel Eu³⁺, Sm³⁺ and Gd³⁺ complexes of 1,3,5- and 1,2,4-triazines. **Polyhedron**, v. 52, p. 856–865, 2013.

PELLONI, S. et al. The Ring Current Model of the Pentaprismane Molecule. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 8, p. 1599–1611, 2011.

PETERSSON, G. A. et al. A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, n. 4, p. 2193–2218, 1988.

PETTINARI, C. et al. Lanthanide metal complexes containing the first structurally characterized β -diketonate acid stabilized by hydrogen bonding. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 6, n. 1, p. 48–51, jan. 2003.

PICHIERRI, F. Hypercubane : DFT-based prediction of an Oh -symmetric double-shell hydrocarbon. **Chemical Physics Letters**, v. 612, p. 198–202, 2014.

PICHIERRI, F. Substituent effects in cubane and hypercubane: a DFT and QTAIM study. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 136, n. 9, p. 1–10, 2017.

POLYTECHNIQUE, E.; SACLAY, R. DE. Multiple One-Electron Transfers in Bipyridine Complexes of Bis(phospholyl) Thulium. n. Scheme 1, 2014.

QIAN, C. et al. Studies on organolanthanide complexes—XLIX. Synthesis of mixed tris-cyclopentadienyl lanthanide complexes, (CH₃OCH₂CH₂C₅H₄)Ln(C₅H₅)₂, containing one intramolecular coordination bond, crystal structure of (CH₃OCH₂CH₂C₅H₄)Y(C₅H₅)₂. **Polyhedron**, v. 12, n. 18, p. 2265–2269, set. 1993.

QUIRINO, W. et al. Eu- β -diketonate complex OLED as UV portable dosimeter. **Synthetic Metals**, v. 161, n. 11–12, p. 964–968, 2011.

RAJ, D. B. A. et al. Highly luminescent poly(methyl methacrylate)-incorporated europium complex supported by a carbazole-based fluorinated 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide Co-ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 19, p. 9055–9063, 2010a.

RAJ, D. B. A. et al. Highly luminescent poly(methyl methacrylate)-incorporated europium complex supported by a carbazole-based fluorinated β -diketonate ligand and a 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide co-ligand. **Inorganic chemistry**, v. 49, n. 19, p. 9055–63, out. 2010b.

Regular skew polyhedron. Disponível em: <<https://www.pngwing.com/en/free-png-nxejp>>. Acesso em: 14 dez. 2020.

REYES, R. et al. Voltage color tunable OLED with (Sm,Eu)- β -diketonate complex blend. **Chemical Physics Letters**, v. 396, n. 1–3, p. 54–58, set. 2004.

ROESKY, P. W.; STERN, C. L.; MARKS, T. J. Ancillary Ligand Effects on Organo-f-Element Reactivity. ansa -Metallocenes with Bridge-Tethered Donors. **Organometallics**, v. 16, n. 21, p. 4705–4711, out. 1997.

- RYU, J.-S.; LI, G. Y.; MARKS, T. J. Organolanthanide-Catalyzed Regioselective Intermolecular Hydroamination of Alkenes, Alkynes, Vinylarenes, Di- and Trivinylarenes, and Methylenecyclopropanes. Scope and Mechanistic Comparison to Intramolecular Cyclohydroaminations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 41, p. 12584–12605, out. 2003.
- SALEM, M. A. Ab initio study of hydrocarbon prismanes and their substituted derivatives. **Chemical Physics**, v. 518, n. November 2018, p. 25–29, 2019.
- SASTRI, V. S. et al. KINETICS AND MECHANISMS OF RARE EARTH COMPLEXATION. In: **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes**. [s.l.] Elsevier, 2003a. p. 481–567.
- SASTRI, V. S. et al. STRUCTURAL CHEMISTRY OF LANTHANIDE COMPLEXES. In: **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes**. [s.l.] Elsevier, 2003b. p. 375–422.
- SASTRI, V. S. et al. STABILITY OF COMPLEXES. In: **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes**. [s.l.] Elsevier, 2003c. p. 127–257.
- SCHMITT, J. et al. A Theranostic Agent Combining a Two-Photon-Absorbing Photosensitizer for Photodynamic Therapy and a Gadolinium(III) Complex for MRI Detection. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 22, n. 8, p. 2775–2786, 2016.
- SHAHI, P. K. et al. Lanthanide complexes for temperature sensing, UV light detection, and laser applications. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 222, p. 255–261, 2015.
- SHAMOV, G. A.; SCHRECKENBACH, G.; BUDZELAAR, P. H. M. Stability of Hydrocarbons of the Polyhedrane Family Containing Bridged CH Groups : A Case of Failure of the Colle - Salvetti Correlation Density Functionals. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 6, p. 3442–3455, 2010.
- SHAO, G. et al. A new europium(III)- β -diketonate complex based on diphenylethyne as red phosphors applied in LED. **Journal of Luminescence**, v. 138, p. 195–200, jun. 2013.
- SHAO, G. et al. Synthesis and photophysical properties of europium(III)- β -diketonate complexes applied in LEDs. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 16, n. 2, p. 695–702, jan. 2014.
- SILAGHI-DUMITRESCU, I.; HAIDUC, I. Possible C₂₀ Isomers Containing 4/6 Rings. As *Ami* Investigation of the Stability of Three 4/6 Cages and of Their Hydrogenated Analogues. **Fullerene Science and Technology**, v. 7, n. 1, p. 17–24, 1999.
- SILVA, A. I. S. et al. Substantial luminescence enhancement in ternary europium complexes by coordination of different ionic ligands. **RSC Advances**, v. 6, n. 93, p. 90934–90943, 2016.
- SILVA, A. I. S. et al. Europium Complexes: Luminescence Boost by a Single Efficient Antenna Ligand. **ACS Omega**, v. 2, n. 10, p. 6786–6794, out. 2017.
- SILVA, F. T. **Estereoquímica em Complexos Metálicos: Generalização das Regras de Cahn-Ingold-Prelog, Enumeração, Quiralidade, Identificação, Razões de Coordenação Aleatória e Algoritmos**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2018.
- SILVA, F. T.; LINS, S. L. S.; SIMAS, A. M. Stereoisomerism in Lanthanide

Complexes: Enumeration, Chirality, Identification, Random Coordination Ratios. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 17, p. 10557–10567, 2018.

SØRENSEN, T. J. et al. Preparation and study of an f,f,f,f' covalently linked tetranuclear hetero-trimetallic complex - a europium, terbium, dysprosium triad. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 49, n. 8, p. 783–5, jan. 2013.

SOSNOVSKY, G.; MAHESWARA RAO, N. U. Gadolinium, neodymium, praseodymium, thulium and ytterbium complexes as potential contrast enhancing agents for NMR imaging. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 517–522, nov. 1988.

Spartan '14. Wavefunction Inc., Irvine, CA.

STANIMIROV, S. S.; HADJICHRISTOV, G. B.; PETKOV, I. K. Emission efficiency of diamine derivatives of tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanediono]europium. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 67, n. 5, p. 1326–1332, 2007.

STEVENS, P. **Patterns in Nature**. [s.l.] Little Brown & Co, 1974.

SUN, W. et al. Gadolinium-Loaded Poly(N -vinylcaprolactam) Nanogels: Synthesis, Characterization, and Application for Enhanced Tumor MR Imaging. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 4, p. 3411–3418, fev. 2017.

SYAMCHAND, S. S.; SONY, G. Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications. **Journal of Luminescence**, v. 165, p. 190–215, 2015.

SZPIKOWSKA-SROKA, B. et al. Technological aspects for Tb³⁺-doped luminescent sol–gel nanomaterials. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 11670–11679, 2015.

TANNER, P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 12, p. 5090, 2013.

TAYLOR, P.; FORMAN, M. A.; DAILEY, W. P. The synthesis and reactions of prismanes. Recent developments. **Organic Preparations and Procedures Inc.**, n. August 2013, p. 37–41, 1994.

TEOTONIO, E. E. S. et al. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 2, p. 190–198, fev. 2008.

TEOTONIO, E. E. S. et al. Structure and luminescent investigation of the Ln(III)–β-diketonate complexes containing tertiary amides. **Polyhedron**, v. 38, n. 1, p. 58–67, maio 2012.

TERNANSKY, R. J.; BALOGH, D. W.; PAQUETTE, L. A. Dodecahedrane. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 7, n. 8, p. 4503–4504, 1982.

TI ZHANG, QIUHONG YANG, W.C. FORREST, SHUANG CAI, DANIEL AIRES, M. L. F. A Lanthanum-Tagged Chemotherapeutic Agent HA-Pt to Track the In Vivo Distribution of Hyaluronic Acid Complexes. **BAOJ Pharm Sci**, v. 1, p. 1, 2015.

TIAN, H. R. et al. An Unconventional Hydrofullerene C₆₆H₄ with Symmetric Heptagons Retrieved in Low-Pressure Combustion. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 16, p. 6651–6657, 2019.

TRAN, T. H. et al. Particle formation, intermolecular energy transfer and unexpected luminescence quenching of terbium complexes in polymer matrix. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 273, p. 43–48, jan. 2014.

- TURCITU, D.; NIEF, F.; RICARD, L. Structure and reactivity of homoleptic samarium(II) and thulium(II) phospholyl complexes. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 9, n. 20, p. 4916–23, out. 2003.
- UTOCHNIKOVA, V. V. et al. Lanthanide 9-anthracenate: solution processable emitters for efficient purely NIR emitting host-free OLEDs. **J. Mater. Chem. C**, v. 4, n. 41, p. 9848–9855, 2016.
- WALKER, J. E.; ADAMSON, P. A.; DAVIS, S. R. Comparison of calculated hydrocarbon strain energies using ab initio and composite methods. v. 487, p. 145–150, 1999.
- WANG, X.; LAU, K. Structures and Properties of Closed Ladderanes C₂₄H₂₄, Laddersilanes Si₂₄H₂₄, and Their Nitrogen-Containing Isoelectronic Equivalents: A G3 (MP2) Investigation. **J. Phys. Chem.**, v. 113, n. 14, p. 3413–3419, 2009.
- WANG, Z.; ZHANG, J. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM Theoretical comparative study on two C₂₀H₁₆ and three C₂₈H₂₀ isomers in which the hexaprismane cages are parallel or perpendicular. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 862, p. 33–38, 2008.
- WANG, Z.; ZHANG, J.; CAO, Z. Quantum-chemical investigation on some C₂₈H₂₀ and C₃₆H₂₄ isomers composed of hexaprismane cages. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 963, n. 2–3, p. 412–416, 2011.
- WENG, L. et al. Fluorescence determination of DNA using the gatifloxacin-europium(III) complex. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. iii, p. 1607–1611, 2011.
- WENGLER, G.; WENGLER, G.; KOSCHINSKI, A. A short treatment of cells with the lanthanide ions La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺ or Nd³⁺ changes the cellular chemistry into a state in which RNA replication of flaviviruses is specifically blocked without interference with host-cell multiplication. **Journal of General Virology**, v. 88, n. 11, p. 3018–3026, nov. 2007.
- WERTS, M. H. V.; JUKES, R. T. F.; VERHOEVEN, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 9, p. 1542–1548, abr. 2002.
- WU, D. et al. Application of Europium Multiwalled Carbon Nanotubes as Novel Luminophores in an Electrochemiluminescent Aptasensor for Thrombin Using Multiple Amplification Strategies. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 23, p. 12663–12670, 2015.
- WU, Z.-Z. et al. Synthesis and crystal structure of binuclear BIS-cyclopentadienyl ytterbium n-propyl thiolate [(C₅H₅)₂Yb(μ-SCH₂CH₂CH₃)₂]. **Polyhedron**, v. 15, n. 19, p. 3427–3432, jun. 1996.
- YIN, W. et al. A low-surface energy carbon allotrope: the case for bcc-C₆. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 14083–14087, 2015.
- ZANG, F. X. et al. 1.4 Mm Band Electroluminescence From Organic Light-Emitting Diodes Based on Thulium Complexes. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 14, p. 2679, 2004.
- ZHANG, M.; EATON, P. E.; GILARDI, R. Hepta- and Octanitrocubanes**. **Angew. Chem. Int.**, v. 39, n. 2, p. 401–404, 2000.
- ZHANG, X. et al. Pillar-Layered Metal-Organic Frameworks Based on a

Hexaprismane [Co₆(μ₃-OH)₆] Cluster: Structural Modulation and Catalytic Performance in Aerobic Oxidation Reaction. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 16, p. 11728–11735, 2020.

ZHAO, Y.-W.; ZHANG, F.-Q.; ZHANG, X.-M. Single Component Lanthanide Hybrids Based on Metal–Organic Framework for Near-Ultraviolet White Light LED. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 36, p. 24123–24130, set. 2016.

ZHOU, A. et al. Theoretically investigating the physical properties of fcc-C32 and mediating its electronic band structure. **Materials Chemistry and Physics**, v. 258, n. July 2020, p. 123853, 2021.

APÊNDICE A – COMPLEXOS DE EURÓPIO

Tabela 8 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de európio de números de coordenação de 4 a 12, bem como suas formas geométricas e obediência à regra.

Código	Forma Geométrica	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de coordenação 4			
CCDC 145756	vTBPY-4	Sim	Ma2b2
CCDC 619011	SP-4	Sim	M(AA)2
CCDC 755336	SP-4	Sim	M(AA)2
CCDC 843451	SS-4	Sim	M(AB)2
Número de coordenação 5			
CCDC 198682	TBPY-5	Sim	Ma2b3
CCDC 843447	TBPY-5	Sim	Ma(AA)2
CCDC 968164	vOC-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)(AB)
CCDC 1056938	TBPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AB)2
CCDC 1307295	SPY-5	Sim	Ma2b3
Número de coordenação 6			
COD 7015584	OC-6	Sim	tetradentado
CSD NURFIP	OC-6	Sim	Ma4b2
CCDC 113428	TPR-6	Sim	Ma2b4
CCDC 171500	OC-6	Sim	M(AA)(AB)2
CCDC 259390	OC-6	Sim	Mab(AA)(AB)
CCDC 259917	TPR-6	Sim	Tridentado
CCDC 705277	OC-6	Sim	Ma2(AA)2
CCDC 710925	TPR-6	Sim	Tridentado
CCDC 724673	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AB)
CCDC 728455	OC-6	Sim	Tetradentado
CCDC 767354	OC-6	Sim	Ma2(AB)2
CCDC 791284	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 895088	TPR-6	Sim	Ma2(AA)2
CCDC 925441	OC-6	Sim	Ma2b4
CCDC 967211	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AA)2
CCDC 1220637	OC-6	Não	Ma2b4
CCDC 1544867	OC-6	Sim	M(AA)(BB)(CC)
CCDC 1544868	OC-6	Sim	M(AA)(BB)(AB)
Número de coordenação 7			
CSD JALNIU	CTPR-7	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 173964	PBPY-7	Sim	Ma3(AB)2
CCDC 777197	CTPR-7	Sim	Ma3bc(AB)
CCDC 843379	PBPY-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1260433	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 1528932	PBPY-7	Sim	Ma3(AB)2
Número de coordenação 8			
COD 4304607	BTPR-8	Sim	tetradentado
COD 4305326	BTPR-8	Sim	Tetradentado
COD 7052550	BTPR-8	Sim	Ma3b(AB)2
COD 1516357	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
COD 4312883	TDD-8	Sim	Tetradentado
COD 4344818	TDD-8	Sim	Tetradentado

COD 1516356	SAPR-8	Não	Ma2(AA)3
COD 1516408	SAPR-8	Sim	Ma2b2(AA)2
COD 2004150	SAPR-8	Sim	Ma2b2(AA)2
COD 4329175	SAPR-8	Sim	Tetradentado
COD 7119816	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CSD GAPRUK	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CSD KELNOE	SAPR-8	Não	Ma6bc
CSD LEJTAV	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CSD MIHNOG	SAPR-8	Sim	Ma2(AA)3
CSD YODYIZ	SAPR-8	Sim	Ma2b2(AA)2
CSD ZEXJUH	SAPR-8	Sim	Ma2b2(AA)2
COD 4328847	HBPY-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 105079	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 109940	TDD-8	Sim	M(AA)2(BB)2
CCDC 109941	SAPR-8	Sim	M(AA)2(BB)2
CCDC 113612	CU-8	Sim	Tetradentado
CCDC 125928	SAPR-8	Sim	Ma2b2(AA)2
CCDC 133406	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 146285	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 165156	BTPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 175806	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 202446	SAPR-8	Sim	Pentadentado
CCDC 280819	CU-8	Sim	Tetradentado
CCDC 603891	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 622074	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 623796	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 646189	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma4(AB)2
CCDC 649629	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 670123	TDD-8	Não	Ma4(AB)2
CCDC 676081	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 676347	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)2
CCDC 689461	BTPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 698247	BTPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 714612	SAPR-8	Sim	Mab3(AA)2
CCDC 730219	TDD-8	Sim	Ma2b2(AA)2
CCDC 730221	SAPR-8	Sim	Ma2b2(AA)2
CCDC 730222	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b2(AA)2
CCDC 733848	TDD-8	Sim	Ma2(AB)3
CCDC 768471	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)2
CCDC 775863	JSD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 798895	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 806463	BTPR-8	Sim	Mab3(AA)2
CCDC 806464	BTPR-8	Sim	Ma4(AA)2
CCDC 813320	SAPR-8	Sim	Mab3(AA)2
CCDC 826077	TDD-8	Sim	Ma2(AA)(BB)2
CCDC 849206	SAPR-8	Sim	Ma4(AA)2
CCDC 853060	TDD-8	Sim	Ma4(AA)2
CCDC 856389	SAPR-8	Sim	Tetradentado

CCDC 859375	BTPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 870292	BTPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b6
CCDC 876768	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 906661	BTPR-8	Sim	Mab3(AA)2
CCDC 909460	BTPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b2(AB)2
CCDC 938639	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AA)3
CCDC 938728	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AA)3
CCDC 975266	BTPR-8	Sim	Mab3(AA)2
CCDC 975268	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Mab3(AA)2
CCDC 983227	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 983228	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 983229	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 1008764	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1043458	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 1063969	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1163812	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1244054	SAPR-8	Sim	Ma2b6
CCDC 1280796	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1311383	BTPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 1402199	CU-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1402200	BTPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1402202	CU-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1402203	CU-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1414545	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1433692	BTPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 1433693	BTPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 1445716	BTPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1445717	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1452097	TDD-8	Sim	M(AA)2(BB)2
CCDC 1457130	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Mab3(AA)2
CCDC 1480590	SAPR-8	Sim	tetradentado
CCDC 1483829	SAPR-8	Sim	Mab3(AA)2
CCDC 1483830	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Mab3(AA)2
CCDC 1483831	TDD-8	Sim	Mab3(AA)2
CCDC 1483832	SAPR-8	Sim	Ma4(AA)2
CCDC 1498181	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma4(AA)2
CCDC 1507442	SAPR-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1526329	CU-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1532414	SAPR-8	Sim	Tetradentado
COD 2892274	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)2
Número de coordenação 9			
COD 2213129	CSAPR-9	Sim	Ma6b2
COD 4104667	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
CSD FOCQUJ	CSAPR-9	Sim	Tridentado
COD 7205861	MFF-9	Não	Ma5(AB)2
CSD BAFZEO	MFF-9	Sim	Tridentado
CSD FOCQOD	MFF-9	Sim	Tridentado
CSD NOHLUR	MFF-9	Sim	Tridentado

CCDC 114700	MFF-9	Sim	Tetradentado
CCDC 127294	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 127295	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 187063	MFF-9	Sim	Ma3(AA)2(AB)
CCDC 187064	MFF-9	Sim	Ma3(AA)2(AB)
CCDC 206578	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 213298	TCTPR-9	Não	Tridentado
CCDC 225108	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 225109	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 251900	MFF-9	Não	Ma2b3(AA)2
CCDC 258492	CSAPR-9	Sim	Ma5(AB)2
CCDC 278961	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 634507	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 646728	CSAPR-9	Sim	Ma2b7
CCDC 683449	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 696287	MFF-9	Sim	Tetradentado
CCDC 719721	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 725924	CSAPR-9	Sim	Pentadentado
CCDC 730929	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 749362	TCTPR-9	Não	Ma2b7
CCDC 784445	CSAPR-9	Sim	Mab4(AA)2
CCDC 788905	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 788906	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 816050	CSAPR-9	Sim	Ma2b3(AA)2
CCDC 853043	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b7
CCDC 867591	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 918188	CSAPR-9	Sim	Ma4(AB)2
CCDC 952849	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1016118	MFF-9	Não	Ma5(AB)2
CCDC 1217527	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1416766	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1442325	MFF-9	Sim	Ma5(AB)2
CCDC 1484663	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Mab2(AA)3
CCDC 1533007	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
Número de coordenação 10			
CSD ECABOZ	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CSD GACJOJ	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CSD QIMREJ	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CSD QUBWUF	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CSD MIZSOD	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
CCDC 117651	JMBIC-10	Sim	Tridentado
CCDC 127296	JSPC-10	Sim	Tridentado
CCDC 153061	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
CCDC 184559	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)3
CCDC 188084	SDD-10	Sim	Pentadentado
CCDC 188799	JSPC-10	Não	M(AA)2(BB)3
CCDC 202997	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 600280	JSPC-10	Sim	M(AA)(BB)3

CCDC 633400	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
CCDC 655591	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AA)4
CCDC 694136	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 724949	JBCSAPR-10	Sim	Pentadentado
CCDC 725923	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 725925	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 725931	JSPC-10	Sim	Pentadentado
CCDC 734972	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)3
CCDC 734976	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)3
CCDC 756524	HD-10	Não	Pentadentado
CCDC 772925	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 778297	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)3
CCDC 778299	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)3
CCDC 794125	HD-10	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 799468	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 857317	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)3
CCDC 877951	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 899811	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 910134	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
CCDC 938071	JSPC-10	Sim	Tetradentado
CCDC 944775	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 944776	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 1045438	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 1048081	JBCCU-10	Sim	Ma2(AB)3
CCDC 1051043	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
CCDC 1206910	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1414925	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)3
CCDC 1441076	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 1484661	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
Número de coordenação 11			
CSD SERHED	JAPPR-11	Sim	Pentadentado
CCDC 1248141	JCPPR-11	Sim	Pentadentado
Número de coordenação 12			
CSD SACNIU	HAPR-12	Sim	Hexadentado
CSD SERGUS	HAPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 223637	HAPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 1544973	DP-12	Sim	Hexadentado

APÊNDICE B – COMPLEXOS DE LANTÂNIO

Tabela 9 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de lantânio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.

Código	Forma Geométrica	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de coordenação 5			
CCDC 239404	SPY-5	Sim	Mabc(AA)
CCDC 240759	vOC-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AB) ₂
CCDC 240760	vOC-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AB) ₂
CCDC 615526	TBPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AB) ₂
CCDC 722739	SPY-5	Sim	Ma ₂ b ₂ c
CCDC 722741	SPY-5	Sim	Ma ₂ b ₂ c
CCDC 736110	SPY-5	Sim	Tridentado
CCDC 843386	TBPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AB) ₂
CCDC 873791	SPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AB) ₂
Número de coordenação 6			
COD 4075154	TPR-6	Sim	Tridentado
CCDC 240761	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 250294	TPR-6	Sim	Tridentado
CCDC 253456	PPY-6	Sim	Mab(AA) ₂
CCDC 278818	OC-6	Não	Ma ₄ b ₂
CCDC 615528	TPR-6	Sim	Mab(AB) ₂
CCDC 740978	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AB) ₂
CCDC 839061	TPR-6	Sim	M(AA)(AB) ₂
CCDC 895093	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AB) ₂
CCDC 951130	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AB) ₂
CCDC 970510	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1501362	TPR-6	Sim	Tetradentado
Número de coordenação 7			
CCDC 237701	PBPY-7	Sim	Tridentado
CCDC 237722	COC-7	Sim	Tridentado
CCDC 237724	COC-7	Sim	Tridentado
CCDC 647432	PBPY-7	Sim	Ma ₃ b ₂ c ₂
CCDC 647433	PBPY-7	Sim	Ma ₃ b ₂ c ₂
CCDC 678075	PBPY-7	Sim	Ma ₃ b ₂ c ₂
CCDC 740984	CTPR-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 812634	COC-7	Sim	Tridentado
CCDC 821938	CTPR-7	Sim	Tridentado
CCDC 843381	PBPY-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 970508	CTPR-7	Sim	Tridentado
CCDC 1242451	CTPR-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1262677	CTPR-7	Sim	Ma ₂ b(AA) ₂
Número de coordenação 8			
COD 2203967	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 125807	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 194117	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 237032	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma ₂ b ₂ (AB) ₂
CCDC 237702	BTPR-8	Sim	Tridentado

CCDC 237727	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 273180	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AB)3
CCDC 280815	CU-8	Sim	Tetradentado
CCDC 295061	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma3b(AA)2
CCDC 667099	BTPR-8	Sim	Ma3b(AA)2
CCDC 684605	CU-8	Sim	Tetradentado
CCDC 689844	JSD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 702098	TDD-8	Sim	Ma2(AA)(AB)2
CCDC 759439	ETBPY-8	Sim	Tetradentado
CCDC 767400	BTPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 870289	SAPR-8	Sim	Ma4b2c2
CCDC 887959	BTPR-8	Não	Ma4(AA)2
CCDC 978184	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1063970	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1143692	JBTPR-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1219435	CU-8	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)2
CCDC 1293654	BTPR-8	Sim	Ma3b(AA)2
CCDC 1507940	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1538429	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma2bc(AA)2
Número de coordenação 9			
COD 4309945	HH-9	Sim	Ma(AA)2(BB)2
COD 4328845	MFF-9	Sim	Ma2b(AA)3
COD 7017680	TCTPR-9	Sim	Ma4b3c2
COD 7020816	MFF-9	Sim	Tridentado
COD 7228990	TCTPR-9	Sim	Ma5bc(AA)
COD 7229002	TCTPR-9	Sim	Ma4b(AA)2
COD 7229003	TCTPR-9	Sim	Ma4b(AA)2
CCDC 181751	TCTPR-9	Sim	Ma3b2(AA)2
CCDC 196471	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 230911	HH-9	Sim	Pentadentado
CCDC 276918	CSAPR-9	Sim	Ma3b2(AB)2
CCDC 287561	TCTPR-9	Sim	Ma3b2(AA)2
CCDC 652812	TCTPR-9	Sim	Ma5(AB)2
CCDC 688833	CSAPR-9	Sim	Ma3b2(AA)2
CCDC 707117	CSAPR-9	Sim	Ma4b(AA)2
CCDC 718114	TCTPR-9	Não	Ma7b2
CCDC 749365	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma7b2
CCDC 772078	TCTPR-9	Não	Tridentado
CCDC 795294	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 866033	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 868725	TCTPR-9	Sim	Ma4bc(AA)
CCDC 895376	CSAPR-9	Sim	Ma7b2
CCDC 918184	CSAPR-9	Sim	Ma5(AB)2
CCDC 975257	MFF-9	Sim	Ma4b(AA)2
CCDC 992842	CSAPR-9	Sim	Ma5(AA)2
CCDC1009015	CSAPR-9	Sim	Ma3b2(AA)2
CCDC1157582	CSAPR-9	Sim	Ma7b2
CCDC1205094	CSAPR-9	Sim	Ma6b(AB)

CCDC1241919	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC1309817	MFF-9	Sim	Ma3b2(AA)2
CCDC1411147	MFF-9	Não	Ma6b(AB)
CCDC1436325	CSAPR-9	Não	Tridentado
Número de coordenação 10			
CSD ABXALA	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CSD GIMMIY	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CSD MENQOL	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AA)2(BB)2
CSD NEHDAF	JSPC-10	Sim	Tetradentado
CSD PAFNEP	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CSD PUZHOH	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CSD QUBWIT	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(AB)2
COD2104797	JBCSAPR-10	Sim	Ma2bc(AA)3
COD4318147	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
COD4321274	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 150186	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 151197	JSPC-10	Não	M(AA)3(AB)2
CCDC 166733	JSPC-10	Sim	Tridentado
CCDC 191104	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 220338	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 228858	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 231277	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 265236	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 285518	JBCSAPR-10	Sim	Ma2b2(AA)3
CCDC 293963	JSPC-10	Sim	Ma2b2(AA)3
CCDC 600276	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 600277	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 612758	JSPC-10	Sim	Ma6(AA)2
CCDC 626847	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 633922	JSPC-10	Sim	Ma2b2(AA)3
CCDC 639939	TD-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 667007	JSPC-10	Sim	Hexadentado
CCDC 672133	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
CCDC 678074	JBCSAPR-10	Sim	Ma2bc(AA)3
CCDC 683448	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
CCDC 695646	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
CCDC 725545	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AA)2
CCDC 725546	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(AA)2
CCDC 749364	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Ma8b2
CCDC 755324	JSPC-10	Sim	Ma2b2(AA)3
CCDC 844349	JSPC-10	Sim	Tridentado
CCDC 887813	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 944777	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 985760	JSPC-10	Não	Ma2b2(AA)3
CCDC 998228	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1010113	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA)2(AB)2
CCDC 1034329	JSPC-10	Sim	Tetradentado
CCDC 1037794	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2

CCDC 1040086	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 1201963	JSPC-10	Sim	Tridentado
CCDC 1215639	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
CCDC 1292777	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 1406266	JSPC-10	Sim	Tetradentado
CCDC 1442100	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 1526316	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
Número de coordenação 11			
CCDC 659964	JAPPR-11	Sim	Tetradentado
CCDC 857529	JCPPR-11	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
Número de coordenação 12			
COD 4070322	Johnson elongated pentagonal bipyramid	Sim	Pentadentado
COD 4071262	HAPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 670916	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 695647	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 750887	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 941145	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 945920	IC-12	Sim	Tridentado
CCDC 982613	ACOC-12	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 991017	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1406265	ACOC-12	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 1413528	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1438578	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1447927	JSPMC-12	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado

APÊNDICE C – COMPLEXOS DE CÉRIO

Tabela 10 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de cério, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.

Código	Forma Geométrica	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de coordenação			
5			
CCDC 736111	SPY-5	Sim	Tridentado
CCDC 763328	JTBPY-5	Sim	Ma(AB) ₂
CCDC 791967	TBPY-5	Sim	Ma(AA) ₂
Número de coordenação			
6			
CCDC 651763	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA) ₂
CCDC 873855	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 966429	OC-6	Sim	Ma ₂ (AA) ₂
CCDC 970511	TPR-6	Sim	Tridentado
CCDC 1419934	OC-6	Sim, via anéis aromáticos	M(AA) ₂ (BB)
CCDC 1500933	TPR-6	Sim	Tridentado
Número de coordenação			
7			
CCDC 678073	PBPY-7	Sim	Ma ₃ b ₂ c ₂
CCDC 678077	PBPY-7	Sim	Ma ₃ b ₂ c ₂
CCDC 723649	PBPY-7	Sim	Ma ₃ (AA) ₂
CCDC 845797	PBPY-7	Sim	Ma ₃ (AA) ₂
CCDC 1437393	CTPR-7	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA) ₂ (BB)
Número de Coordenação			
8			
CCDC 121636	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 121637	BTPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 121638	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 145226	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma ₄ (AA) ₂
CCDC 167399	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 169618	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma ₃ b(AA) ₂
CCDC 174669	BTPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 223658	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 223659	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 280816	CU-8	Sim	Tetradentado
CCDC 612705	JSD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 612706	JSD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 615151	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 631961	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma ₃ b(AA) ₂
CCDC 635372	JSD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 645283	CU-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 645284	CU-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 656518	JSD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 672326	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 701464	JSD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 731494	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 751996	JSD-8	Sim	Tridentado
CCDC 753915	TDD-8	Sim	Tridentado

CCDC 760283	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 800618	JSD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 878463	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma3b(AA)2
CCDC 878464	TDD-8	Sim	Ma2b2(AA)2
CCDC 878477	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma3b(AA)2
CCDC 900874	JSD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 923441	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma4(AA)2
CCDC 940919	BTPR-8	Sim	M(AA)2(BB)2
CCDC 959218	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 959219	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 959220	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 998732	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1012145	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 1012274	JSD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1124213	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1146850	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1188924	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1212145	BTPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 1218614	JSD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1218615	JSD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1281489	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1420633	JBTPR-8	Sim	Tetradentdo
CCDC 1441016	CU-8	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(AB)2
CCDC 1448803	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 1448804	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 1452359	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 1452360	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 1452361	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 1492247	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1492248	JSD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1492249	JSD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1526314	CU-8	Sim	Tetradentado
Número de coordenação			
9			
CCDC 174666	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 251214	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 251217	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 251218	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 251219	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 262223	TCTPR-9	Sim	Ma3b2(AA)2
CCDC 299253	TCTPR-9	Não	Tridentado
CCDC 620786	CSAPR-9	Sim	Ma7b2
CCDC 708865	CSAPR-9	Sim	Ma4b(AA)2
CCDC 736623	MFF-9	Sim	Ma2bc(AA)
CCDC 742892	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 754851	CSAPR-9	Sim	Ma3(AA)2(BB)
CCDC 763683	TCTPR-9	Não	Tridentado
CCDC 861690	CSAPR-9	Sim	Ma5(AA)2

CCDC 872671	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 878470	TCTPR-9	Sim	Ma3b2(AA)2
CCDC 878479	CSAPR-9	Sim	Ma3b2(AA)2
CCDC 878487	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 878489	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 883143	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 900875	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 902476	MFF-9	Sim	Ma3(AA)2(AB)
CCDC 923440	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b(AA)2(AB)
CCDC 1190478	JCCU-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1432572	MFF-9	Sim	Tetradentado
CCDC 1451299	CCU-9	Sim	Tetradentado
CCDC 1527142	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
Número de Coordenação			
10			
CSD APSBCE	SDD-10	Não	Tetradentado
CSD JAPPUL	JSPC-10	Não	M(AA)3(BB)2
CSD LIFHUD	JSPC-10	Sim	Tridentado
CSD UKAPEB	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 112096	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 137060	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 137672	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 155867	JSPC-10	Sim	Tetradentado
CCDC 171908	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AA)2(BB)2
CCDC 227142	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
CCDC 233708	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 238301	TD-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 255823	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 275674	HD-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 275675	HD-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 713496	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 724945	JBCSAPR-10	Sim	Pentadentado
CCDC 755325	JSPC-10	Sim	Ma2b2c2d2(AA)
CCDC 807542	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)2(CC)
CCDC 827573	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 830236	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
CCDC 832420	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 848740	JSPC-10	Sim	Tetradentado
CCDC 917696	JBCSAPR-10	Sim	Tetradentado
CCDC 931237	PAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 955634	JATDI-10	Sim	Tetradentado
CCDC 984174	JSPC-10	Sim	Pentadentado
CCDC 985759	JSPC-10	Não	Ma2b2(AA)3
CCDC 1136529	TD-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1180828	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)2(CC)
CCDC 1182695	JSPC-10	Não	M(AA)3(BB)2
CCDC 1206909	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1292178	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2

CCDC 1415404	JSPC-10	Não	M(AA)3(BB)2
CCDC 1415405	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 1418301	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1427294	TD-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 1439522	TD-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1441075	JSPC-10	Não	M(AA)3(BB)2
CCDC 1492899	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
Número de coordenação			
11			
CCDC 736622	JCPAPR-11	Não	Ma(AA)2(AB)3
CCDC 1056190	JAPPR-11	Sim	Pentadentado
CCDC 788228		Sim	Ma(AA)3(AB)2
Número de Coordenação			
12			
CSD HIXWEQ	IC-12	Sim	Tridentado
CCDC 131265	IC-12	Sim	Tridentado
CCDC 604031	JBAPPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 742233	IC-12	Sim	Tridentado
CCDC 750888	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 901437	HAPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 917957	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 941146	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1056189	HAPR-12	Sim	Pentadentado

APÊNDICE D – COMPLEXOS DE PRASEODÍMIO

Tabela 11 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de praseodímio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.

Código	Forma Geométrica	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de Coordenação 5			
CCDC 736112	SPY-5	Sim	Tridentado
Número de Coordenação 6			
CCDC 970512	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC1231232	OC-6	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
Número de Coordenação 7			
CCDC 207693	PBPY-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 237035	PBPY-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 240791	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 281450	COC-7	Sim, via anéis aromáticos	Ma3(AA)2
CCDC 1296570	PBPY-7	Sim	Ma3b2c2
CCDC 1420634	HPY-7	Sim	Tetradentado
CCDC 1443878	PBPY-7	Sim	Ma5b2
Número de Coordenação 8			
CSD LEJSOI	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CSD DIYMUT	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CCDC 167517	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma3b(AA)2
CCDC 229467	BTPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 659399	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 677370	JSD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 684606	CU-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 692598	JSD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 715501	BTPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma3b(AA)2
CCDC 753906	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 753916	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 805221	BTPR-8	Sim	M(AA)2(BB)2
CCDC 824913	TDD-8	Sim	Ma2(BB)3
CCDC 925695	BTPR-8	Sim	Ma4(AA)2
CCDC 975261	TDD-8	Sim	Ma2b2(AA)2
CCDC 978858	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1043455	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1409679	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
Número de Coordenação 9			
CSD EFUJEU	MFF-9	Sim	Tridentado
CSD QOZVEG	MFF-9	Sim	Tridentado
CSD VELRUZ	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 193618	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 202621	CSAPR-9	Sim	Ma7b2
CCDC 245104	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma3b2(AA)2
CCDC 248359	TCTPR-9	Sim	Ma3b2(AA)2
CCDC 620806	CSAPR-9	Sim	Ma7b2
CCDC 698072	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)3(AB)
CCDC 735228	TCTPR-9	Sim	Ma3b2(AA)2
CCDC 749367	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma7b2

CCDC 772079	TCTPR-9	Não	Tridentado
CCDC 797656	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma5(AB)2
CCDC 821326	TCTPR-9	Sim	Ma5(AA)2
CCDC 853086	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)2(AB)(AC)
CCDC 918186	CSAPR-9	Sim	Ma5(AB)2
CCDC 918192	CSAPR-9	Sim	Ma5(AB)2
CCDC 1205096	CSAPR-9	Sim	Ma4bc(AB)
CCDC 1444955	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 1538050	MFF-9	Sim	Tetradentado
Número de Coordenação 10			
CSD ECABAL	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CSD POPJAF	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CSD QIMRIN	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CSD RASROS	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CSD ZULRED	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)2(CC)
CCDC 136988	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 166730	JSPC-10	Sim	Tridentado
CCDC 167516	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 208792	SDD-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 224954	JSPC-10	Sim	Mab(AA)2(AB)2
CCDC 231276	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 239339	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 241905	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 255824	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 261097	TD-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 275034	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 276188	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 294461	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 724946	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 749047	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 755326	JSPC-10	Sim	Ma2b2(AA)3
CCDC 781247	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 799360	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
CCDC 807209	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)2(CC)
CCDC 808365	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 827577	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 833932	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 838542	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 844576	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 848741	JSPC-10	Sim	Tridentado
CCDC 858067	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 931236	PAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 935549	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AA)2(BB)2
CCDC 979576	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 998229	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1034331	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1045441	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 1236858	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(BB)2

CCDC 1312315	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 1418302	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1457271	JSPC-10	Sim	Tridentado
CCDC 1522196	JSPC-10	Sim	Tridentado
Número de Coordenação 11			
CCDC 728921	JCPAPR-11	Sim	Tetradentado
Número de Coordenação 12			
CCDC 183144	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 694876	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 843494	COC-12	Sim	Tridentado
CCDC 921743	IC-12	Sim	Tridentado
CCDC 945921	IC-12	Não	Tridentado
CCDC1054074	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Hexadentado

APÊNDICE E – COMPLEXOS DE NEODÍMIO

Tabela 12 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de neodímio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.

Código	Forma Geométrica	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de Coordenação 5			
CCDC 228006	SPY-5	Sim	Ma2b2c
CCDC 763879	TBPY-5	Sim	Ma(AA)2
CCDC 829336	TBPY-5	Não	Mabc(AA)
CCDC 843385	TBPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)2
CCDC 977509	TBPY-5	Sim	Ma(AA)2
CCDC 1304676	SPY-5	Sim	Mabc(AA)
CCDC 1400417	TBPY-5	Não	Ma(AA)2
CCDC 1414808	TBPY-5	Sim	Ma(AA)2
CCDC 1541888	SPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)2
CCDC 1541890	SPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)2
Número de Coordenação 6			
CCDC 250293	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 278817	OC-6	Não	Ma4b2
CCDC 651764	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA)2
CCDC 651765	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA)2
CCDC 651768	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA)2
CCDC 736570	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 770755	OC-6	Sim	Ma2b2c2
CCDC 780671	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA)2
CCDC 839062	TPR-6	Sim	M(AA)2(BB)
CCDC 839068	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 1407874	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 1551968	OC-6	Sim	Mab(AA)2
Número de Coordenação 7			
COD 4076717	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
COD 4324713	PBPY-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
COD 7001664	JETPY-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CSD XIGKUT	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CSD NATDET	PBPY-7	Sim	Ma3b2c2
CSD JALNAM	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 183098	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 237034	PBPY-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 240792	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 723168	JETPY-7	Não	Tridentado
CCDC 741995	PBPY-7	Sim	Ma3b2c2
CCDC 751375	COC-7	Sim	Tridentado
CCDC 843380	PBPY-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1414852	PBPY-7	Sim	Ma3b2c2
CCDC 1443880	PBPY-7	Sim	Ma5b2
CCDC 1551967	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
COD 1573902	PBPY-7	Sim	Ma4b2c
Número de Coordenação 8			

COD 7229005	SAPR-8	Sim	Ma4(AB)2
CSD DICNUZ	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma3b(AA)2
CCDC 169617	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 174667	BTPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 181752	SAPR-8	Sim	Ma2b3(AA)2
CCDC 187765	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 194119	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 255826	SAPR-8	Sim	Ma2b2(AA)
CCDC 620208	BTPR-8	Sim	Ma3b(AA)2
CCDC 624544	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 640234	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 675187	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 733475	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 767399	BTPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 803586	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 806462	BTPR-8	Sim	Ma3b(AA)2
CCDC 821309	BTPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 841633	SAPR-8	Sim	Ma4b2c2
CCDC 868853	SAPR-8	Sim	Ma4(AA)2
CCDC 877719	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 877720	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 907139	JSD-8	Sim	M(AA)2(BB)2
CCDC 975267	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma3b(AA)2
CCDC 1276815	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1507939	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1522044	TDD-8	Sim	Ma4b2
CCDC 1561233	TDD-8	Sim	Ma3b(AA)2
Número de Coordenação 9			
COD 4319831	MFF-9	Sim	Tridentado
COD 4319834	CSAPR-9	Sim	Tridentado
COD 4328852	MFF-9	Sim	Ma2b(AA)3
COD 4331915	CCU-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
COD 4331916	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
COD 7008050	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
COD 7020901	MFF-9	Sim	Tridentado
COD 7022926	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
COD 7051739	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CSD QOZWAD	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CSD HERWAC	MFF-9	Sim	Ma2b(AA)3
CSD BAFYUD	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 116816	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 166726	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 166729	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 193619	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 193620	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 202622	CSAPR-9	Sim	Ma7b2
CCDC 244477	TCTPR-9	Sim	Ma5b2(AA)
CCDC 248645	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)2(BB)2

CCDC 251215	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 255425	TCTPR-9	Sim	Mab2(AA)2
CCDC 262659	CSAPR-9	Sim	Ma(AA)2(BB)2
CCDC 609797	MFF-9	Sim	Ma5(AA)2
CCDC 613953	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 613956	CCU-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 620805	CSAPR-9	Sim	Ma7b2
CCDC 719720	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 730930	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 772080	TCTPR-9	Não	Tridentado
CCDC 786768	TCTPR-9	Sim	Ma3b2(AA)2
CCDC 791290	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)2(BB)2
CCDC 793454	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)2(BB)2
CCDC 793680	MFF-9	Sim	Ma2b(AA)3
CCDC 796817	TCTPR-9	Sim	Ma3b(AA)2
CCDC 853087	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)2(BB)2
CCDC 878488	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 911405	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 918185	CSAPR-9	Sim	Ma5(AA)2
CCDC 979121	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 992843	TCTPR-9	Sim	Ma5(AA)2
CCDC 1004837	TCTPR-9	Não	Tridentado
CCDC 1050418	MFF-9	Não	Ma6b(AA)
CCDC 1111043	MFF-9	Sim	Tetradentado
CCDC 1154138	CSAPR-9	Sim	Ma5(AA)2
CCDC 1157583	CSAPR-9	Sim	Ma7b2
CCDC 1174896	MFF-9	Sim	Ma2b(AA)3
CCDC 1189209	TCTPR-9	Sim	Ma7b2
CCDC 1198953	TCTPR-9	Sim	Ma4b(AA)2
CCDC 1205098	CSAPR-9	Sim	Ma4b2c(AA)
CCDC 1442102	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
Número de Coordenação			
10			
COD 2241469	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
COD 4319836	JSPC-10	Sim	Tridentado
COD 4320818	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
COD 7004675	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
COD 7008933	JSPC-10	Sim	Tridentado
COD 7011494	JSPC-10	Sim	Tetradentado
COD 7036630	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
COD 7051740	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CSD DODVAT	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CSD YODYEV	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CSD SUCRIR	JBCSAPR-10	Sim	Ma2b(AA)3
CSD QUBWOZ	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CSD GUHJAU	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 140854	JBCSAPR-10	Não	M(AA)3(BB)2
CCDC 144383	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2

CCDC 154101	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 162476	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 166731	JSPC-10	Sim	Tridentado
CCDC 177768	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 207074	JBCSAPR-10	Sim	Ma2b2(AA)3
CCDC 214491	JSPC-10	Não	M(AA)3(BB)2
CCDC 239338	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 255825	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 258196	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 600278	JSPC-10	Não	M(AA)3(BB)2
CCDC 600279	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 648231	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 675614	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 725926	HD-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 734970	JSPC-10	Não	M(AA)3(BB)2
CCDC 740146	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA)3(BB)
CCDC 740147	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 744118	JSPC-10	Sim	Ma2(AA)4
CCDC 755327	JSPC-10	Sim	Ma2b2(AA)3
CCDC 793394	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 808366	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 832421	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 935548	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AA)2(BB)2
CCDC 1143329	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 1243550	JSPC-10	Não	Ma2b2(AA)3
CCDC 1250134	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 1263564	JBCSAPR-10	Sim	Ma2b3(AA)3
CCDC 1418303	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1442101	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 1444956	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
CCDC 1457272	JSPC-10	Sim	Tridentado
CCDC 1476957	JSPC-10	Não	M(AA)3(BB)2
Número de Coordenação			
11			
CSD ELENOY	EBPY-11	Sim	Pentadentado
CCDC 604033	JAPPR-11	Sim	Pentadentado
Número de Coordenação			
12			
COD 4069850	HPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 183145	IC-12	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 256428	DP-12	Sim, via anéis aromáticos	Hexadentado

APÊNDICE F – COMPLEXOS DE SAMÁRIO

Tabela 13 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de samário, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.

Código	Forma Geométrica	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de Coordenação 4			
CCDC 145942	SS-4	Sim	Ma2b2
CCDC 619010	SP-4	Sim	M(AA)2
CCDC 669823	SP-4	Sim	M(AA)2
CCDC 677252	vTBPY-4	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b2
CCDC 721698	SS-4	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)(AB)
CCDC 721700	SP-4	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2
CCDC 755335	SP-4	Sim	M(AA)2
CCDC 1162055	T-4	Sim	Ma2b2
CCDC 1497111	T-4	Sim	Ma2b2
CCDC 1534382	vTBPY-4	Sim	Ma2b2
Número de Coordenação 5			
CCDC 122567	TBPY-5	Sim	Ma(AB)2
CCDC 210066	SPY-5	Sim	Tetradentado
CCDC 281267	TBPY-5	Sim	Ma3b2
CCDC 652711	TBPY-5	Sim	Ma(AB)2
CCDC 690245	SPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AB)2
CCDC 763178	TBPY-5	Sim	Ma(AB)2
CCDC 977508	TBPY-5	Sim	Ma(AA)2
CCDC 1174995	TBPY-5	Sim	Ma(AA)2
CCDC 1213354	TBPY-5	Sim	Ma(AB)2
CCDC 1248311	SPY-5	Sim	Ma2b2c
CCDC 1293103	vOC-5	Sim	Ma3b2
CCDC 1541887	SPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AB)2
Número de Coordenação 6			
CCDC 155119	OC-6	Sim	Ma3b2c
CCDC 173257	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 192154	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 220221	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AB)2
CCDC 222067	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 232950	TPR-6	Sim	Ma2(AA)2
CCDC 262796	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AA)2
CCDC 262799	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA)2
CCDC 622745	TPR-6	Sim	Tridentado
CCDC 639422	OC-6	Sim	Tetradentado
CCDC 639423	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 651769	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA)2
CCDC 657439	OC-6	Sim	Tridentado

CCDC 705276	OC-6	Sim	Ma2(AA)2
CCDC 736113	PPY-6	Sim	Tridentado
CCDC 740430	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AB)2
CCDC 740983	OC-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AB)2
CCDC 767353	TPR-6	Sim	Ma2(AB)2
CCDC 783858	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 839063	OC-6	Sim	M(AA)(AB)2
CCDC 951127	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA)2
CCDC 951128	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA)2
CCDC 951129	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA)2
CCDC 951133	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA)2
CCDC 982915	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA)2
CCDC 1045267	OC-6	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1051400	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 1217155	OC-6	Sim	Ma4b2
CCDC 1217156	OC-6	Sim	Ma4b2
CCDC 1233564	OC-6	Sim	Ma4b2
CCDC 1235027	OC-6	Sim, via anéis aromáticos	Ma4b2
CCDC 1246868	OC-6	Sim	Ma2(AB)2
CCDC 1409284	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1549142	OC-6	Sim	Ma4b2
Número de Coordenação 7			
CSD AQEZIF	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CSD AQEZIF01	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CSD JALNEQ	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CSD KEBQEN	CTPR-7	Sim	Pentadentado
CCDC 146786	CTPR-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 158316	PBPY-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 173263	PBPY-7	Sim	Tridentado
CCDC 173264	PBPY-7	Sim	Tridentado
CCDC 223690	PBPY-7	Não	Tetradentado
CCDC 240793	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 262797	PBPY-7	Sim	Ma2b(AA)2
CCDC 679434	COC-7	Sim	Tridentado
CCDC 723167	JETPY-7	Não	Tridentado
CCDC 791534	JETPY-7	Sim	Tridentado
CCDC 1219514	PBPY-7	Sim	Ma4b2c
CCDC 1243121	PBPY-7	Sim	Tridentado
CCDC 1243122	CTPR-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1246869	PBPY-7	Sim	Tridentado

CCDC 1493971	PBPY-7	Sim	Tridentado
Número de Coordenação 8			
CSD WIVBUZ	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma3b(AA)2
CSD YUBPAM	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 153130	BTPR-8	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 158317	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 165147	SAPR-8	Sim	Tetradenado
CCDC 202238	SAPR-8	Sim	Tetradenado
CCDC 207195	BTPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 215780	TDD-8	Sim	Ma3b(AA)2
CCDC 223692	HBPY-8	Sim	Tetradentado
CCDC 603888	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 603890	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 622073	SAPR-8 e TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AB)2
CCDC 636908	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma3b(AA)2
CCDC 670028	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 689463	BTPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 689464	TDD-8	Não	Tetradentado
CCDC 750927	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 756078	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 768474	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(AB)2
CCDC 831531	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 834849	HBPY-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 848975	SAPR-8	Sim	Ma4(AA)2
CCDC 870291	SAPR-8	Sim	Ma4b2c2
CCDC 924234	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma3b(AA)2
CCDC 938510	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 1043810	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1046006	CU-8	Sim	Tridentado
CCDC 1141621	HBPY-8	Sim	Tridentado
CCDC 1157023	TDD-8	Não	Tridentado
CCDC 1164717	ETBPY-8	Sim	Tridentado
CCDC 1246870	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 1267104	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1402205	CU-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1402206	CU-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1457230	SAPR-8	Não	M(AA)(BB)(AB)2
CCDC 1507938	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1526320	CU-8	Sim	Tetradentado
Número de Coordenação 9			
CSD CORKEZ	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 106608	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 173516	MFF-9	Sim	Tridentado

CCDC 215640	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma6b(AA)
CCDC 236997	CSAPR-9	Sim	Ma6b(AA)
CCDC 248361	CSAPR-9	Sim	Ma3b(AA)2
CCDC 621093	CSAPR-9	Sim	Ma7b2
CCDC 655647	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 800973	TCTPR-9	Não	Tridentado
CCDC 842060	TCTPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 853045	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma7b2
CCDC 918187	CSAPR-9	Sim	Ma5(AB)2
CCDC 992845	CSAPR-9	Sim	Ma5(AA)2
CCDC 1031815	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1031816	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1051115	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 1538046	MFF-9	Sim	Tetradentado
CCDC 1555917	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
Número de Coordenação 10			
CSD ECABIT	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CSD QEBJAI	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
CCDC 142563	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 145387	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 154102	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 158817	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
CCDC 208834	SDD-10	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 217556	PPR-10	Sim	Tetradentado
CCDC 220337	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 262516	JSPC-10	Sim	Tridentado
CCDC 275676	HD-10	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 665305	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
CCDC 679870	JSPC-10	Sim	M(AA)3(BB)2
CCDC 724948	JBCSAPR-10	Sim	Tetradentado
CCDC 734971	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 755328	JSPC-10	Sim	Ma2b2(AA)3
CCDC 848743	JSPC-10	Sim	Tridentado
CCDC 880612	SDD-10	Sim	Tetradentado
CCDC 888687	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 1023436	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 1061908	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
CCDC 1112371	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 1215605	TD-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 1278108	JBCCU-10	Sim	Pentadentado

CCDC 1418304	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1472302	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
CCDC 1573284	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
Número de Coordenação 11			
CSD KEBQEN	JAPPR-11	Sim	Pentadentado
Número de Coordenação 12			
CSD CUBFOU	HPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 112695	HPR-12	Sim	Tetradentado
CCDC 140937	JBAPPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 209839	HAPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 210410	HAPR-12	Sim	Hexadentado
CCDC 216530	DP-12	Sim	Hexadentado
CCDC 846173	JBAPPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 1045038	JBAPPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 694878	IC-12	Sim	Hexadentado

APÊNDICE G – COMPLEXOS DE GADOLÍNIO

Tabela 14 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de gadolínio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.

Código	Forma Geométrica	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de Coordenação 5			
CCDC 736114	SPY-5	Sim	Tridentado
CCDC 739661	vOC-5	Sim	Ma2bc(AA)
CCDC 1307685	TBPY-5	Sim	Ma(AA)2
Número de Coordenação 6			
CCDC 1059336	OC-6	Sim	Mab(AB)2
Número de Coordenação 8			
CSD DIYNEE	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CSD FONMEA	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CSD GAKYAS	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CSD GAWBEL	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CSD NIVQEO	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CSD OBUJIE	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CSD ZIZNUR	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 119202	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 163898	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b2(AB)2
CCDC 178129	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 229922	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 238393	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 255473	JBTPR-8	Sim	Ma3b(AB)2
CCDC 272807	JBTPR-8	Sim	Ma3b(AB)2
CCDC 600308	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 622075	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 652287	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b2(AA)2
CCDC 671937	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma4(AB)2
CCDC 688789	TDD-8	Não	Ma4(AA)2
CCDC 689439	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 698186	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 728225	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 728590	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 748494	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3

CCDC 753920	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 783526	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 876764	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 1025970	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1050224	SAPR-8	Sim	Mab(AB)2
CCDC 1052709	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1063967	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1260953	SAPR-8	Não	Ma4(AB)2
CCDC 1419314	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1434308	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1487769	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 1496095	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1501249	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1515181	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 1526327	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1526330	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1526337	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1526339	SAPR-8	Sim	Tetradentado
Número de Coordenação 9			
CSD PEBDOP	CSAPR-9	Sim	Ma7b2
CSD NAVWIQ	MFF-9	Sim	Ma2b(AA)3
CCDC 155866	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 167709	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b(AA)(BB)2
CCDC 196472	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 213299	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 234186	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 248360	TCTPR-9	Sim	Ma3b2(AA)2
CCDC 620804	CSAPR-9	Sim	Ma7b2
CCDC 702413	MFF-9	Sim	Pentadentado
CCDC 719718	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 730836	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 734122	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 839747	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 839750	JCSAPR-9	Sim	Hexadentado
CCDC 853042	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b7

CCDC 1008781	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b(AA)3
CCDC 1143758	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)(BB)2(AB)
CCDC 1167270	MFF-9	Sim	Ma2b(AA)3
CCDC 1429323	TCTPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 1469033	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 1484664	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b(AA)3
CCDC 1496645	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1560496	MFF-9	Sim	Ma(AA)2(AB)2
Número de Coordenação 10			
CSD PUZHUN	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CSD NIGHEQ	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 140128	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 241904	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 293313	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
CCDC 600281	JSPC-10	Não	M(AA)3(BB)2
CCDC 600282	JSPC-10	Não	M(AA)3(BB)2
CCDC 734977	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)3
CCDC 858248	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 1017183	JSPC-10	Sim	Tetradentado
CCDC 1472185	JSPC-10	Não	M(AA)3(AB)2
Número de Coordenação 12			
CSD FOGJEQ	HPR-12	Sim	Hexadentado

APÊNDICE H – COMPLEXOS DE TÉRBIO

Tabela 15 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de térbio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.

Código	Forma Geométrica	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de Coordenação 5			
CCDC 1500929	SPY-5	Sim	Tridentado
Número de Coordenação 6			
CCDC 714964	PPY-6	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 805218	OC-6	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AA)2
CCDC 839745	OC-6	Sim	tridentado
Número de Coordenação 7			
COD 4335018	CTPR-7	Sim	Tridentado
CCDC 211400	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 885035	CTPR-7	Sim	Tetradentado
CCDC 942330	CTPR-7	Sim	Tetradentado
CCDC 947374	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 1424164	CTPR-7	Sim	Tetradentado
CCDC 1451545	PBPY-7	Sim	Ma2b5
CCDC 1528933	PBPY-7	Sim	Ma3(AB)2
Número de Coordenação 8			
COD 1514457	TDD-8	Sim	Ma4(AB)2
COD 4309947	TDD-8	Sim	Ma2(AA)2(BB)
COD 4344444	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
COD 7034946	TDD-8	Sim	Mab(AA)3
COD 7208078	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
COD 1516407	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma3b(AA)2

COD 4104094	SAPR-8	Sim	Tetradentado
COD 7108091	SAPR-8	Sim	Tetradentado
COD 7201080	SAPR-8	Sim	Ma6b2
COD 7211416	SAPR-8	Sim	Tridentado
COD 7211418	SAPR-8	Sim	Tridentado
COD 7211420	SAPR-8	Sim	Pentadentado
CSD LEJTEZ	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CSD	SAPR-8	Sim	Ma6b2
QALFUE			
CCDC 4328851	HBPY-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 227488	BTPR-8	Sim	Ma4(AB)2
CCDC 229471	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 242135	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CCDC 252444	TDD-8	Sim	Ma2(AA)2(BB)
CCDC 258163	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 636573	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b2(AA)2
CCDC 669346	BTPR-8	Não	Ma6b2
CCDC 694881	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 714614	SAPR-8	Sim	Mab3(AA)2
CCDC 715110	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 730220	SAPR-8	Sim	Ma3b(AA)2
CCDC 770932	TDD-8	Sim	Ma2(AA)(AB)2
CCDC 779494	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 784529	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 798896	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 841634	TDD-8	Sim	Ma6b2

CCDC 848263	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 849207	SAPR-8	Sim	Ma4(AA)2
CCDC 857253	HBPY-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 862023	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 942454	BTPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 948323	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CCDC 955768	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1022953	JSD-8	Sim	Ma3b(AA)2
CCDC 1022954	JSD-8	Sim	Ma3b(AA)2
CCDC 1025971	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1031733	TDD-8	Sim	Ma6b2
CCDC 1052710	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1059094	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1166551	TDD-8	Sim	Ma2(AA)(AB)2
CCDC 1205100		Sim	Ma6b2
CCDC 1241766	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 1406314	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1437012	SAPR-8	Sim	Mab4(AB)
CCDC 1441474	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1501252	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1507942	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1515250	SAPR-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1526326	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1536110	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1562364	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3

CCDC 1567347	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma2bc(AA)2
	Número de Coordenação 9		
COD 1514462	CSAPR-9	Sim	Ma(AA)2(BB)2
COD 2242067	TCTPR-9	Sim	Tridentado
COD 7036501	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CSD BAFZOY	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 206576	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 620807	CSAPR-9	Sim	Ma7b2
CCDC 702762	MFF-9	Sim	Tetradentado
CCDC 719712	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 755119	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 763684	TCTPR-9	Não	Tridentado
CCDC 789708	MFF-9	Sim	Tetradentado
CCDC 816051	CSAPR-9	Sim	Ma3b2(AA)2
CCDC 896538	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 941522	JCSAPR-9	Sim	Hexadentado
CCDC 963661	MFF-9	Sim	Ma5(AA)2
CCDC 996962	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b(AA)3
CCDC 1192864	TCTPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 1406263	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1409842	TCTPR-9-9	Sim	Tetradentado
CCDC 1439524	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 1448223	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1484662	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b(AA)3
CCDC 1491525	CSAPR-9	Sim	Ma6b(AA)

CCDC 1529079	TCTPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 1538051	MFF-9	Sim	Tetradentado
Número de Coordenação 10			
COD 2242066	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
CSD LIFJEP	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 140127	JSPC-10	Sim	Tetradentado
CCDC 169824	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 633635	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 725927	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 725929	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 729276	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 734973	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 783286	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 909717	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(AB)3
CCDC 932327	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AA)3(BB)
CCDC 1217528	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1476960	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)3
CCDC 1529078	JSPC-10	Sim	Tridentado
CCDC 1552506	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 1554033	TD-10	Sim	Tridentado
CCDC 1571729	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
Número de Coordenação 12			
COD 4066136	HAPR-12	Sim	Pentadentado
COD 7050616	HAPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 720802	IC-12	Sim	Tetradentado

APÊNDICE I – COMPLEXOS DE DISPRÓCIO

Tabela 16 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de disprósio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.

Código	Forma Geométrica	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de Coordenação 4			
CCDC 1461678	T-4	Sim	M(AA) ₂
CCDC 1476447	T-4	Sim	M(AA) ₂
Número de Coordenação 5			
CCDC 1019453	TBPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA) ₂
Número de Coordenação 6			
COD 1540562	PPY-6	Sim	Tridentado
COD 7015585	OC-6	Sim	Tetradentado
CCDC 681407	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 1019448	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	M(AB) ₂ (AC)
CCDC 1458682	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
Número de Coordenação 7			
CCDC 4336194	CTPR-7	Sim	Tetradentado
COD 7020300	CTPR-7	Sim	Tridentado
CCDC 7020302	CTPR-7	Sim	Tridentado
COD 7223535	PBPY-7	Sim	Tridentado
CSD RABBEX	PBPY-7	Sim	Ma ₃ (AA) ₂
CSD ROCTIN	PBPY-7	Sim	Tridentado
CCDC 1424165	PBPY-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
Número de Coordenação 8			
COD 4086347	ETBPY-8	Sim	Tridentado
COD 4328848	TDD-8	Sim	Ma ₂ (AA) ₃
COD 7024871	BTPR-8	Sim	Ma ₆ b ₂
COD 7042290	SAPR-8	Sim	Tetradentado
COD 7042291	SAPR-8	Sim	Tridentado
COD 7042292	SAPR-8	Sim	Tetradentado
COD 7055732	SAPR-8	Sim	Tetradentado
COD 7228999	SAPR-8	Sim	Ma ₄ (AA) ₂
CSD GAKYEW	SAPR-8	Sim	Ma ₆ b ₂
CSD PALBIN	SAPR-8	Não	Ma ₆ b ₂
CCDC 694882	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 820675	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 957787	TDD-8	Sim	Ma ₂ (AA) ₃
CCDC 985444	TDD-8	Sim	Ma ₂ (AA) ₃
CCDC 996593	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1037107	TDD-8	Sim	Tridentado
CCDC 1059092	TDD-8	Sim	Ma ₂ (AA) ₃
CCDC 1403374	TDD-8	Sim	Tridentado

CCDC 1403753	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
Número de Coordenação 9			
COD 1540025	CSAPR-9	Sim	Tridentado
COD 4104668	CSAPR-9	Sim	Tridentado
COD 7035653	CSAPR-9	Sim	Tetradentado
CSD BAFZUE	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 602985	TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 643596	CSAPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 928680	TCTPR-9	Sim	Tridentado
CCDC 1484660	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b(AA)3
Número de Coordenação 10			
COD 7035153	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CSD MANHOY	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)2(CC)
CCDC 724951	JBCSAPR-10	Sim	Pentadentado
CCDC 1009610	JBCSAPR-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 1059357	SDD-10	Sim	Tridentado
Número de Coordenação 11			
COD 4073035	JCPPR-11	Sim	Pentadentado
CSD UGUCIJ	JCPPR-11	Sim	Pentadentado
CCDC 711601	JAPPR-11	Sim	Pentadentado
CCDC 711602	JCPPR-11	Sim	Pentadentado
Número de Coordenação 12			
COD 4069852	HAPR-12	Sim	Pentadentado
COD 4069855	HAPR-12	Sim	Pentadentado
COD 4073031	HAPR-12	Sim	Pentadentado
COD 4073034	HAPR-12	Sim	Pentadentado
COD 4086111	HAPR-12	Sim	Pentadentado

APÊNDICE J – COMPLEXOS DE HÓLMIO

Tabela 17 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de hólmiu, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.

Código	Forma Geométrica	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de Coordenação 5			
CCDC 1400419	TBPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AB) ₂
Número de Coordenação 6			
CCDC 1414136	OC-6	Sim	M(AA)(AB) ₂
Número de Coordenação 7			
CSD EWIPUV	PBPY-7	Sim	Ma ₃ (AA) ₂
CSD QIVYAW	PBPY-7	Sim	Tridentado
CCDC 211401	PBPY-7	Sim	Ma ₃ (AA) ₂
CCDC 680239	PBPY-7	Sim	Tridentado
CCDC 1451541	PBPY-7	Sim	Ma ₅ b ₂
CCDC 1529266	PBPY-7	Sim	Ma ₅ b ₂
Número de Coordenação 8			
CSD FAGYOC	SAPR-8	Sim	Ma ₆ b ₂
CSD GAKYIA	SAPR-8	Sim	Ma ₆ b ₂
CCDC 171276	SAPR-8	Sim	Ma ₆ b ₂
CCDC 181754	SAPR-8	Sim	Ma ₂ b ₂ (AA) ₂
CCDC 221177	SAPR-8	Não	Tridentado
CCDC 234187	TT-8	Sim	Tetradentado
CCDC 652813	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma ₄ (AB) ₂
CCDC 669348	BTPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma ₆ b ₂
CCDC 694883	ETBPY-8	Sim	Tetradentado
CCDC 753261	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 775839	TDD-8	Sim	Ma ₂ (AA) ₃
CCDC 779519	TDD-8	Sim	Ma ₂ (AA) ₃
CCDC 887958	TDD-8	Não	Ma ₄ (AA) ₂
CCDC 889488	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 902253	SAPR-8	Sim	Ma ₆ b ₂
CCDC 914686	TDD-8	Sim	Ma ₅ (AB) ₂
CCDC 942455	BTPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 980557	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 996595	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1059093	TDD-8	Sim	Ma ₂ (AA) ₃
CCDC 1109730	BTPR-8	Não	Ma ₄ (AA) ₂
CCDC 1163331	SAPR-8	Sim	Ma ₆ b ₂
CCDC 1402239	TDD-8	Sim	Ma ₂ (AA) ₃
CCDC 1404029	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1436040	TDD-8	Sim	Ma ₄ (AB) ₂
CCDC 1482840	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1511995	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1526315	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1526335	SAPR-8	Sim	Tetradentado

CCDC 1536112	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1562363	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
Número de Coordenação 9			
CSD BAGBAN	MFF-9	Sim	Tridentado
CSD QOZVOQ	MFF-9	Não	Tridentado
CCDC 173521	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 205414	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)2(BB)2
CCDC 789710	MFF-9	Sim	Tetradentado
CCDC 966037	MFF-9	Sim	Tetradentado
CCDC 1429325	TCTPR-9	Sim	Tetradentado
CCDC 1476962	JCSAPR-9 e TCTPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)2(AB)2
Número de Coordenação 10			
CCDC 299289	JBCSAPR-10	Não	M(AA)3(BB)2
CCDC 700349	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 785440	JSPC-10	Sim	M(AA)3(AB)2
CCDC 880024	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 906669	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 1472186	JSPC-10	Não	M(AA)3(AB)2

APÊNDICE K – COMPLEXOS DE ÉRBIO

Tabela 18 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de érbio, bem como sua forma preferencial e obediência à regra.

Código	Forma Preferencial	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de Coordenação 6			
CCDC 281366	OC-6	Sim	Tridentado
Número de Coordenação 7			
CSD RIKTEK	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)
CSD ROCTOT	PBPY-7	Sim	Tridentado
CCDC 129731	PBPY-7	Sim	Ma3b2c2
Número de Coordenação 8			
CSD AKIYEY	BTPR-8	Sim	Ma3b(AB)2
CSD DIJQIW	HBPY-8	Sim	Ma2(AA)3
CSD DIYNII	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CSD GAKYOG	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CSD ZUFSAU	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b2(AA)2
CCDC 138661	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 178131	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 194123	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 613979	SAPR-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 625134	SAPR-8	Não	Ma2b6
CCDC 664951	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma4b2(AA)
CCDC 673956	JSD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
Número de Coordenação 9			
CSD BAGBER	MFF-9	Sim	Tridentado
CSD DOGKEP	MFF-9	Sim	Ma2b(AA)3
CSD VOSNOG	MFF-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b(AA)3
CCDC 215864	CSAPR-9	Sim	Tridentado

CCDC 275035	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
	Número de Coordenação 10		
CCDC 141461	JBCSAPR-10	Sim	Tridentado
CCDC 256035	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA) ₃ (BB) ₂

APÊNDICE L – COMPLEXOS DE TÚLIO

Tabela 19. Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de túlio, bem como sua forma preferencial e obediência à regra.

Código	Forma Preferencial	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de Coordenação 6			
COD 277617	TPR-6	Sim	Tridentado
CCDC 651766	TPR-6	Sim	Mab(AA)2
CCDC 1047568	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 1047569	OC-6	Sim	Tridentado
Número de Coordenação 7			
CCDC 163343	PBPY-7	Sim	Ma2b(AA)2
CCDC 211402	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 1443879	PBPY-7	Sim	Ma5b2
Número de Coordenação 8			
CSD MIHPAU	SAPR-8	Sim	
CCDC 783309	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 889490	SAPR-8	Sim	tridentado
CCDC 920399	TDD-8	Sim	M(AA)2(BB)(CC)
CCDC 1526322	SAPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1538045	TDD-8	Sim	Tetradentado
Número de Coordenação 9			
CSD BAGBIV	MFF-9	Sim	
CCDC 177171	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 604428	HH-9	Sim	Pentadentado
CCDC 932960	CSAPR-9	Sim, via anéis aromáticos	Ma2b(AA)3
CCDC 966038	MFF-9	Sim	Tetradentado
Número de Coordenação 10			
CCDC 227740	JMBIC-10	Sim	Octadentado
CCDC 724955	JBCSAPR-10	Sim	Tetradentado
CCDC 734979	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 755330	JSPC-10	Sim	Ma2b2(AA)3
CCDC 1523918	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 1579117	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
Número de Coordenação 11			
CCDC 173111	JAPPR-11	Sim	Pentadentado
CCDC 185425	JAPPR-11	Sim	Pentadentado
CCDC 250698	JAPPR-11	Sim	Pentadentado
CCDC 286776	JAPPR-11	Sim	Pentadentado
CCDC 286777	JAPPR-11	Sim	Pentadentado
CCDC 604036	JAPPR-11	Sim	Pentadentado
CCDC 659980	JCPPR-11	Sim	Pentadentado
CCDC 659981	JAPPR-11	Sim	Pentadentado
CCDC 659984	JCPPR-11	Sim	Pentadentado
CCDC 1582244	JAPPR-11	Sim	Pentadentado

Número de Coordenação 12			
CCDC 659982	HAPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 998821	HAPR-12	Sim	Pentadentado

APÊNDICE M – COMPLEXOS DE ITÉRBIO

Tabela 20 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de itérbio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.

Código	Forma Geométrica	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de Coordenação 4			
CCDC 212380	SS-4	Sim	M(AA) ₂
CCDC 619012	SS-4	Sim	M(AA) ₂
CCDC 663340	SS-4	Sim	M(AA) ₂
CCDC 669822	SP-4	Sim	M(AA) ₂
CCDC 677253	vTBPY-4	Sim, via anéis aromáticos	Ma ₂ b ₂
CCDC 1260950	SS-4	Sim	Ma ₂ b ₂
CCDC 1534383	vTBPY-4	Sim	Ma ₂ b ₂
Número de Coordenação 5			
CCDC 153201	SPY-5	Sim	Ma ₂ b ₂ c
CCDC 281263	SPY-5	Sim	Ma ₃ b ₂
CCDC 601689	TBPY-5	Não	Ma(AB) ₂
CCDC 690247	SPY-5	Sim	Ma(AB) ₂
CCDC 843387	TBPY-5	Sim	Ma(AB) ₂
CCDC 901232	TBPY-5	Sim	Ma ₂ b ₂ c
CCDC 950859	TBPY-5	Sim	M(AA)(AB) ₂
CCDC 953957	TBPY-5	Sim	Ma(AA) ₂
CCDC 1056912	TBPY-5	Não	Ma(AB) ₂
CCDC 1306497	SPY-5	Sim	Ma ₃ b ₂
CCDC 1308755	SPY-5	Sim	Ma(AB) ₂
CCDC 1414213	TBPY-5	Sim	Ma(AA) ₂
CCDC 1566601	TBPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AB) ₂

	Número de Coordenação 6		
CCDC 100132	TPR-6	Sim	Ma4b2
CCDC 143941	OC-6	Sim	Ma2(AB)2
CCDC 146696	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 150910	OC-6	Sim	Ma2(AA)2
CCDC 171504	OC-6	Sim	M(AA)(AB)2
CCDC 281368	OC-6	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA)(AB)
CCDC 682656	TPR-6	Sim	Ma2(AA)2
CCDC 687849	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 708951	OC-6	Não	Samário/ trid
CCDC 728454	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 837476	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 866989	OC-6	Não	Ma2(AB)2
CCDC 887946	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 895086	TPR-6	Sim	Ma2(AA)2
CCDC 960593	OC-6	Sim	Ma2(AA)(BB)
CCDC 1051399	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 1234400	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 1234506	OC-6	Sim	Ma2(AA)2
CCDC 1236523	OC-6	Sim	Ma4b2
CCDC 1241923	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 1256658	OC-6	Sim	Tridentado
CCDC 1282646	OC-6	Sim	Ma2(AA)2
CCDC 1310830	OC-6	Sim	Ma4b2
CCDC 1314261	TPR-6	Sim	Tridentado

CCDC 1414211	TPR-6	Sim	Ma2(AA)2
CCDC 1502594	TPR-6	Sim	Mab(AA)2
CCDC 1502599	PPY-6	Sim	Mab(AA)2
CCDC 1502600	OC-6	Sim	M(AA)2(BB)
CCDC 1505295	OC-6	Sim, via anéis aromáticos	Ma2(AB)2
Número de Coordenação 7			
CCDC 170579	PBPY-7	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 248669	COC-7	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 263521	COC-7	Sim	Tetradentado
CCDC 680237	PBPY-7	Não	Tridentado
CCDC 759770	COC-7	Não	Tridentado
CCDC 794844	CTPR-7	Não	M(AA)2(AB)2
CCDC 950862	PBPY-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 975271	CTPR-7	Sim	Ma3(AA)2
CCDC 1414207	PBPY-7	Sim	Ma2b(AA)2
CCDC 1433696	CTPR-7	Não	Tridentado
CCDC 1502592	CTPR-7	Sim	Ma(AA)2(BB)
Número de Coordenação 8			
CSD DIYNOO	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CSD GAKYUM	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CSD QIVCAZ	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CSD LOEAYB10	BTPR-8	Sim	Tetradentado
CCDC 109936	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(BB)2
CCDC 189210	CU-8	Sim	Tetradentado
CCDC 227489	BTPR-8	Sim	Ma4(AB)2

CCDC 235083	TDD-8	Não	Ma5b2c
CCDC 627925	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 655788	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 707326	BTPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 749369	BTPR-8	Não	Ma6b2
CCDC 752454	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)2(AB)(AC)
CCDC 760661	CU-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 760662	CU-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 776880	SAPR-8	Não	Ma2(AA)3
CCDC 777199	TDD-8	Sim	Ma4(AB)2
CCDC 794838	TDD-8	Sim	Ma4(AB)2
CCDC 865183	SAPR-8	Sim	M(AA)2(AB)4
CCDC 922761	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 944272	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 944274	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 950865	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 998736	TDD-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1041019	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Ma4b2(AA)
CCDC 1055752	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1202566	SAPR-8	Sim	Tridentado
CCDC 1306153	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1307684	JSD-8	Não	Tridentado
CCDC 1402208	CU-8	Sim	Tetradentado
CCDC 1410097	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 1423119	SAPR-8	Sim	M(AA)2(BB)2

CCDC 1526324	SAPR-8	Sim	Tetradentado
	Número de Coordenação 9		
CSD FONQUU01	MFF-9	Sim	Tridentado
CSD GEIAYB10	JCSAPR-9	Sim	Tetradentado
CSD QOZVUW	MFF-9	Sim	Tridentado
CSD VELSAG	TCTPR-9	Sim	Tridentado
CSD WATZEW	CSAPR-9	Sim	Ma(AA)2(BB)2
CCDC 144384	CSAPR-9	Sim	Ma(AA)2(BB)2
CCDC 166728	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 241424	HBPY-9	Sim	Tetradentado
CCDC 625772	JTDIC-9	Sim	Hexadentado
CCDC 627246	CCU-9	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 732778	CCU-9	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 766051	TCTPR-9	Não	Tetradentado
	Número de Coordenação 10		
CCDC 162390	HD-10	Sim	Pentadentado
CCDC 183393	OBPY-10	Sim	Pentadentado
CCDC 210408	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
CCDC 241904	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 256431		Sim	Pentadentado
CCDC 633586	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 724956	JBCSAPR-10	Sim	Pentadentado
CCDC 1242527	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
CCDC 1278109	JBCCU-10	Sim	Pentadentado
CCDC 1299231	JBCCU-10	Sim	Pentadentado

COD 7344975	JSPC-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
	Número de Coordenação 11		
CCDC 256431	EBPY-11	Sim	Pentadentado
	Número de Coordenação 12		
CCDC 155188	HAPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 216529	DP-12	Sim	Hexadentado
CCDC 256430	DP-12	Sim	Pentadentado

APÊNDICE N – COMPLEXOS DE LUTÉCIO

Tabela 21 – Dados dos códigos das estruturas cristalográficas dos complexos de lutécio, bem como sua forma geométrica e obediência à regra.

Código	Forma Geométrica	Obedece à regra?	Fórmula Genérica
Número de coordenação 5			
CCDC 800665	TBPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA) ₂
CCDC 901055	JTBPY-5	Sim	Ma(AA) ₂
CCDC 901231	TBPY-5	Sim	Ma ₂ b ₂ c
CCDC 901234	TBPY-5	Sim	Ma ₂ b ₂ c
CCDC 1030438	TBPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1030439	TBPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1471673	TBPY-5	Sim	Ma ₂ b ₂ c
CCDC 1515662	TBPY-5	Sim	Ma(AA) ₂
CCDC 1567506	SPY-5	Sim, via anéis aromáticos	Ma(AA) ₂
Número de coordenação 6			
CCDC 628268	OC-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AB) ₂
CCDC 647888	TPR-6	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)(AB) ₂
CCDC 762354	OC-6	Sim, via anéis aromáticos	Ma ₂ (AA)(BB)
CCDC 805217	OC-6	Sim	Ma ₂ (AA) ₂
CCDC 840206	HP-6	Sim	Tetradentado
CCDC 991844	OC-6	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1257355	OC-6	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1529650	OC-6	Sim, via anéis aromáticos	Mab(AA) ₂
Número de coordenação 7			
CCDC 207692	PBPY-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 619772	CTPR-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado

CCDC 653890	PBPY-7	Sim	Tridentado
CCDC 814339	CTPR-7	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 1019866	PBPY-7	Sim	Ma5b2
CCDC 1573903	PBPY-7	Sim	Ma4b2c
Número de Coordenação 8			
CSD SUDDOK	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CSD DICBUM	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 280818	CU-8	Sim	Tetradentado
CCDC 620328	JSD-8	Sim	M(AA)2(BB)2
CCDC 625133	SAPR-8	Não	Ma6b2
CCDC 704384	TDD-8	Sim, via anéis aromáticos	Tridentado
CCDC 734832	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 805220	BTPR-8	Sim	M(AA)2(BB)2
CCDC 834853	TDD-8	Sim	Ma2(AA)3
CCDC 887960	TDD-8	Não	Ma4(AA)2
CCDC 975256	SAPR-8	Sim	Ma4(AA)2
CCDC 994913	CU-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1061325	JSD-8	Sim	Ma4(AA)2
CCDC 1140223	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1146499	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1263624	SAPR-8	Sim	Ma6b2
CCDC 1474406	SAPR-8	Sim, via anéis aromáticos	Tetradentado
CCDC 1526317	SAPR-8	Sim	Tetradentado
Número de Coordenação 9			
CSD BAGBUH	MFF-9	Sim	Tridentado

CCDC 173524	MFF-9	Sim	Tridentado
CCDC 292895	CCU-9	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 616615	CCU-9	Sim, via anéis aromáticos	Pentadentado
CCDC 972153	CCU-9	Sim	Pentadentado
CCDC 997856	CCU-9	Não	Pentadentado
CCDC 1055070	JTC-9	Sim	Pentadentado
Número de Coordenação 10			
CSD RADRIX	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CSD RADROD	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
CCDC 1047967	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(AB)2
CCDC 1246176	JBCSAPR-10	Sim, via anéis aromáticos	M(AA)3(BB)2
Número de Coordenação 11			
CCDC 256429	EBPY-11	Sim	Hexadentado
CCDC 1579125	JAPPR-11	Sim	Pentadentado
Número de Coordenação 12			
CCDC 774863	HAPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 1562945	HAPR-12	Sim	Pentadentado
CCDC 1587729	HAPR-12	Sim	Pentadentado

APÊNDICE O – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Tabela 22 – Propriedades termodinâmicas calculadas pelo método RM1 da entalpia de formação, contribuição da entropia à espontaneidade da reação e energia de Gibbs de formação dos complexos de íon Eu^{3+} com ligantes monodentados, os quais foram escolhidos de forma aleatória. Todos os valores foram obtidos a partir da temperatura de 298K. Os termos exp e conc correspondem aos sistemas experimentais e conceitualizados, respectivamente.

Sistemas	$\Delta_r H$ (kcal/mol)	S (cal/mol.K)	$\Delta_r G$ (kcal/mol)
198682 _{experimental}	-128	285	-213
198682 _{conceitualizado}	-125	284	-210
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-2
1307295 _{experimental}	-163	325	-260
1307295 _{conceitualizado}	-145	301	-235
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-18
NURFIP _{experimental}	101	304	11
NURFIP _{conceitualizado}	131	306	40
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-30
113428 _{experimental}	-160	386	-275
113428 _{conceitualizado}	-159	390	-275
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-1
1220637 _{experimental}	-44	291	-131
1220637 _{conceitualizado}	-43	314	-137
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-1
LEJTAV _{experimental}	-339	263	-417
LEJTAV _{conceitualizado}	-337	267	-416
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-2
870292 _{experimental}	-379	224	-446
870292 _{conceitualizado}	-383	224	-450
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			4
1244054 _{experimental}	-496	251	-571
1244054 _{conceitualizado}	-495	249	-569
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-1
749362 _{experimental}	-382	320	-478
749362 _{conceitualizado}	-383	330	-481
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			0
853043 _{experimental}	-71	296	-159
853043 _{conceitualizado}	-74	296	-162
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			3
ZUGCOT01	-291	169	-341
ZUGCOT01	-291	167	-341
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			0

777197 experimental	-251	285	-336
777197 conceitualizado	-241	283	-325
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-10
YODYIZ experimental	-197	271	-278
YODYIZ conceitualizado	-196	268	-276
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-1
670123 experimental	-533	300	-623
670123 conceitualizado	-526	317	-620
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-8
QUBWUF experimental	-978	330	-1077
QUBWUF conceitualizado	-973	331	-1072
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-5
RIRNAJ experimental	-192	190	-249
RIRNAJ conceitualizado	-189	193	-246
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-3
BAWNUK experimental	-405	286	-491
BAWNUK conceitualizado	-406	269	-486
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			1
ECABOZ experimental	-90	218	-155
ECABOZ conceitualizado	-94	217	-159
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			5
906661 experimental	-847	295	-935
906661 conceitualizado	-843	296	-931
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-4
853060 experimental	-181	257	-258
853060 conceitualizado	-178	261	-256
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-3
1414924 experimental	-68	207	-130
1414924 conceitualizado	-72	204	-133
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			4
1484661 experimental	-277	324	-373
1484661 conceitualizado	-267	321	-363
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			-10
938639 experimental	-1293	491	-1440
938639 conceitualizado	-1295	489	-1441
$\Delta_r H$ (kcal/mol)			2

APÊNDICE P – ENTALPIA DE FORMAÇÃO

Tabela 23 – Entalpia de formação dos complexos de códigos 113428, 198682, 749362, 853043, 1220637, 1307295 e LEJTAV obtidas com o método PM6 e respectivas funções de dispersão: D3, DH+, DH2 e DH2X.

Sistemas	$\Delta_f H$ (kcal/mol) PM6-D3	$\Delta_f H$ (kcal/mol) PM6-DH+	$\Delta_f H$ (kcal/mol) PM6-DH2	$\Delta_f H$ (kcal/mol) PM6-DH2X
113428 C ₂ [1 2 3 4 5 6]	-171	-114	-115	-115
113428 C ₂ [1 2 5 6 3 4]	-174	-134	-128	-128
113428 C _{2v}	-171	-128	-128	-128
113428 C _s	-143	-108	-111	-111
DrH(kcal/mol)	-15	-6	-1	-1
198682 C _{2v}	-267	-230	-230	-230
198682 C _s	-262	-221	-221	-221
198682 D _{3h}	-267	-230	-230	-230
DrH(kcal/mol)	-3	-4	-4	-4
749362 C ₁ [1 3 4 5 9 2 7 8 6]	310	324	324	324
749362 C ₁ [1 4 3 9 5 7 2 8 6]	310	326	326	326
749362 C ₂ [1 2 3 8 9 4 6 7 5]	309	324	324	324
749362 C ₂ [1 3 2 9 8 6 4 7 5]	310	324	324	324
749362 C _{2v} [1 2 3 9 8 4 6 7 5]	309	324	324	324
749362 C _{2v} [2 3 4 9 7 5 8 6 1]	308	325	325	325
749362 C _s [1 2 3 4 5 6 7 8 9]	312	325	324	324
749362 C _s [1 3 4 8 9 2 6 7 5]	309	324	324	324
DrH(kcal/mol)	+1	+1	0	0
853043 C ₁ [1 3 4 5 9 2 7 8 6]	632	647	645	645
853043 C ₁ [1 4 3 9 5 7 2 8 6]	631	646	647	647
853043 C ₂ [1 2 3 8 9 4 6 7 5]	629	644	645	645
853043 C ₂ [1 3 2 9 8 6 4 7 5]	629	644	644	644
853043 C _{2v} [1 2 3 9 8 4 6 7 5]	629	644	644	644
853043 C _{2v} [2 3 4 9 7 5 8 6 1]	630	644	645	645

853043 C _s [1 2 3 4 5 6 7 8 9]	631	646	646	646
853043 C _s [1 3 4 8 9 2 6 7 5]	628	644	645	645
DrH(kcal/mol)	+2	+2	+1	+1
1220637 C _{2v}	34	61	61	61
1220637 D _{4h}	23	49	49	49
DrH(kcal/mol)	-10	-12	-12	-12
1307295 C _{2v}	-286	-247	-247	-247
1307295 C _s [1 2 3 4 5]	-273	-235	-235	-235
1307295 C _s [2 1 3 4 5]	-282	-245	-245	-245
DrH(kcal/mol)	-8	-7	-7	-7
LEJTAV C ₂ [1 2 3 8 4 7 5 6]	-251	-227	-228	-228
LEJTAV C ₂ [1 2 7 8 3 5 6 4]	-243	-223	-227	-227
LEJTAV C ₂ [1 3 2 4 8 7 6 5]	-247	-225	-234	-234
LEJTAV C ₂ [1 7 2 3 8 5 4 6]	-243	-219	-228	-228
LEJTAV C _{2v}	-249	-225	-231	-231
DrH(kcal/mol)	-5	-5	-3	-3

APÊNDICE Q – INPUT DOS ARQUIVOS DO PROGRAMA SHAPE

Coordenação 4:

```
$ PtL4 structures
! Ligands Metal
  4    1
!Square Tetrahedron Seesaw Axially_vaccant_trigonal
1 2 3 4
Nomedoarquivo
[matriz]
Nomedoarquivo2
[matriz]
```

Coordenação 5:

```
$ PtL5 structures
! Ligands Metal
  5    1
! PP-5 vOC-5 TBPY-5 SPY-5 JTBPY-5
  1  2  3  4  5
Nomedoarquivo
[matriz]
Nomedoarquivo2
[matriz]
```

Coordenação 6:

```
$ PtL6 structures
! Ligands Metal
  6    1
! HP-6 PPY-6 OC-6 TPR-6 JPPY-5
  1  2  3  4  5
Nomedoarquivo
[matriz]
Nomedoarquivo2
[matriz]
```

Coordenação 7:

```
$ PtL7 structures
! Ligands Metal
  7    1
! HP-7 HPY-7 PBPY-7 COC-7 CTPR-7 JPBPY-7 JETPY-7
  1  2  3  4  5  6  7
Nomedoarquivo
[matriz]
Nomedoarquivo2
[matriz]
```

Coordenação 8:

```
$ PtL8 structures
! Ligands Metal
  8    1
```

```

! OP-8 HPY-8 HBPY-8 CU-8 SAPR-8 TDD-8 JGBF-8 JETBPY-8 JBTP-8 BTPR-8 JSD-8
TT-8 ETBPY-8
  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13
Nomedoarquivo
[matriz]
Nomedoarquivo2
[matriz]

```

Coordenação 9:

```

$ PtL9 structures
! Ligands Metal
  9  1
! EP-9 OPY-9 HBPY-9 JTC-9 JCCU-9 CCU-9 JCSAPR-9 CSAPR-9 JTCTPR-9 TCTPR-9
JTDIC-9 HH-9 MFF-9
  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13
Nomedoarquivo
[matriz]
Nomedoarquivo2
[matriz]

```

Coordenação 10:

```

$ PtL10 structures
! Ligands Metal
 10  1
! Nomenclatura no manual
  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13
Nomedoarquivo
[matriz]
Nomedoarquivo2
[matriz]

```

Coordenação 11:

```

$ PtL11 structures
! Ligands Metal
 11  1
! Nomenclatura no manual
  1  2  3  4  5  6  7
Nomedoarquivo
[matriz]
Nomedoarquivo2
[matriz]

```

Coordenação 12:

```

$ PtL12 structures
! Ligands Metal
 12  1
! Nomenclatura no manual
  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13
Nomedoarquivo

```

[matriz]
Nomedoarquivo2
[matriz]