



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

SARAH EMANUELLE PEREIRA DA SILVA

**ESTUDO DA FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL E DA LABILIDADE DA ÁGUA EM
COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS E EDTA**

Recife
2018

SARAH EMANUELLE PEREIRA DA SILVA

**ESTUDO DA FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL E DA LABILIDADE DA ÁGUA EM
COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS E EDTA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais pela Universidade Federal de Pernambuco.

Área de concentração: Materiais Não Metálicos

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

Orientadora externa: Profa. Dra. Juliana Angeiras Batista da Silva

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

S586e Silva, Sarah Emanuelle Pereira da
Estudo da fluxionalidade estrutural e da labilidade da água em complexos com íons lantanídeos e EDTA / Sarah Emanuelle Pereira da Silva. – 2018.
101 f.: fig., tab.

Orientadores: Ricardo Luiz Longo, Juliana Angeiras Batista da Silva
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2018.
Inclui referências.

1. Materiais não metálicos. 2. Fluxionalidade estrutural. 3. Modelagem computacional. I. Longo, Ricardo Luiz (orientador). II. Silva, Juliana Angeiras Batista da (orientadora). III. Título.

620.11 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-35

SARAH EMANUELLE PEREIRA DA SILVA

**ESTUDO DA FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL E DA LABILIDADE DA ÁGUA EM
COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS E EDTA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais pela Universidade Federal de Pernambuco.

Aprovada em: 30/07/2018

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Ricardo Luiz Longo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Drª. Juliana Angeiras Batista da Silva (Orientadora externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Drª. Mônica Freire Belian (Examinadora Interna)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter chegado até aqui e por tudo que Ele tem feito em minha vida, são tantas bênçãos que nem sei contar.

Agradeço aos meus pais por todo carinho e proteção, por sempre se esforçarem para que eu pudesse “crescer”.

Agradeço ao meu esposo por todo incentivo, cuidado, carinho, contribuição, paciência e compreensão.

Agradeço ao professor Ricardo Longo pelos conhecimentos compartilhados, pela paciência e por toda dedicação a este trabalho.

Agradeço ao Laboratório de Química Computacional do dQF-UFPE e UFPE/CAA, em especial a Jéssica e Lucelma pelas contribuições.

Agradeço a minha amada amiga e orientadora Juliana Angeiras, por mais uma vez ter a oportunidade de trabalharmos juntas, ser orientada por ela é uma dádiva de Deus.

Agradeço a FACEPE pela bolsa e financiamento deste trabalho.

Obrigada a todos!

RESUMO

Complexos com íons lantanídeos são amplamente utilizados em várias áreas, por exemplo, como materiais luminescentes, agentes de contraste, e em dosimetria. O conhecimento de suas propriedades estruturais no estado sólido e em solução é relevante para compreender, aprimorar e viabilizar suas aplicações tecnológicas. Em particular, os mecanismos de interconversão estrutural apresentados por compostos deste tipo podem auxiliar na compreensão da reatividade química, das taxas de troca de água de coordenação, e da supressão de luminescência de compostos luminescentes em solução. O ligante EDTA, em muitos casos, é facilmente acessível e forma complexos com todos íons metálicos e, particularmente, complexos estáveis com íons lantanídeos, sendo, portanto, amplamente utilizado em química de coordenação. Portanto, neste trabalho utilizou-se a modelagem molecular computacional na descrição dos mecanismos fluxionais envolvendo complexos de íons lantanídeos e o ligante EDTA e dos fatores que os influenciam. Foram utilizados o conjunto de base e o potencial efetivo de caroço (ECP) do tipo MWBx, e os conjuntos de base, 6-31+G para os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio, e 6-31G para os átomos de hidrogênio. Para a obtenção das propriedades estruturais do composto $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, foi realizado um estudo sistemático utilizando diferentes funcionais DFT (PBE1PBE, B3LYP, M06-2x, WB97, WB97X e WB97XD) e métodos semiempíricos (Sparkle-AM1 e Sparkle-PM3). O funcional PBE1PBE foi o mais adequado para a obtenção da estrutura molecular do complexo, pois apresentou o menor desvio comparado à estrutura cristalográfica, sendo este funcional o escolhido para o estudo das propriedades estruturais e termoquímicas de todos os sistemas investigados nesse trabalho. Os resultados mostraram que as moléculas de água nos complexos $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ são bastante lábeis e que a inclusão de moléculas de água de hidratação e dos efeitos de dielétrico são importantes e necessários para estabilizar os produtos e para uma modelagem apropriada do processo de dissociação da água. Ainda, a forma de coordenação das moléculas de água fornece duas estruturas isoméricas distintas que podem explicar a dependência com a temperatura das transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ observadas. A estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ apresenta nitrogênios não equivalentes e um plano de simetria contendo o átomo de oxigênio da água, o íon Eu^{3+} e os dois átomos de nitrogênio, ou

seja, é uma estrutura do tipo meso (aquiral). Enquanto que a estrutura otimizada com vários funcionais DFT fornece uma estrutura quiral com simetria C_2 e os enantiômeros Δ e Λ . Foram realizadas várias tentativas para determinar o mecanismo de fluxionalidade estrutural do ligante EDTA nesses compostos, inclusive mecanismos dissociativos envolvendo a descoordenação da água e do carboxilato do EDTA. A partir dos resultados obtidos, foi proposto um novo mecanismo não-dissociativo para a isomerização- Δ,Λ envolvendo a torção dos grupos do EDTA, através de um estado de transição em que há formação de uma estrutura quadrática plana com os oxigênios dos grupos acetatos. Entretanto, a estrutura meso ainda não foi calculada e, portanto, a fluxionalidade entre as estruturas quiral e aquiral será explorada futuramente.

Palavras-chave: Lantanídeos. EDTA. Fluxionalidade estrutural. Labilidade da água. Modelagem computacional.

ABSTRACT

Complexes with lanthanide ions are widely employed in several areas, for instance, as luminescent materials, contrast agents, and in dosimeters. The knowledge of their structural properties in the solid state and in solution is relevant to understand and improve their technological applications. In particular, the mechanisms of structural interconversion presented by these compounds may help in understanding their chemical reactivity, and the luminescence suppression in solution. The EDTA ligand, in so many cases, is easily accessible and forms complexes with almost all metal ions and, particularly, stable complexes with lanthanide ions, being therefore widely used in coordination chemistry. Thus, this work has used computational molecular modeling in the description of fluxional mechanisms involving lanthanide ion complexes and the EDTA ligand and the factors that influence them. We have used the basis set and effective core potentials (ECP) of type MWBx, and the basis sets, 6-31+G for the carbon, nitrogen and oxygen, and 6-31G for the hydrogen atoms. To obtain the structural properties of the compound $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, a systematic study was performed using different DFT functionals (PBE1PBE, B3LYP, M06-2x, WB97X, WB97X and WB97XD) and semiempirical methods (Sparkle-AM1 and Sparkle-PM3). The PBE1PBE functional was the most adequate to obtain the molecular structure of the complex, because it presented the smallest deviation compared to the crystallographic structure, thus becoming the choice for the study of the structural and thermochemical properties of all the systems investigated in this work. The results showed that the water molecules in the complexes $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ are quite labile and that the inclusion of hydrating water molecules and the effects of the dielectric are important and necessary to stabilize the products and properly model the water dissociation processes. Furthermore, the coordination form of the water molecules provides two distinct isomeric structures which may explain the temperature dependence of observed $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transitions. The crystallographic structure of $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ presents non-equivalent nitrogen atoms and a symmetry plane containing the oxygen atom from a water molecule, the Eu^{3+} , and both nitrogen atoms, thus rendering the molecule achiral (meso). Whereas the optimized structures with several DFT functionals yielded a chiral structure with C_2

symmetry and Δ and Λ enantiomers. Several attempts were made to determine the mechanism of structural fluxionality of the EDTA ligand in these compounds, including dissociative mechanisms involving the water molecules and the carboxylate groups of EDTA. From the obtained results, a new non-dissociative mechanism for the Δ,Λ -isomerization involving the torsion of the EDTA groups was proposed, through a transition state with a square planar structure of the oxygen atoms of the acetates groups. However, the structure of the meso compound (achiral) is still not being obtained and thus, the fluxionality between the chiral and achiral structure will be explored in the future.

Keywords: Lanthanide. EDTA. Structural fluxionality. Water lability. Computational modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, (MONDRY e JANICKI, 2006). O íon Eu^{3+} está representado pela esfera azul clara, os átomos de oxigênio pelas vermelhas, os átomos de carbono pelas cinzas, os átomos de nitrogênio pelas azuis, e os de hidrogênio pelas brancas.	23
Figura 2 –	Função de distribuição radial com os orbitais 4f, 5s e 5p, envolvendo o íon Nd^{3+}	27
Figura 3 –	Mecanismo proposto para a fluxionalidade estrutural no complexo $[\text{Eu}(\text{tptz})(\text{MeOH})_2\text{Cl}_3]$, no qual considera que há um movimento do íon lantanídeo em torno dos três sítios de coordenação.....	30
Figura 4 –	Espectros de RMN registrados em diferentes temperaturas nas soluções do composto In-EDTA (à esquerda). À direita, estão os espectros obtidos por ajuste computacional.....	31
Figura 5 –	Mecanismo de pseudorotação de Berry.....	32
Figura 6 –	Mecanismo de rotação torniquete ou turnstile.....	33
Figura 7 –	Mecanismo de Bailar (a) e Mecanismo de Ray-Dutt (b).....	34
Figura 8 –	Estados de transição para o mecanismo (a) de Bailar e (b) de Ray-Dutt para complexos tris-quelato de alumínio com o(c) ligante tropolonato.....	36
Figura 9 –	Mecanismo de Sievers e Springer.....	38
Figura 10 –	(a) Estrutura do ligante EDTA e (b) do complexo hexacoordenado $[\text{M}(\text{EDTA})]^{n-}$ na forma octaédrica idealizada (não distorcida).....	39

Figura 11 –	Estruturas dos enantiômeros Δ e Λ do complexo [Co(EDTA)]–.....	39
Figura 12 –	Processos de interconversão do complexo [Fe(EDTA)(H ₂ O)] ₂ – em solução.....	41
Figura 13 –	Estruturas dos enantiômeros Δ e Λ de complexos hexacoordenados com o ligante EDTA, dos hidrogênios nos grupos acetatos e suas designações, e da proposta de mecanismo de interconversão intramolecular.....	41
Figura 14 –	Estrutura molecular dos compostos (a) [La(EDTA)(H ₂ O) ₃]– e (b) [Yb(EDTA)(H ₂ O) ₂]–.....	43
Figura 15 –	Espectro de absorção da mistura de dois complexos em água.....	44
Figura 16 –	Representação (a) de um ponto de mínimo e (b) de um ponto de sela.....	52
Figura 17 –	Estrutura cristalográfica do complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃]– . O íon Eu ³⁺ está representado pela esfera azul clara, os átomos de oxigênio pelas vermelhas, os átomos de carbono pelas cinzas, os átomos de nitrogênio pelas azuis, e os de hidrogênio pelas brancas.....	55
Figura 18 –	Sobreposição das estruturas obtidas com o funcional PBE1PBE e a cristalográfica (MONDRY e JANICKI, 2006) para o cálculo de RMSD do complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃]–..	60
Figura 19 –	Estrutura molecular do composto [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃]– com quatro moléculas de água de hidratação obtida com o funcional PBE1PBE.....	64
Figura 20 –	Energia relativa (kJ/mol) em função da distância Eu ³⁺ –O ₁₁ (10–10 m) para o complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃] obtida com o funcional DFT PBE1PBE.....	65

Figura 21 –	Energia relativa (kJ/mol) em função da distância Eu ³⁺ –O10 (10–10 m) para o complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃] obtida com o funcional DFT PBE1PBE.....	66
Figura 22 –	Energia relativa (kJ/mol) em função da distância Eu ³⁺ –O10 (10–10 m) para o complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃] obtida com o funcional DFT PBE1PBE e o modelo SMD para tratar o efeito solvente.....	67
Figura 23 –	Energia relativa (kJ/mol) em função da distância Eu ³⁺ –O10 (10–10 m) para o complexo [La(EDTA)(H ₂ O) ₃] obtida com o funcional DFT PBE1PBE e o modelo SMD para tratar o efeito solvente.....	67
Figura 24 –	Energia relativa (kJ/mol) em função da distância Eu ³⁺ –O10 (10–10 m) para o complexo [Lu(EDTA)(H ₂ O) ₃] obtida com o funcional DFT PBE1PBE e o modelo SMD para tratar o efeito solvente.....	68
Figura 25 –	Energia relativa (kJ/mol) em função da distância Eu ³⁺ –O12 (10–10 m) para o complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃]–4H ₂ O obtida com o funcional DFT PBE1PBE.....	69
Figura 26 –	Estado de transição obtido a partir da varredura estrutural para o complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃]–4H ₂ O (estrutura do ponto 4.5 do gráfico da Figura 5.8) obtido com o funcional DFT PBE1PBE.....	69
Figura 27 –	Energia relativa (kJ/mol) em função da distância Eu ³⁺ –O12 (10–10 m) para o complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃]–4H ₂ O obtida com o funcional DFT PBE1PBE e o modelo SMD para tratar o efeito solvente.....	70
Figura 28 –	Mecanismo de rotação torniquete (turnstile).....	72
Figura 29 –	Estrutura prismática trigonal distorcida (esquerda) e polidro de coordenação do composto [Ln(EDTA)(H ₂ O) ₃]–mostrando os átomos envolvido na rotação (direita).....	72

Figura 30 –	Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (2-1-13-18) para o complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃]–.....	73
Figura 31 –	Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (2-1-10-11) para o complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃]–.....	74
Figura 32 –	Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (8-1-12-10) para o complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃]–.....	75
Figura 33 –	Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (2-1-12-8) para o complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₂]–.....	76
Figura 34 –	Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (13-1-10-11) para o complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₂]–.....	76
Figura 35 –	Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (10-1-12-4) para o complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₂]–.....	77
Figura 36 –	Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (2-1-13-18) para o complexo [La(EDTA)(H ₂ O) ₂]–.....	78
Figura 37 –	Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (2-1-13-18) para o complexo [Lu(EDTA)(H ₂ O) ₂]–.....	78
Figura 38 –	Estruturas moleculares propostas para espécies intermediárias (a e b) nos mecanismos de Bailar e Ray-Dutt e as estruturas dos respectivos estados de transição (c e d).	81
Figura 39 –	(a) Estrutura cristalográfica do complexo de cobalto com o ligante EDTA e (b) estrutura molecular obtida após o procedimento de otimização do estado de transição com alumínio. As distâncias mostradas estão em 10 ⁻¹⁰ m.....	82
Figura 40 –	(a) Estrutura inicial proposta para o estado de transição com formação de um quadrado pelos átomos de oxigênio dos grupos acetatos e (b) a estrutura obtida após o procedimento de otimização.....	84

Figura 41 –	Estrutura quadrática plana com os oxigênios dos grupos acetatos obtida para o possível estado de transição da isomerização- Λ, Δ do complexo [Eu(EDTA)] ⁻ . As distâncias mostradas estão em 10 ⁻¹⁰ m.....	85
Figura 42 –	Estruturas quadráticas planas com os oxigênios dos grupos acetatos obtidas para os estados de transição da isomerização- Λ, Δ dos complexos (a) [Eu(EDTA)] ⁻ e (b) [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₂] ⁻	86
Figura 43 –	Estruturas dos enantiômeros Λ (esquerda) e Δ (direita) do complexo [Eu(EDTA)] ⁻ obtidas com o funcional PBE1PBE nas orientações ao longo do eixo C ₂	87
Figura 44 –	Estrutura do complexo [Eu(EDTA)] ⁻ obtida com o funcional PBE1PBE partindo-se da cristalográfica (Mondry & Janicki, 2006) sem as águas de coordenação.....	87
Figura 45 –	Estrutura cristalográfica (Mondry e Janicki, 2006) do complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃] ⁻ na orientação ao longo do eixo N—N (à esquerda) e na orientação perpendicular do eixo N—N (à direita).....	89
Figura 46 –	Estrutura cristalográfica (Mondry e Janicki, 2006) do complexo sem as águas de coordenação [Eu(EDTA)] ⁻ na orientação ao longo do eixo N—N (à esquerda) e na orientação perpendicular do eixo N—N (à direita).....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Distâncias Eu ³⁺ –átomo ligante (10–10 m) obtidas com vários funcionais DFT, métodos semiempíricos (Sparkle-AM1 e Sparkle-PM3), e a estrutura cristalográfica (Exp.) obtida por Mondry e Janicki (2006)	58
Tabela 2 –	Valores de RMSD (10–10 m) para as estruturas obtidas com os diversos funcionais comparadas à estrutura a cristalográfica (MONDRY e JANICKI, 2006) para o complexo [Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃] [–]	61
Tabela 3 –	Distâncias Ln ³⁺ –átomo ligante (10–10 m) obtidas com o funcional PBE1PBE.....	62
Tabela 4 –	Distâncias Ln ³⁺ –átomo ligante (10–10 m) obtidas com o funcional DFT PBE1PBE	63
Tabela 5 –	Valores das menores frequências (cm ^{–1}) obtidas para as estruturas determinadas por procedimento de otimização de estados de transição dos complexos com os íons Eu ³⁺ , La ³⁺ e Lu ³⁺	79
Tabela 6 –	Valores das frequências (cm ^{–1}) mais baixas obtidas para os complexos com os íons Eu ³⁺ , La ³⁺ e Lu ³⁺ após modificação estrutural para remoção de frequência imaginária	79

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACAC	Acetilacetato
AM1	Austin Model 1
BIP	2,2'-bipiridina
BT	Bipirâmide Trigonal
BTFA	4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona
Bu ₃ PO	Óxido de Tri-isobutílfosfina
DFT	Density Functional Theory
ECP's	Potenciais efetivos de caroço
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetra-acético
FEN	1,10-fenantrolina
HF	Hartree-Fock
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Ln	Lantanídeo
Ln ³⁺	Íons Lantanídeos Trivalente
M062X	Funcional Híbrido de Truhlar e Zhao
MP2	Møller-Plesset de segunda ordem
MWB	M (múltiplos elétrons) WB (Wood-Boring quasi-relativistic)
PBE1PBE	Pure Functional of Perdew, Burke and Ernzerhof
PES	Potential Energy Surface
PM3	paramétrico 3
PQ	Piramidal Quadrática
RECPs	Relativistic Effective Core Potentials
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMS	Root mean square
RMSD	Root Mean Square Deviation
SCAN	Cálculos de Varredura Estrutural
SE	Semiempíricos
SMD	Solvation Model - Density
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
TPTZ	2,4,6,-tris-2-piridil-1,3,5-triazine

TS	Transition State
wB97	Funcional que incluem correções de longo alcance.
wB97X	Funcional que utiliza o modelo de dispersão D2 de Grimme
wB97X-D	Funcional de Head-Gordon e colaboradores, que inclui dispersão empírica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS.....	25
2.1	OBJETIVO GERAL.....	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	26
3.1	CARACTERÍSTICAS DOS ÍONS LANTANÍDEOS.....	26
3.2	FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL.....	28
3.2.1	<i>Mecanismo de pseudorotação de Berry e de rotação torniquete</i>	<i>32</i>
3.2.2	<i>Mecanismo de Bailar.....</i>	<i>33</i>
3.2.3	<i>Mecanismo de Ray-Dutt.....</i>	<i>33</i>
3.2.4	<i>O Mecanismo de Sievers-Springer.....</i>	<i>37</i>
3.3	ESTRUTURA MOLECULAR DE COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS E O LIGANTE EDTA E MECANISMOS DE FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL.....	38
3.4	MODELAGEM COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS.....	45
3.4.1	<i>Métodos ab initio</i>	<i>46</i>
3.4.2	<i>Métodos Semiempíricos.....</i>	<i>47</i>
3.4.3	<i>Teoria do funcional da densidade.....</i>	<i>49</i>
3.4.4	<i>Obtenção de estrutura molecular: equilíbrio e estados de transição.....</i>	<i>52</i>
4	PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS.....	54
4.1	OBTENÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR – CÁLCULOS DE OTIMIZAÇÃO.....	54
4.2	CÁLCULOS DE VARREDURA ESTRUTURAL (SCAN).....	55
4.3	CÁLCULOS DE OTIMIZAÇÃO DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO.....	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1	ESTRUTURAS MOLECULARES.....	57
5.2	LABILIDADE DOS LIGANTES ÁGUA NOS COMPLEXOS $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x]^-$	64

5.3	FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL EM COMPLEXOS $[LN(EDTA)(H_2O)_x]^-$	70
5.3.2	<i>Aspectos estruturais gerais e as estruturas dos prováveis estados de transição envolvidas na fluxionalidade estrutural.....</i>	<i>80</i>
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	90
6.1	CONCLUSÕES.....	90
6.2	PERSPECTIVAS.....	91
	REFERÊNCIAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

Complexos com íons lantanídeos apresentam diversas aplicações, tais como materiais luminescentes, agentes de contraste para diagnóstico de exames por ressonância magnética nuclear (RMN), catalisadores, em separação de lantanídeos e actinídeos no manejo de rejeito nuclear, tanto na forma cristalina como em filmes finos, em matrizes vítreas ou poliméricas, e em solução (LEHN, 1990; KIDO e OKAMOTO, 2002; THUNUS e LEJEUNE, 1999; PARKER, SENANAYAKE e WILLIAMS, 1998; BABAILOV et al., 2016; BÜNZLI, 2015; FURUKAWA et al., 2013).

As propriedades desses complexos, tais como fotofísicas, estabilidade, solubilidade e volatilidade, dentre outras, dependem de suas estruturas, as quais, portanto, precisam ser compreendidas e controladas (SÁ et al., 2000). Assim, o estudo do comportamento estrutural desses compostos, no estado sólido e em solução, é relevante para o entedimento de suas propriedades e para a proposição de modificações em sua estrutura visando aprimorar ou obter novas aplicações.

Desse modo, para projetar novos compostos com aplicações tecnológicas é necessário compreender e quantificar a influência de aspectos que estejam associados às propriedades estruturais, por exemplo, distâncias metal-ligante, simetria, modos de coordenação, alterações estruturais relacionadas à variação dos contra-íons na esfera de coordenação externa e às modificações nos substituintes dos ligantes coordenados (ROCHA, ARAKI e TOMA, 1999; WATANABE, YAMANOI e NISHIHARA, 2008; ZOLIN et al., 2008).

Outro aspecto que pode ter influência direta nas propriedades dos compostos é a fluxionalidade estrutural, podendo envolver diferentes tipos de mecanismos (ROCHA, ARAKI e TOMA, 1998; TOMA, GIESBRECHT e ROJAS, 1985). A fluxionalidade, de acordo com a IUPAC, está associada ao rearranjo entre formas estruturais, ocasionado pelas trocas das posições dos ligantes.

Trabalhos experimentais de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) em solução têm sugerido estruturas fluxionais para complexos com íons lantanídeos. Esses dados indicam que, além da estrutura observada no estado sólido, é provável que esses compostos apresentem outras estruturas em solução. Deste modo, a rápida interconversão entre tais estruturas comparada à

escala temporal de tais medidas pode explicar os espectros de RMN para muitos complexos contendo íons lantanídeos. A espectroscopia de RMN, de fato, é uma excelente técnica para se estudar complexos em solução, porém esta técnica não proporciona informações detalhadas a respeito do mecanismo envolvido. Por exemplo, a estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPI})]$, BTFA = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona e BIPI = 2,2'-bipiridina, consiste de dois ligantes BTFA numa geometria aproximadamente quadrática plana e os outros ligantes BTFA e FEN em posições perpendiculares e opostas a esse plano. Logo, pelo menos um dos ligantes btfa é distinto dos demais. Entretanto, espectros de RMN de ^1H fornecem somente um conjunto de sinais, indicando que todos os ligantes BTFA são equivalentes na escala temporal da RMN até uma temperatura de $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Apesar de dados cinéticos e termoquímicos poderem ser extraídos dessas medidas e espectros, tais estudos não fornecem detalhes moleculares sobre o mecanismo do rearranjo posicional dos ligantes, ou seja, dos mecanismos de isomerização intramolecular dos complexos (BOWDEN, HORTON e PLATT, 2011; JÓSZAI et al., 2007).

Neste sentido, os métodos computacionais são ferramentas úteis para investigar o comportamento estrutural desses compostos, tanto no estado sólido quanto em solução. Esses métodos vêm sendo utilizados para modelagem de compostos com íons lantanídeos, mostrando-se importantes na investigação de propriedades espectroscópicas e magnéticas (FREIRE, ROCHA e SIMAS, 2004; BÜNZLI, 2015; ANDRADE et al., 1994; ROCHA et al., 2004; OLIVEIRA, 2008; ROMA, 2009; SANTOS, 2017; CARVALHO, 2016; DE SOUZA et al., 2016; LIMA, 2003; SOUZA et al., 2010; PEREIRA, 2014).

Estudos computacionais preliminares da fluxionalidade estrutural para o complexo $[\text{Eu}(\text{BTFA})_3(\text{BIPI})]$ foram realizados em nosso grupo de pesquisa buscando explicar o comportamento fluxional desse complexo em solução, visto que, como citado anteriormente, as medidas de RMN, em temperatura ambiente, sugerem que os ligantes btfa são equivalentes e o alargamento dos sinais em $-70\text{ }^\circ\text{C}$ sugere um limite inferior para a temperatura de coalescência e, portanto, que a barreira de energia envolvida no mecanismo de interconversão estrutural é pequena. Assim, foi sugerido um mecanismo de interconversão por uma via dissociativa, mas foi encontrada uma barreira alta para tal processo, que não explica as observações experimentais. Contudo, o mecanismo associado à

pseudorrotação dos ligantes, envolvendo os ligantes BTFA e BIPI, mostra barreiras de energia muito mais baixas, de acordo com o que sugerem as medidas experimentais. Os resultados mostraram ainda um aumento na barreira de ativação ao longo da série lantanídica, devido à diminuição do raio iônico e, consequentemente, o aumento dos efeitos estéricos entre os ligantes. Adicionalmente, foram realizados cálculos utilizando o método de funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT) para a determinação de estados singleto e tripleto dos ligantes que mostraram a dependência do estado doador de energia do ligante com diferentes estruturas do complexo, o que pode afetar as taxas de transferência de energia e, portanto, o processo de luminescência. Estes resultados sugerem que a determinação dos mecanismos fluxionais em complexos com íons lantanídeos pode auxiliar no entendimento da supressão da sua luminescência, bem como, pode explicar o menor rendimento quântico quando comparado com o estado sólido, fato bastante observado na literatura (BÜNZLI, 2015). Uma das conclusões dessa investigação computacional é que a flexibilidade orientacional dos ligantes btfa facilitam a fluxionalidade estrutural e a pequena barreira energética observada é calculada para esse processo.

Nesse contexto, foram investigados complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, em que o ligante EDTA é o ácido etilenodiamino tetraacético, um ligante hexadentado que, portanto, confere maior rigidez estrutural comparada aos complexos com β -dicetonatos. Além dessa propriedade estrutural, o ligante EDTA é facilmente disponível e amplamente utilizado como agente quelante de todos os cátions metálicos. Esses complexos, $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, apresentam, por exemplo, aplicabilidade na separação de íons lantanídeos e actinídeos, em materiais luminescentes e em agentes de contraste para diagnóstico por métodos de ressonância magnética por imagem (BABAILOV, CHUIKOV e KRUPPA, 2016; TSE et al., 1984; GRAEPPI et al., 1995; BINENAMS, 2015).

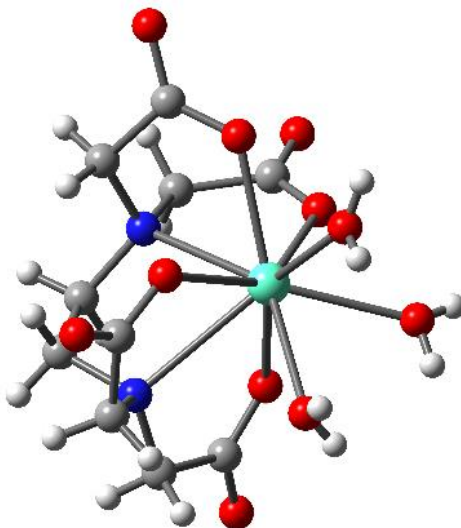
Os complexos do tipo $[\text{M}(\text{EDTA})]^{n-}$, em que M é um cátion metálico, têm número de coordenação seis e estrutura octaédrica distorcida (BA et al., 2006). Porém, para compostos de íons lantanídeos, não existe consenso na literatura quanto ao número de sítios de coordenação utilizados por esse ligante (Gennaro, Mirti e Casalino, 1983), visto que os compostos com íons terras raras, em geral, têm números de coordenação maior que seis, comumente 8 e 9, com moléculas

de solvente (geralmente, H_2O) ou ligantes auxiliares neutros completando a esfera de coordenação (HOARD, LEE e LIND, 1965; LIND, LEE e HOARD, 1965; CHEN, GAO e ZHOU, 2012; MONDRY e JANICKI, 2006). Com relação ao tipo de mecanismo de racemização existente em compostos $[\text{M}(\text{EDTA})]^{n-}$, alguns autores afirmam que o mecanismo existente envolva torção intramolecular, enquanto outros sugerem o mecanismo dissociativo. De fato, o mecanismo de torção pode ser adequado para explicar a rápida conversão do estereoisômero Δ em Λ , porém a inversão da geometria dos átomos de nitrogênio deve ser explicada com a quebra de ligação do íon metálico com o nitrogênio (GENNARO, MIRTI e CASALINO, 1983).

No caso do mecanismo da fluxionalidade para compostos contendo íons lantanídeos $[\text{Ln}(\text{EDTA})\text{L}_n]^-$, as diferenças estruturais comparadas aos complexos octaédricos distorcidos $[\text{M}(\text{EDTA})]^{n-}$ devem ser levadas em consideração, o que confere uma maior riqueza estrutural dos complexos lantanídicos, bem como o fato dos complexos com terras raras serem muito mais lábeis que os complexos com metais de transição.

De fato, a estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ foi determinada (Mondry e Janicki, 2006) com o contraíon guanidínio $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$, e está ilustrada na Figura 1. Um aspecto interessante é que o espectro de absorção da solução Eu^{3+} -EDTA apresenta duas bandas em 579,6 e 580,0 nm referentes à transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$, indicando a presença de dois ambientes químicos distintos para o íon Eu^{3+} , enquanto o espectro do monocristal apresenta apenas uma banda em 579,6 nm. Isto indica que o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ em água apresenta pelo menos duas estruturas diferentes, mas apenas uma é cristalizada. Outro aspecto relevante é que as intensidades relativas das bandas $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ variam com a temperatura, indicando um possível equilíbrio entre as estruturas responsáveis por essas duas bandas. Entretanto, não foram apresentadas propostas destas estruturas em solução.

Figura 1: Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, (MONDRY e JANICKI, 2006). O íon Eu^{3+} está representado pela esfera azul clara, os átomos de oxigênio pelas vermelhas, os átomos de carbono pelas cinzas, os átomos de nitrogênio pelas azuis, e os de hidrogênio pelas brancas.



Uma investigação por RMN de ^1H dos complexos de EDTA com Sc^{3+} , Y^{3+} e La^{3+} (Gennaro, Mirti e Casalino, 1983; BA et., 2006) indica que os complexos se tornam fluxionais em temperaturas bem mais elevadas que a ambiente. Logo, as estruturas observadas no espectro de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ em água não são explicadas pela fluxionalidade do ligante EDTA e devem, portanto, ter uma origem diferente.

Outro aspecto relevante é a observação recente da relaxação muito lenta da magnetização em complexos Gd^{3+} -EDTA, provavelmente devido ao fraco acoplamento spin-fônon (HOLMBERG et al., 2015). Entretanto, a origem deste fraco acoplamento não foi explicada e as duas estruturas observadas em solução Eu^{3+} -EDTA podem auxiliar nesta explicação.

Motivados por tal relevância e pela escassez de dados que expliquem tais mecanismos, o objetivo deste trabalho consistiu no estudo computacional dos mecanismos fluxionais em complexos com íons lantanídeos, verificando quais fatores que os influenciam.

No capítulo 2 estão descritos os principais objetivos dessa dissertação. No capítulo 3 estão descritas as propriedades estruturais de complexos de íons lantanídeos com o ligante EDTA, e a fluxionalidade estrutural envolvendo compostos de coordenação. Nesse capítulo também estão brevemente descritos

os métodos de estrutura eletrônica utilizados para a obtenção das propriedades estruturais e energéticas de compostos com íons lantanídeos. No capítulo 4 estão descritos os procedimentos computacionais que foram adotados para a realização desse trabalho. No capítulo 5 são discutidos os resultados obtidos, enfatizando os aspectos que possam auxiliar no entendimento de mecanismos de fluxionalidade associados a compostos contendo o ligante EDTA. No capítulo 6 estão apresentadas as principais conclusões e as perspectivas do trabalho.

2 OBJETIVOS

Nesta seção estão descritos os objetivos geral e específicos desse trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar o estudo computacional dos mecanismos fluxionais em complexos com íons lantanídeos e EDTA e os fatores que os influenciam.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Desenvolver a modelagem computacional das estruturas moleculares e eletrônicas dos complexos de íons lantanídeos com o ligante EDTA.
- ✓ Analisar os processos fluxionais com ferramentas de varredura estrutural (scan), determinação dos estados de transição (*transition state* – TS), barreiras de ativação e das coordenadas de reação intrínsecas (IRC, do inglês *intrinsic reaction coordinate*) associadas aos estados de transição dos mecanismos de interconversão estrutural.
- ✓ Investigar os fatores que afetam a barreira para o processo de interconversão estrutural.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CARACTERÍSTICAS DOS ÍONS LANTANÍDEOS

Os lantanídeos (Ln), juntos aos elementos ítrio Y ($Z = 39$) e escândio Sc ($Z = 21$) formam o conjunto das terras raras. O termo “raras” é utilizado por razões históricas, visto que esses elementos são mais abundantes que, por exemplo, muitos metais de transição (GREENWOOD e EARNSHAW, 1997, p. 1227). Os lantanídeos também são conhecidos como os elementos de transição interna e estão distribuídos no sexto período da tabela periódica, formando uma série de 15 elementos químicos, iniciada com o lantânio La ($Z = 57$) terminada com o lutécio Lu ($Z = 71$).

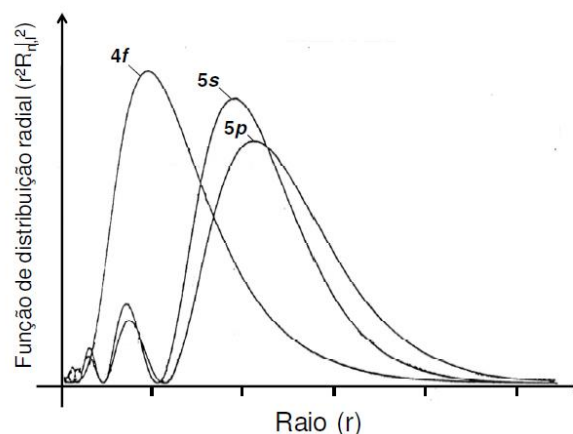
Os íons lantanídeos podem apresentar estado de oxidação que variam de +2 a +4, em que o estado +3 é o mais comum (COTTON, 2006, p. 12). Os íons Ln^{3+} apresentam configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$ com $n = 0, 1, \dots, \text{e } 14$, sendo o número de elétrons da subcamada 4f. Vale ressaltar que a formação do estado de oxidação +3 não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de outros fatores como a energia de ionização, de ligação e reticular (MARTINS e ISOLANI, 2005).

Há uma variação sistemática dos raios atômicos e iônicos na série lantanídica, em que o raio diminui da esquerda para a direita, visto que há um aumento da carga nuclear (o número atômico aumenta) e, adicionando-se elétrons aos orbitais 4f, que possuem uma menor capacidade de blindagem quando comparados aos elétrons dos demais orbitais, ocorre um aumento da carga nuclear efetiva, diminuindo o raio.

Os elétrons dos orbitais 4f de um íon lantanídeo trivalente praticamente não participam da ligação metal-ligante, pois são blindados pelos elétrons das camadas preenchidas 5s e 5p, que são radialmente mais externas, como mostra o gráfico da função de distribuição radial em função da distância ao núcleo na Figura 2. Assim, a natureza das ligações em complexos com tais íons é predominantemente iônica, devido ao fraco envolvimento dos orbitais 4f com os orbitais dos ligantes e aos orbitais externos 5s e 5p estarem preenchidos. Deste modo, os efeitos do campo ligante são muito pequenos e, portanto, suas

propriedades espectroscópicas e magnéticas não sofrem muita influência dos ligantes coordenados (WYBOURNE, 1965, p. 37).

Figura 2: Função de distribuição radial com os orbitais 4f, 5s e 5p, envolvendo o íon Nd^{3+} .



Fonte: (BÜNZLI e CHOPPIN, 1989).

Em geral, os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) formam complexos com números de coordenação (NC) que podem variar de 6 até 12, mas os números de coordenação mais comuns são 8 e 9. Por exemplo, os aquacomplexos $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ geralmente tem NC igual a 9 para os íons La^{3+} ao Eu^{3+} e NC igual a 8 para os demais, sendo essa diferença relacionada ao tamanho iônico, maiores para os primeiros íons e menores para os segundos. Devido à natureza predominantemente iônica da ligação Ln^{3+} -ligantes, o NC e a estrutura dos complexos lantanídicos dependem da natureza do ligante, especialmente, da dureza, carga, quelação e tamanho.

De fato, mecanismos de fluxionalidade estrutural têm sido atribuídos a diversos compostos de íons lantanídeos em solução. Assim, na seção a seguir, serão brevemente discutidos mecanismos de fluxionalidade estrutural relatados na literatura para compostos de coordenação e, na seção seguinte, a estrutura de compostos de íons lantanídeos com EDTA e os mecanismos sugeridos na literatura associados à interconversão estrutural.

3.2. FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL

No caso de complexos e compostos organometálicos, o termo fluxional é definido pela IUPAC como as mudanças estruturais pelas trocas das posições dos ligantes, não necessariamente degeneradas.

A maioria dos rearranjos intramoleculares ocorrem devido a possibilidade de rotação em torno de uma ligação, tal como uma ligação σ C-C em moléculas não rígidas, cujas barreiras energéticas de interconversão estrutural são bastante pequenas (DUPONT, 2005, p. 107). Esse comportamento não ocorre apenas em compostos com ligações σ , mas também em compostos contendo ligações π (DUPONT, 2005, p. 107). As moléculas rígidas, por terem uma configuração preferencial, na qual seus átomos executam vibrações em torno de uma posição de equilíbrio (Dupont, 2005, p. 107), possuem barreiras mais elevadas e, em geral, apresentam mecanismos de interconversão estrutural dissociativos, ou seja, associados à quebra de ligação química.

Uma das técnicas mais empregadas para estudo desses comportamentos dinâmicos intramolecular é a técnica de ressonância magnética nuclear (DUPONT, 2005, p. 107). A literatura também aponta o uso de outras técnicas, tais como a espectroscopia de infravermelho, cuja escala temporal associada à tal medição permite, por exemplo, monitorar o rearranjo fluxional envolvendo a troca de ligantes axiais e equatoriais, fornecendo, assim, evidências para a determinação dos estados de transição e mecanismos de reação (CAHOON et., 2008).

Na técnica de RMN, os processos com barreiras energéticas entre 20 e 100 kJ/mol são facilmente detectados em várias temperaturas (DUPONT, 2005, p. 112). Em particular, esta técnica possui ampla aplicação no estudo da labilidade em ligações coordenadas em complexos metálicos (GENNARO, MIRTI e CASALINO, 1983). Exemplo de composto que apresenta fluxionalidade detectada por RMN é o complexo $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ em solução, no qual seus ligantes axiais e equatoriais trocam rapidamente de posição. O espectro de RMN de ^{13}C obtido para este complexo em solução apresenta apenas um único sinal em todas as temperaturas analisadas, indicando que os núcleos de ^{13}C se deslocam rapidamente entre as posições axiais e equatoriais (COTTON et al., 1958, p. 2;

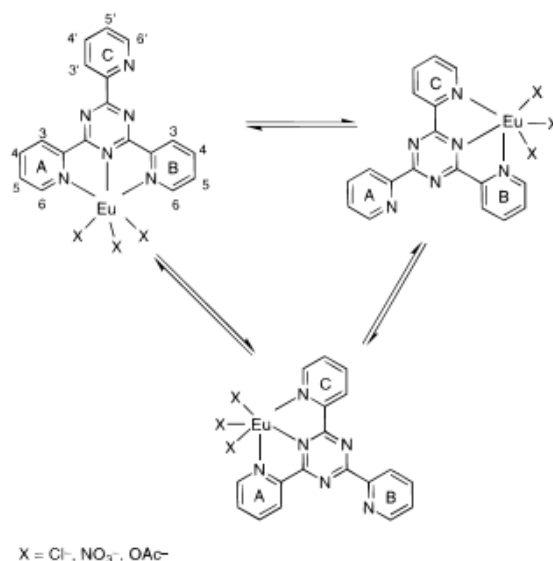
BRAMLEY, NYHOLM e FIGGIS, 1962, p. 1). Goodman e colaboradores (2010), através de estudos experimentais e computacionais, também observaram um comportamento de fluxionalidade em complexos do tipo $[M(X)(Ph_3P)_3]$, em que $M = Rh, Ir$ e $X = CF_3, CH_3, H, Ph, Cl$, mostrando que o rearranjo intramolecular pode ocorrer via dois mecanismos distintos: um via a distorção para um estado de transição quase-trigonal, quando “X” é um ligante de forte influência trans, por exemplo, $X = H, Me, Ph, CF_3$, e um outro caminho envolvendo uma estrutura tetraédrica distorcida como intermediário, quando “X” é um ligante fraco, tal como Cl^- .

A fluxionalidade pode causar a coalescência das absorções, observadas por técnicas de caracterização como RMN e infravermelho, em um único pico (CAHOON et., 2008), o que pode sugerir que o processo de interconversão estrutural sob investigação possui uma baixa barreira energética e ocorra com velocidade comparável à escala temporal da técnica – da ordem de milissegundos e picossegundos, respectivamente para RMN e IV (SHELIN e MAHNKE, 1975; CAHOON et., 2008).

Alguns exemplos de fluxionalidade e proposição de mecanismos de interconversão estrutural em complexos com íons lantanídeos também estão relatados na literatura. Por exemplo, Bowden, Horton e Platt (2011) sintetizaram e caracterizaram complexos com íons lantanídeos, do La ao Lu, excluindo o Pm, e ligantes nitrato (NO_3^-) e óxido de tri-isobutilfosfina (Bu_3PO) em solução de CD_2Cl_2 , por espectroscopia de RMN (1H , ^{13}C , ^{15}N e ^{31}P) com temperatura variável. Os compostos formados com os íons lantanídeos do início da série são consistentes com a presença de uma única espécie em solução, enquanto que os complexos com os lantanídeos do final da série mostram mais de uma espécie, além de dois ambientes químicos distintos para o átomo de fósforo observáveis em baixas temperaturas.

Também foi investigado o mecanismo de fluxionalidade estrutural para o complexo $[EuCl_3(TPTZ)(MeOH)_2]$, em que $TPTZ = 2,4,6$ -tris-2-piridil-1,3,5-triazine e $MeOH$, utilizando espectro bidimensional de ESXY RMN de 1H em solução (WIETZKE et al., 1999). Os autores sugerem um mecanismo dissociativo, conforme ilustração na Figura 3

Figura 3: Mecanismo proposto para a fluxionalidade estrutural no complexo $[\text{EuCl}_3(\text{TPTZ})(\text{MeOH})_2]$, no qual se considera que há um movimento do íon lantanídeo em torno dos três sítios de coordenação.



Fonte: Dados da pesquisa.

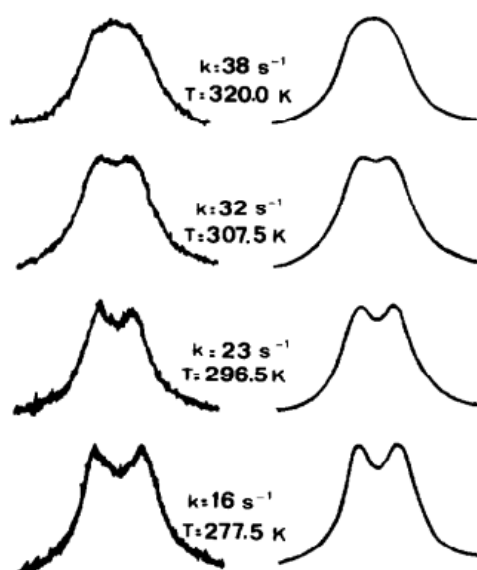
Em nosso grupo de pesquisa, a fluxionalidade estrutural é estudada para compostos contendo íons lantanídeos utilizando métodos computacionais e, possui colaboração com o grupo experimental dos Profs. Ivani Malvestiti e Fernando Halwass, do dQF-UFPE, que utilizam técnicas de RMN. Dados de RMN de ^1H para os complexos $[\text{Ln}(\text{btfa})_3\text{bipy}]$ e $[\text{Ln}(\text{btfa})_3\text{phen}]$ sugerem uma estrutura fluxional, com temperatura de coalescência muito pequena e dependente do íon lantanídeo. Utilizando métodos de química quântica computacional, inicialmente foi proposto um mecanismo dissociativo com barreira de ativação elevada, cerca de 70 kJ/mol, sugerindo uma taxa muito lenta de interconversão, que é inconsistente com os dados experimentais. Buscando explicar a estrutura do complexo em solução, foi proposto um mecanismo de interconversão estrutural por pseudorrotação dos ligantes em torno do íon metálico que não envolve dissociação-associação de ligantes. Os resultados obtidos mostram que o mecanismo de pseudorrotação dos ligantes apresenta barreira de ativação pequena e, portanto, consistente com os resultados de RMN (SILVA et al., 2017).

Com relação à compostos de coordenação contendo o ligante EDTA, que é o foco desse trabalho, Gennaro, Mirti e Casalino (1983) sugeriram o comportamento fluxional para os compostos formados com este ligante coordenado a vários íons metálicos, baseados em dados de RMN em solução

(Figura 4, para In-EDTA). Os autores observaram dois singletos em temperaturas próximas a 277,5 K, e, à medida que a temperatura aumenta, os dois sinais vão se alargando até que coalescem, sugerindo comportamento fluxional para estes compostos, cujo mecanismo proposto envolve torção e/ou mecanismo dissociativo.

De fato, o mecanismo de torção pode ser adequado para explicar a rápida conversão entre as estruturas, porém a inversão da geometria dos átomos de nitrogênio deve ser explicada com a quebra de ligação do íon metálico com o nitrogênio (GENNARO, MIRTI e CASALINO, 1983).

Figura 4: Espectros de RMN registrados em diferentes temperaturas nas soluções do composto In-EDTA (à esquerda). À direita, estão os espectros obtidos por ajuste computacional.



Fonte: (Gennaro, Mirti e Casalino, 1983).

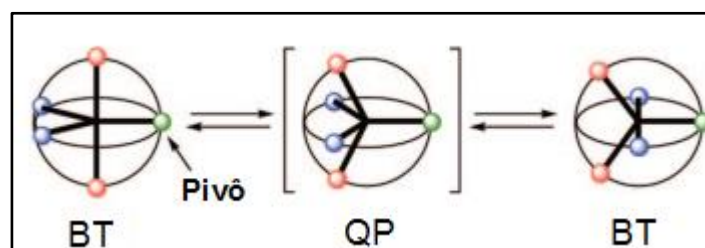
Vários tipos de mecanismos já foram registrados na literatura referentes ao rearranjo intramolecular existente em complexos com números de coordenação 5 e 6. Os mais discutidos referem-se ao mecanismo de pseudorotação de Berry, mecanismo de rotação torniquete (*turnstile*), o mecanismo de Bailar, mecanismo de Ray-Dutt e o mecanismo de Sievers e Springer, que serão brevemente discutidos a seguir.

3.2.1 Mecanismo de pseudorrotação de Berry e de rotação torniquete

O mecanismo de pseudorrotação de Berry (Figura 5) é comum em espécies pentacoordenadas. Por exemplo, a molécula de PF_5 , que possui estrutura com geometria bipirâmide trigonal (BT), possui mecanismo de fluxionalidade cujo intermediário possui geometria piramidal quadrática (QP). O rearranjo envolve a labilidade de ligantes na posição axial, que se encontram em um ângulo de 180° e, posteriormente, passam a adotar um ângulo de 150° . Simultaneamente, os ligantes que se encontram na posição equatorial, encontrados em um ângulo de 120° tendem a aumentar esse ângulo para 150° . Em seguida, os ligantes axiais continuam a diminuir o seu ângulo para 120° , enquanto os ligantes equatoriais continuam a aumentar para 180° , ocorrendo assim a troca de posição dos mesmos (MONTGOMERY, 2001).

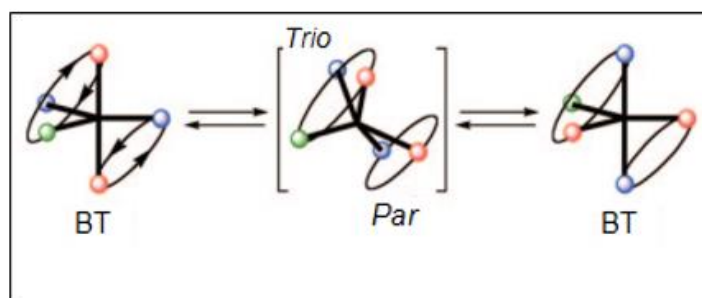
O mecanismo de rotação torniquete (*turnstile rotation*) (Figura 6) é semelhante ao mecanismo proposto por Berry e envolve a troca da posição de ligantes que se encontram em posição equatorial para axial e vice-versa. Entretanto, esse rearranjo intramolecular, em contraste com o que foi proposto por Berry, ocorre por uma rotação interna, no qual um ligante axial junto a um equatorial, formando um par, rotacionam em oposição ao outros três ligantes (IUPAC, 1996, p. 2215). Outra diferença entre esses mecanismos está associada ao número de ligantes que participam do rearranjo, isto é, no rearranjo de Berry quatro dos substituintes participam desse processo intramolecular, permanecendo um fixo (o pivô), enquanto que na rotação de torniquete há a participação de todos os ligantes.

Figura 5: Mecanismo de pseudorrotação de Berry.



Fonte: (Adaptada de Matsukawa, 2008).

Figura 6: Mecanismo de rotação torniquete ou *turnstile*.



Fonte: (Adaptada de Matsukawa, 2008).

3.2.2 Mecanismo de Bailar

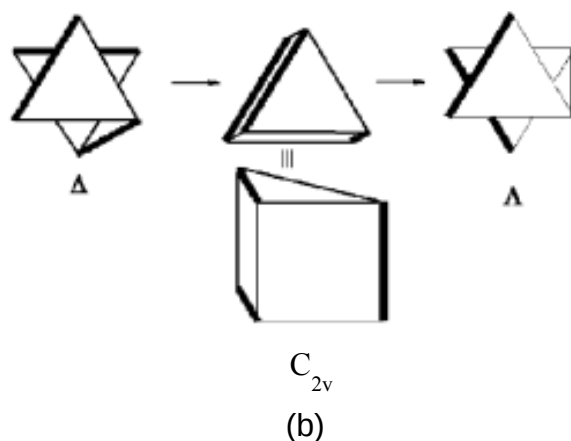
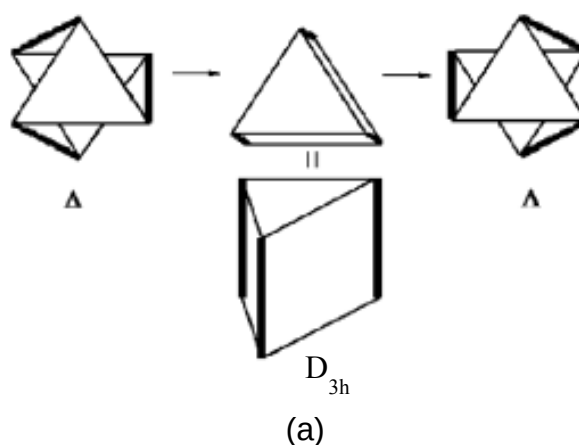
O mecanismo de Bailar propõe que uma espécie do tipo $[M(L-L)_3]$ sofra racemização sem qualquer ruptura de ligações entre o metal e o ligante ($L-L$ = ligante quelante bidentado). Neste, as faces triangulares opostas do octaedro, que são normais ao eixo C_3 da molécula, torcem cerca de 60° para formar um estado de transição prismático trigonal (Figura 7a) (BAILAR, 2016).

3.2.3 Mecanismo de Ray-Dutt

O mecanismo de Ray-Dutt (Figura 7b) é semelhante ao mecanismo de Bailar, porém, este propõe que a torção seja em torno do eixo pseudo- C_3 . Além disso, suas barreiras de ativação determinadas tanto experimentalmente (KERSTING et al., 1996) quanto por meio de modelagem computacional (DAVIS et al., 2006; RZEPA e CASS, 2007) são maiores quando comparadas com o processo de isomerização proposto por Bailar. Outro fator que distingue tais mecanismos está associado à temperatura no qual o processo de racemização ocorre: em baixas temperaturas o mecanismo de torção de Bailar é mais favorecido e em temperaturas mais altas, a isomerização através de um mecanismo de Ray-Dutt é mais favorável (EATON et al., 1973). Além disso, o tamanho da “mordida normalizada”, b , que é obtida a partir da distância entre os

dois átomos ligados dentro do mesmo anel do quelante (dA-A) dividido pela distância da ligação entre o metal e o átomo doador (dM-A) também influencia na preferência dos mecanismos (Rzepa e Cass, 2007) um valor de b pequeno vai favorecer um mecanismo de Bailar (GROMOVA et al., 2000; MONTGOMERY e SHORROCK, 2002 e KEPERT, 1977).

Figura 7: Mecanismo de Bailar (a) e Mecanismo de Ray-Dutt (b).



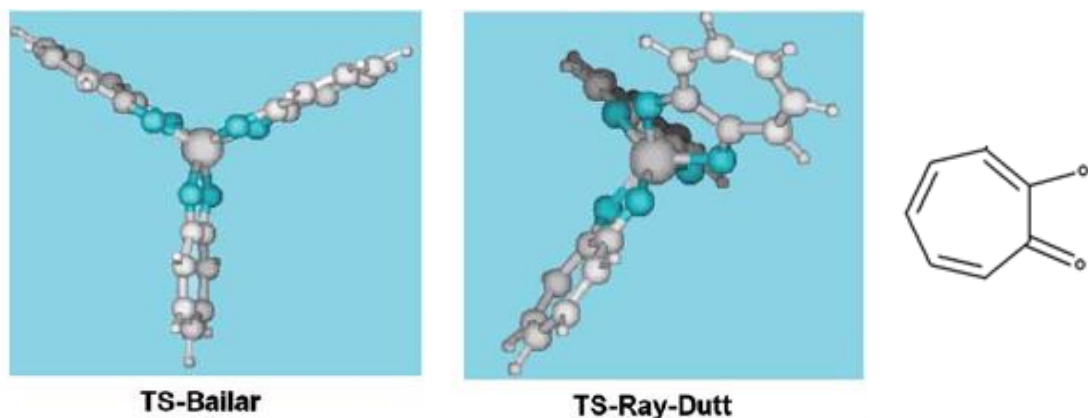
Fonte: (Adaptade de Amati e Leij, 2002).

Kepert (1977) racionalizou a preferência entre os mecanismos de Bailar e Ray-Dutt para interconversão estrutural com base em um modelo eletrostático e de muitas estruturas cristalográficas de complexos tris-quelatos, sugerindo que processos mais rápidos ocorrem via mecanismo de Bailar e processos mais lentos via mecanismo de Ray-Dutt, quando a “mordida” normalizada b é menor que 1,3. Rodger e Johnson (1988), cerca de 10 anos depois, investigaram esses

dois mecanismos e a preferência entre eles também foi associada à mordida normalizada, mostrando que o mecanismo de Bailar deve ser favorecido para valores pequenos dessa medida (RODGER e JOHNSON, 1988). De fato, essa correspondência é encontrada em vários exemplos experimentais (AMATI e LELJ, 2008). Contudo, alguns autores sugerem que em complexos com metais de transição, o papel do íon metálico pode ser relevante, tais como em casos em que a contribuição eletrônica pode ter influência no processo, devido à desestabilização do campo ligante. Além disso, o tamanho do íon metálico em questão também deve ser levado em consideração com relação à generalização sobre determinados ligantes, visto que tornam a distância metal-ligante maior ou menor, alterando o valor de b : íons com maiores raios produzem valores de b menores (DAVIS et al., 2006).

Um exemplo de complexo que pode apresentar os dois mecanismos, a depender da temperatura, são os complexos tris-quelato de alumínio com o ligante tropolonato (Figura 8) (AMATI e LELJ, 2008). Experimentalmente foram sugeridos processos de interconversão conformacional que, em temperaturas baixas (baixa ativação), favorece a inversão da quiralidade $\Delta - \Lambda$ sem isomerização *cis-trans* associado ao mecanismo de Bailar para o composto com isomeria *trans*. Já o processo ativado em altas temperaturas (alta ativação), ocorre com isomerização *cis-trans*. No entanto, cálculos *ab initio* mostraram que os complexos sofrem isomerização por meio de processos de torção. Foi mostrado que o mecanismo de Bailar é um processo rápido, seguido pelo mecanismo de Ray-Dutt. Além disso, foram excluídos processos competitivos que envolvam dissociação-associação de ligantes. Estes achados auxiliaram na interpretação dos dados experimentais, confirmando que o mecanismo de Bailar deve ocorrer em baixas temperaturas e sugerindo que o processo de isomerização *cis-trans*, esteja associado ao mecanismo de Ray-Dutt. Também os valores das constantes cinéticas encontrados estão de acordo com o modelo de Kepert.

Figura 8: Estados de transição para o mecanismo (a) de Bailar e (b) de Ray-Dutt para complexos tris-quelato de alumínio com o(c) ligante tropolonato.



Fonte: (AMATI e LELJ, 2008).

Exemplos de complexos em que ocorrem a isomerização via dissociação-associação de ligantes são observados para os complexos $[M(\beta\text{-dik})_3]$ com alumínio e cobalto contendo ligantes β -dicetonatos (por exemplo, acac ou acetilacetato). O complexo $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ possui um valor grande ($\sim 1,50 > 2^{1/2}$) da razão entre a distância entre os átomos ligantes no ligante quelato e a distância metal-ligante, que, de acordo com o modelo de Rodger e Johnson (1988), deve seguir o mecanismo de Ray-Dutt. Contudo, cálculos utilizando métodos semiempíricos (Montgomery e Shorrock, 2002) sugerem que o mecanismo de Bailar é um pouco mais favorecido que o mecanismo de Ray-Dutt, com barreiras energéticas de 83,2 e 87,1 kcal/mol, respectivamente. Essa inconsistência à regra foi explicada pelos autores como sendo devido ao fato de que no caso de complexos com ligantes β -dicetonatos, o processo de isomerização ocorre via mecanismo dissociativo, no qual há formação de um intermediário pentacoordenado. Os autores ainda comentam que o valor sugerido de $2^{1/2}$ por Rodger e Johnson (1988) como limite para a previsão do mecanismo de torção (maior que este valor, o mecanismo preferido seria o de Ray-Dutt) deveria ser reconsiderado, atribuindo essa falha no modelo empírico ao fato de que o mesmo não leva em consideração fatores eletrônicos, que podem ter contribuição importante na determinação do mecanismo, sugerido também pelas modificações observadas nas distâncias entre os átomos nas estruturas de mínimo e dos estados de transição para os dois mecanismos considerados.

Contudo, dois aspectos deveriam ser levados em consideração em tais análises: o primeiro está relacionado com o fato de que métodos semiempíricos podem produzir boas previsões de estruturas de mínimos e estados de transição, mas as energias de ativação obtidas produzem comportamentos que podem ser até opostos aos observados experimentalmente ou obtidos por métodos *ab initio*, visto que os efeitos de correlação eletrônica são mais importantes nas estruturas de estado de transição do que nas estruturas de mínimo, e, como ela é introduzida nesses métodos apenas de maneira implícita via parametrização, não há uma distinção de tal contribuição entre os dois tipos de estrutura (CRAMER, 2004, p. 149 e 286); o segundo aspecto está relacionado com o fato de que o critério de Rodger e Johnson (1988) não se aplica aos mecanismos dissociativos.

Registros na literatura tem associado ligantes β -dicetonatos aos mecanismos dissociativos (Fay e Piper, 1964; Gordon e Holm, 1970; Hutchison, Gordon e Holm, 1971), enquanto que ligantes mais rígidos tendem a favorecer mecanismos de torção (EATON, et al., 1972).

3.2.4 O Mecanismo de Sievers-Springer

Este mecanismo, apresentado na Figura 9, é semelhante ao de Ray-Dutt e ocorre de forma que, durante a torção, um anel formado por átomo do ligante e o íon metálico é mantido fixo enquanto os outros dois anéis movem-se em direções opostas sobre o eixo perpendicular para os seus respectivos planos passando pelo íon metálico. A diferença entre os dois mecanismos está no modo como os dois anéis se movem, isto é, diferentemente do mecanismo de Ray-Dutt, no mecanismo proposto por Sievers e Springer os anéis não rodam um após o outro em seus próprios planos, mas simultaneamente.

Outra semelhança entre estes rearranjos refere-se ao fato dos ângulos internos do anel do quelante permanecerem constantes durante a torção e, conseqüentemente, os ângulos entre o íon metálico e os átomos doadores do ligante (D-M-D) nos diferentes anéis serem comprimidos para 90° na estrutura do estado de transição (SIEVERS e SPRINGE, 1967, p.2). Contudo, no caso de um maior impedimento estérico entre anéis do quelante, os ângulos de ligação

D-M-D do anel podem ter valores ainda menores do que 81° (JOSHI e PATHAK, 1977).

Figura 9: Mecanismo de Sievers e Springer.



Fonte: (Adaptada de Sievers e Springer, 1967).

Apesar desses mecanismos de fluxionalidade estrutural terem sido apresentados para compostos penta e hexacoordenados, estes podem ser utilizados como modelos para os mecanismos em complexos com íons lantanídeos que têm números de coordenação 8 e 9, e estruturas distintas da bipirâmide trigonal ou octaédrica.

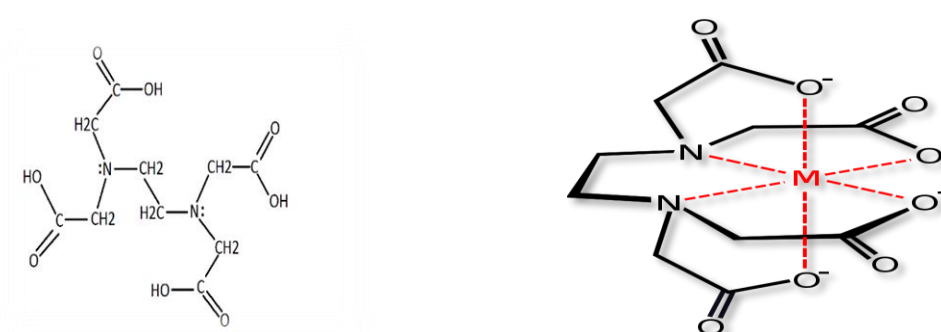
3.3 ESTRUTURA MOLECULAR DE COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS E O LIGANTE EDTA E MECANISMOS DE FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL

O EDTA é um ligante hexadentado e tetraaniônico amplamente utilizado como agente quelante na sua forma desprotonada, e, quando coordenados à íons lantanídeos, são muito utilizados na separação de íons lantanídeos e actinídeos (BABAILOV, CHUIKOV e KRUPPA, 2016; TSE et al., 1984), como agentes de contraste (GRAEPPI et al., 1995) e em materiais luminescentes (BINENAMS, 2015). Além disso, complexos de EDTA com Eu^{3+} e Pr^{3+} podem ser considerados como sensores termométricos baseados em RMN e sondas paramagnéticas para medição da temperatura em solução *in situ* (BABAILOV, CHUIKOV e KRUPPA, 2016; BABAILOV, 2008).

Quando se trata de íons de metais de transição, a forma de coordenação mais discutida na literatura para o EDTA envolve a formação de uma estrutura hexacoordenada octaédrica distorcida a partir da coordenação com quatro átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio doadores (BA et al.,

2006). Uma estrutura formada a partir da coordenação com 3 átomos de oxigênio e dois de nitrogênio doadores, formando uma estrutura pentacoordenada também é relatada (BA et al., 2006, p. 1). A Figura 10a ilustra a estrutura do ligante EDTA e a Figura 10b ilustra esquematicamente a estrutura octaédrica idealizada (não distorcida) do complexo hexacoordenado com EDTA.

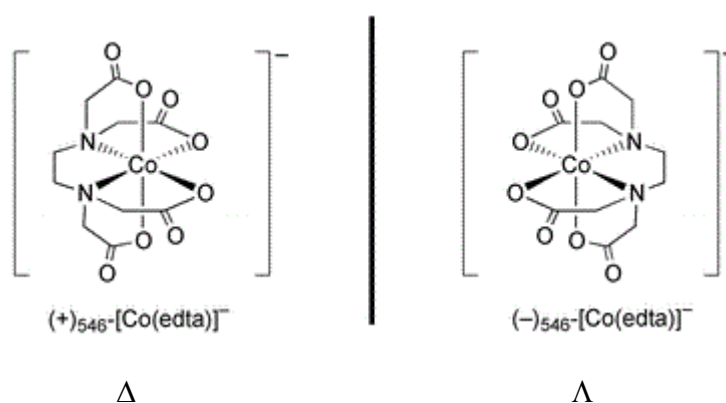
Figura 10: (a) Estrutura do ligante EDTA e (b) do complexo hexacoordenado $[M(EDTA)]^{n-}$ na forma octaédrica idealizada (não distorcida).



Fonte: https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Coordination.

Os complexos hexacoordenados $[M(EDTA)]^{n-}$ de íons de metais de transição e EDTA são quirais e, portanto, apresentam os enantiômeros Δ e Λ , conforme ilustrados na Figura 11 para o complexo $[Co(EDTA)]^-$.

Figura 11: Estruturas dos enantiômeros Δ e Λ do complexo $[Co(EDTA)]^-$.

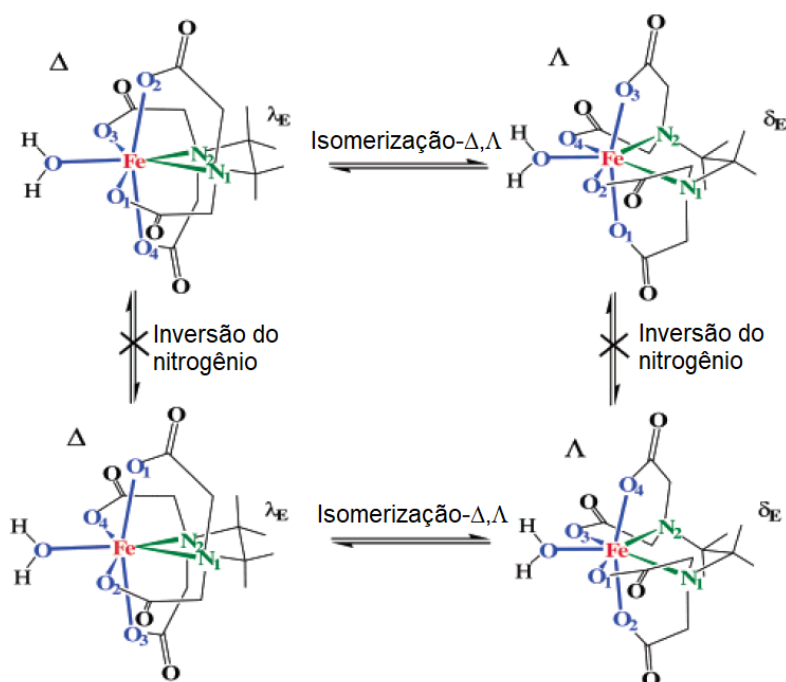


Fonte: (SATO et al., 2001).

Logo, os complexos $[M(EDTA)]^{n-}$ podem sofrer racemização $\Delta \rightleftharpoons \Lambda$ via os mecanismos de Bailar, Ray-Dutt ou Sievers-Springer para a reorientação dos ligantes em complexos hexacoordenados.

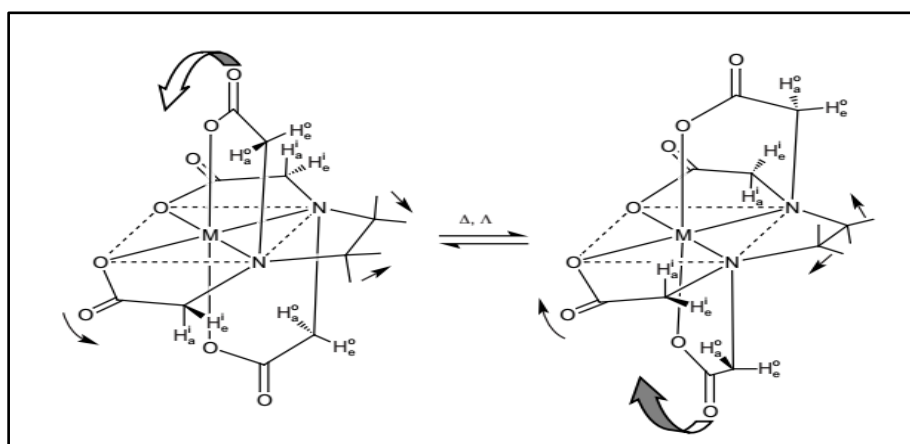
De fato, essas estruturas idealizadas e a interconversão entre os enantiômeros (Δ e Λ) foram consideradas para os complexos de terras raras (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+}) com o EDTA para explicar os seus espectros de RMN em solução (GENNARO, MIRTI e CASALINO, 1983; BA et al., 2006). Entretanto, as estruturas idealizadas na Figura 12 devem fornecer o mesmo espectro de RMN, pois são enantiômeros, caracterizados principalmente pela presença de oito prótons metilênicos em quatro grupos acetato. Estes prótons podem experimentar diferentes ambientes magnéticos, devido aos seus diferentes arranjos espaciais no complexo (diferentes ambientes químicos). Por exemplo, os grupos acetatos podem ser diferenciados como “no plano” e “fora do plano”, dependendo de sua posição em relação ao plano formado pelo íon metálico e os dois átomos de nitrogênio. No caso do EDTA, os dois prótons do acetato “no plano” são equivalentes, assim como os dois prótons do acetato “fora” do plano. Além disso, cada próton metilênico em um grupo acetato pode ocupar uma posição axial ou equatorial em relação ao plano $\text{C}(=\text{O})\text{--C--N}$, podendo estar paralelo (axial) ou não (equatorial) ao eixo simétrico que passa no centro do anel de cinco membros formado pelos átomos $\text{M--N--C}(\text{H}_2)\text{--C}(=\text{O})\text{--O}$. Estes prótons são representados na Figura 13 como: prótons no plano (“*in the plane*”, i) H_a^i e H_e^i , e prótons fora do plano (“*out of the plane*”, o) H_e^o e H_a^o , em que os subscritos “a” e “e” indicam as posições axial e equatorial, respectivamente (GENNARO, MIRTI e CASALINO, 1983, p. 3). Na ausência de interconversão intramolecular, uma ou outra configuração deve apresentar esses prótons nos espectros de RMN como sendo não equivalentes, dentro desses grupos.

Figura 12: Processos de interconversão do complexo $[\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ em solução.



Fonte: (MAIGUT et al., 2007).

Figura 13: Estruturas dos enantiômeros Δ e Λ de complexos hexacoordenados com o ligante EDTA, dos hidrogênios nos grupos acetatos e suas designações, e da proposta de mecanismo de interconversão intramolecular.



Fonte: (BA et al., 2006).

Além da interconversão entre os enantiômeros Δ e Λ , foi considerada a descoordenação do nitrogênio seguida da inversão da sua geometria piramidal, sendo proposto que a interconversão $\Delta \rightleftharpoons \Lambda$ é muito rápida e não observável na escala da RMN, enquanto a inversão do nitrogênio deve ser mais lenta e teve os

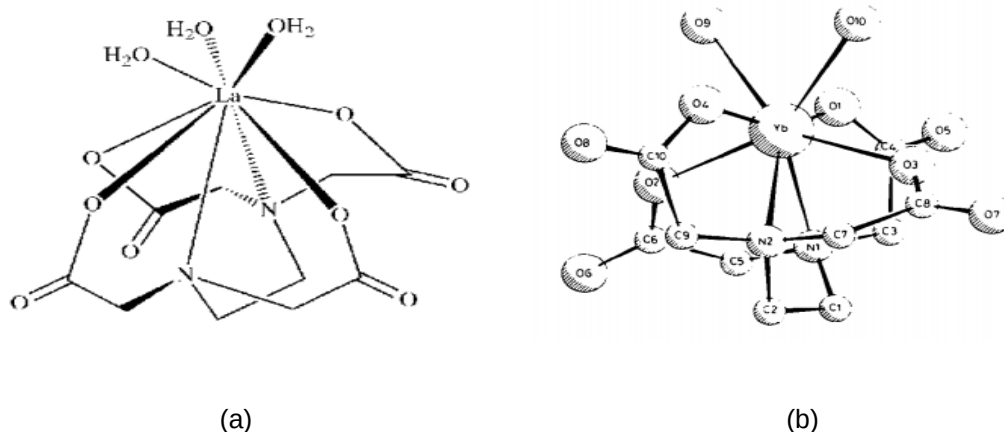
parâmetros cinéticos determinados por RMN (GENNARO, MIRTÍ e CASALINO, 1983).

De acordo com dados de RMN de ^1H e ^{13}C , o complexo $[\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ apresenta a isomerização- Δ, Λ em solução, com a interconversão das posições no-plano e fora-do-plano, enquanto a inversão do nitrogênio não é observada. Esses processos estão representados na Figura 12.

Deve-se enfatizar que essas propostas mecanísticas de interconversão intramolecular não envolvem detalhes sobre como ocorrem. Por exemplo a isomerização- Δ, Λ provavelmente ocorre via os mecanismos descritos (Bailar, Ray-Dutt ou Sievers-Springer), que estão bem estabelecidos para complexos tris-bidentados, mas com o EDTA, que apresenta rigidez estrutural, os detalhes estruturais desses mecanismos não estão definidos, assim como a inversão do nitrogênio, que envolve, além da descoordenação do nitrogênio, a movimentação de grupos com átomos coordenados ao metal.

Os complexos de íons terras raras com EDTA apresentam números de coordenação 8 e 9, com duas ou três moléculas de água completando a esfera de coordenação, $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ $n = 2$ ou 3 (HOARD et al., 1965; LIND et al., 1965; CHEN et al., 2012; MONDRY e JANICKI, 2006). Esse número de coordenação depende do raio iônico do terra rara, pelas razões discutidas na seção 3.1, isto é, os lantanídeos no início da série, que possuem maiores raios, formam complexos $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, por exemplo, para $\text{Ln} = \text{La}$ (Figura 14a) (COTTON, 1991; GRAEPPI et al., 1995), enquanto aqueles no final série, que possuem menores raios, formam $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, por exemplo, para $\text{Ln} = \text{Yb}$ (Figura 14b) (COTTON, 2006, p. 42; NASSIMBENI, 1979; GRAEPPI et al., 1995). Entretanto, em solução, a rápida troca de moléculas de água com o meio, pode levar a um número variável (GRAEPPI et al., 1995; GEIER e JORGENSEN, 1971, BINEMMANS, 2015). É conhecido que as propriedades de complexos com lantanídeos da primeira metade da série podem ser diferentes das propriedades de complexos com lantanídeos da segunda metade da série, podendo, inclusive, estar relacionada à mudanças nas estruturas moleculares, estabilidade termodinâmica, propriedades paramagnéticas, entre outras. Esta variação frequentemente ocorre entre os elementos de Eu e Tb, daí a referência à “gadolinium break” (ou, em tradução livre, quebra do gadolínio) (BABAILOV et al., 2016).

Figura 14: Estrutura molecular dos compostos (a) $[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ e (b) $[\text{Yb}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$



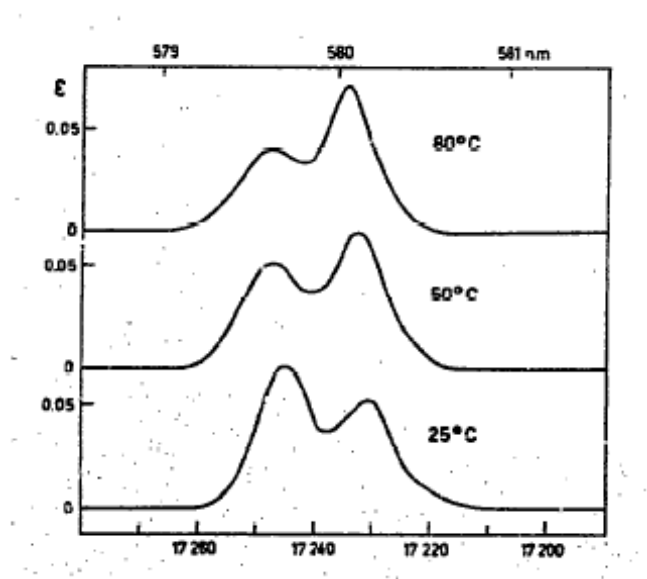
Fonte: (a) (Cotton, 1991, p. 64) e (b) (Nassimbeni, 1979, p. 2).

Apesar de possuírem estruturas bem distintas daquelas octaédricas idealizadas (Figuras 11 e 13), essas estruturas e os mecanismos de interconversão: isomerização- Δ, Λ e inversão do nitrogênio, têm sido utilizados para descrever as propriedades estruturais dos complexos $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ em solução. Deste modo, a fluxionalidade dessas estruturas em solução deve ser investigada levando em consideração essas diferenças nos números de coordenação e estruturais, bem como o fato dos complexos com terras raras serem muito mais lábeis que os complexos com metais de transição devido às ligações entre os grupos β -carboxilatos e os íons lantanídeos não serem muito fortes, indicando a dissociação ou rápida troca em solução (CHEN, GAO e ZHOU, 2012)

Utilizando espectroscopia de absorção eletrônica, Geier e Jorgensen (1971) observaram que o espectro do complexo de Eu^{3+} com EDTA em água apresenta duas linhas para a transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ separadas por 14 cm^{-1} , atribuídas a dois complexos que diferem no número de moléculas de água coordenadas. Esta transição em complexos com Eu^{3+} pode ser utilizada para determinar o número de sítios não equivalentes nos quais os íons Eu^{3+} estão localizados ou número de complexos em solução. Entretanto, o número de bandas $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ pode não refletir o número total de sítios Eu^{3+} distintos em um

cristal ou complexos distintos em solução, visto que podem existir transições não observadas, como aquelas associadas aos sítios que possuem simetrias diferentes de C_{nv} , C_n ou C_s (BINEMMANS, 2015). Os autores observaram ainda que o aumento na temperatura causa uma mudança nas intensidades relativas dessas transições (GEIER e JORGENSEN, 1971), de forma que a soma da integração dos dois picos se mantém aproximadamente constante em diferentes temperaturas (Figura 15).

Figura 15: Espectro de absorção eletrônica da mistura de dois complexos em água.



Fonte: (GEIER e JORGENSEN, 1971).

Graeppi e colaboradores (1995) analisaram uma variedade de ligantes poliaminocarboxilatos, incluindo o EDTA, em função da temperatura e da pressão na região da transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ do Eu^{3+} para investigar o equilíbrio de coordenação e a cinética de troca da água com o meio. Esses autores atribuíram o seguinte equilíbrio: $[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^- (\text{NC} = 9) \rightleftharpoons [\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^- (\text{NC} = 8) + \text{H}_2\text{O}$ como ocorrendo entre espécies contendo números de coordenação 8 e 9. Além disso, as espécies contendo $\text{NC} = 9$, são favorecidas por íons Ln^{3+} maiores, ou do início da série lantanídica, e as espécies com $\text{NC} = 8$, favorecidas por íons menores. Para íons intermediários, as duas espécies estão em equilíbrio, que pode ser deslocado por pequenas modificações na estrutura do ligante, especialmente aquelas envolvendo impedimentos estéricos.

Assim, o conhecimento de tal mecanismo tem aplicações diretas para o planejamento de agentes de contraste para diagnóstico por ressonância magnética por imagem, visto que se pode aprimorar a eficiência da taxa de troca de água nesses compostos. Vale ressaltar que as diferenças de energia observadas para as transições das duas formas diferentes de Eu^{3+} hidratadas são relativamente grandes (cerca de 0,5 nm) e dois picos distintos podem ser observados no espectro de absorção eletrônica.

3.4 MODELAGEM COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS

A utilização da modelagem computacional para estudo de compostos envolvendo os íons lantanídeos é ampla (Bünzli, 2015; Andrade et al., 1994; Rocha et al., 2004) e vem contribuindo, por exemplo, na obtenção da estrutura molecular destes compostos (Oliveira, 2008; Roma, 2009; Souza et., 2010), estudo da fluxionalidade estrutural (Santos, 2017; Carvalho, 2016), cálculos de níveis eletrônicos singletos e tripletos (De Souza et al., 2016; Lima, 2003; Souza et., 2010; Pereira, 2014), dentre outras aplicações.

A modelagem computacional pode ser aplicada basicamente por duas classes de métodos: métodos baseados em mecânica molecular e os baseados em função de onda (métodos *ab initio*, semiempíricos, funcional da densidade-DFT, etc.). Na mecânica, a molécula é tratada como um conjunto de esferas conectadas por molas, e desse modo não são tratados fenômenos envolvendo quebra-formação de ligação química. Os métodos baseados em função de onda, por sua vez, buscam resolver a equação de Schrödinger molecular, em que a aproximação de Born-Oppenheimer é a primeira a ser realizada e fornece a equação de Schrödinger eletrônica. Os métodos de estrutura eletrônica são aqueles que resolvem (aproximadamente) essa equação, sendo a aproximação de orbitais moleculares a mais utilizada. Essa aproximação fornece as equações de Hartree-Fock (HF) e os métodos pós-HF (MPn, CISD, CCSD(T), etc.) visam recuperar os efeitos de correlação eletrônica e corrigir essa aproximação. Ainda, as equações HF são o ponto de partida para os métodos semiempíricos em que algumas aproximações são feitas visando diminuir a sua demanda computacional. Equações envolvendo parâmetros atômicos são utilizadas

nessas aproximações que são então corrigidas através da otimização desses parâmetros para reproduzir propriedades moleculares experimentais (geometrias, entalpias de formação, momentos dipolares, energias de ionização, energias de excitação, forças de osciladores, etc.).

Uma alternativa aos métodos baseados em função de onda são os baseados na teoria do funcional da densidade (DFT – *Density Functional Theory*), utilizados nesse trabalho, juntamente com os métodos semiempíricos. Uma das vantagens dos métodos DFT é que incluem, pelo menos parcialmente, os efeitos da correlação eletrônica com uma demanda computacional similar aos métodos HF. Além disso, dependendo do funcional DFT (geralmente, funcionais híbridos), alguns parâmetros universais são ajustados aos dados experimentais, o que aprimoram significativamente sua precisão. Além das aproximações e formalismos mencionados, é comum para os métodos de estrutura eletrônica a utilização de um conjunto de funções de base no qual é expandida a função de onda ou a densidade eletrônica molecular. A qualidade e natureza desse conjunto de funções de base são determinantes para a precisão do método e também para a sua demanda computacional.

3.4.1 Métodos *ab initio*

Os métodos *ab initio* são aqueles de primeiros princípios, ou seja, não empregam nenhum parâmetro experimental exceto as massas atômicas e cargas nucleares (YOUNG, 2001, p. 19). Além disso, os métodos *ab initio* envolvem aproximações conhecidas e devem, portanto, fornecer o resultado exato da equação de Schrödinger eletrônica, pelo menos em princípio.

O método Hartree-Fock (HF) é um dos métodos *ab initio* mais comuns e consiste em aproximar a função de onda eletrônica por um determinante de Slater de orbitais moleculares (YOUNG, 2001, p. 19). A aplicação do método variacional sujeita à ortonormalidade dos orbitais moleculares fornecem as equações HF que são resolvidas por um método iterativo denominado de campo auto-consistente (SCF, do inglês “self-consistent field”).

Além do método HF, outros métodos *ab initio* são bastante difundidos, principalmente aqueles que visam incluir os efeitos de correlação eletrônica.

Assim, inúmeros métodos pós-HF foram propostos e implementados em programas de química quântica computacional. O método baseado na teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) é o método pós-HF mais utilizado, pois é o de menor custo computacional e que recupera entre 80 a 90% da energia de correlação eletrônica (YOUNG, 2001, p. 22). Nenhum método *ab initio* foi utilizado neste trabalho devido ao seu elevado custo computacional em termos de demanda de espaço em disco, de memória RAM e de tempo de cálculo (YOUNG, 2001, p. 28).

3.4.2 Métodos semiempíricos

Os métodos semiempíricos (SE) são uma combinação de aproximações ao método HF e de parametrizações com banco de dados experimentais (LEWARS, 2011, p. 339-340). Estes métodos permitem que parte de suas integrais e outros termos sejam omitidas e/ou aproximadas, e para corrigir os erros introduzidos pela omissão/aproximação, o método é parametrizado. Os parâmetros envolvidos nas aproximações são obtidos ajustando-os para reproduzir dados experimentais. Técnicas e metodologias estatísticas são utilizadas para a construção dos bancos de dados e para o procedimento de ajuste e otimização das funções-respostas (YOUNG, 2001, p. 32).

Os cálculos realizados com métodos SE quando comparados àqueles realizados com métodos *ab Initio* e DFT possuem um custo computacional muito menor, por causa das simplificações reduzirem drasticamente o número de integrais e a utilização de um conjunto mínimo de funções de base, tornando os métodos SE cerca de 100-1000 vezes mais rápido que os métodos *ab initio* e DFT (LEWARS, 2011, p. 340).

Os métodos SE podem apresentar desvantagem no estudo de alguns sistemas, visto que o sistema investigado deve ser similar ao conjunto de espécies utilizado na sua parametrização, assim como o tipo de propriedade molecular, para evitar resultados espúrios ou que algumas propriedades sejam previstas de forma não confiável. Logo, deve-se utilizar métodos SE para a determinação de propriedades e de moléculas compatíveis com sua parametrização (YOUNG, 2001, p. 32).

Vários métodos semiempíricos apresentam resultados satisfatórios para o estudo de sistemas orgânicos e inorgânicos envolvendo os elementos representativos. Dentre os vários métodos semiempíricos existentes, abordou-se neste trabalho o método AM1 e o PM3, que serão descritos a seguir, pois foram parametrizados para reproduzir as estruturas de complexos com íons lantanídeos utilizando o modelo Sparkle.

3.4.2.1 Métodos *Sparkle-AM1* e *Sparkle-PM3*

O método Austin Model 1 (AM1) foi introduzido por Dewar, Zoebisch, Healy e Stewart em 1985 (Dewar, 1992, p. 111-120 e Dewar, 1984, p. 3902-3909), enquanto o método paramétrico 3 (PM3), desenvolvido por Stewart (1989) é semelhante ao método AM1, faz uso praticamente das mesmas equações, mas possui um banco de dados utilizado na parametrização e um conjunto de parâmetros mais aprimorado. De fato, o método PM3 sofreu generalizações e aprimoramentos incorporados no método PM7. Por descrever adequadamente as propriedades estruturais e termoquímicas de moléculas orgânicas, essa família de métodos foi utilizada com o modelo Sparkle para descrever as estruturas, e possivelmente a termoquímica, de complexos com íons lantanídeos (YOUNG, 2001; FREIRE, ROCHA e SIMAS, 2005).

Nas modelagens dos complexos com íons lantanídeos neste trabalho foram utilizados os métodos Sparkle-AM1 e o Sparkle-PM3 parametrizados para todos os íons lantanídeos trivalentes (FREIRE, 2007, p. 41). No modelo Sparkle, o íon Ln^{3+} é representado por um potencial eletrostático correspondente a uma carga $+3e$ e por um potencial exponencial repulsivo, ambos os potenciais centrados na posição do núcleo do íon lantanídeo. Os termos que descrevem a exponencial repulsiva e a integral de interação com a carga pontual são parâmetros ajustados aos dados estruturais de complexos. Com isso, os métodos Sparkle-AM1 e o Sparkle-PM3 foram utilizados nesse trabalho, pois apresentam resultados comparáveis ou melhores que os métodos *ab initio*/ECP/STO-3G para as distâncias entre o íon lantanídeo trivalente e os átomos ligante do poliedro de coordenação (Freire; Rocha; Simas, 2005), e ambos são amplamente aplicados no estudo de propriedades de luminescência a partir das estruturas moleculares obtidas por esses métodos.

3.4.3 Teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) surgiu a partir dos trabalhos de Hohenberg e Kohn, em 1964, ao demonstrarem que a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica e que pode ser obtida via um procedimento variacional. Porém, os teoremas não fornecem a forma desse funcional. Sendo assim, em 1965, Kohn e Sham propuseram um funcional da densidade para a energia do estado fundamental $E[\rho]$ baseado num sistema idealizado de elétrons independentes com a mesma densidade ρ do sistema real. Esse funcional tem as seguintes contribuições: i) energia cinética dos elétrons independentes, ii) atração da densidade eletrônica com o potencial eletrostático dos núcleos, e iii) repulsão eletrônica média, que é calculada exatamente para uma dada densidade eletrônica. Com isso, os termos relacionados com as correções da energia cinética para elétrons não-independentes, de troca e de correlação eletrônicas são incorporadas num funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$, tornando assim a formulação de Kohn-Sham exata. Utilizando o método variacional é possível deduzir um conjunto de equações, denominado de equações de Kohn-Sham, envolvendo os orbitais e o operador de Kohn-Sham, similar às equações de Hartree-Fock. Um procedimento de campo auto-consistente é utilizado para resolver essas equações, obtendo o conjunto de orbitais e suas energias, a partir do qual as propriedades moleculares são obtidas. A formulação de Kohn-Sham tornou a DFT prática e precisa, principalmente, com o desenvolvimento de funcionais de troca-correlação que satisfazem certas condições exatas e com a utilização da contribuição de troca exata (ou HF). Essa última consideração leva aos funcionais DFT híbridos, cujas contribuições de troca local, não-local e exata (ou HF) são, geralmente, parametrizadas para reproduzir um conjunto de propriedades moleculares, como, por exemplo, os funcionais B3LYP, PBE1PBE, mPWPW91, dentre outros (ATKINS E FRIEDMAN, 2011, p. 319).

O método DFT é muito utilizado para modelar propriedades de moléculas, agregados e sólidos no estado fundamental, por exemplo, para complexos

envolvendo os íons lantanídeos pode proporcionar resultados satisfatórios na obtenção da estrutura molecular e estudo da fluxionalidade estrutural (ADAMO e JACQUEMIN, 2013; ROMA, 2009; SANTOS, 2017; CARVALHO, 2016).

3.4.4 Conjuntos de funções de base

Os métodos *ab initio* e DFT utilizam conjuntos de funções de base para expandir os orbitais moleculares, cujos coeficientes são otimizados durante o procedimento iterativo de campo auto-consistente. Para a descrição mais acurada do sistema, utiliza-se pelo menos duas ou três funções para cada orbital atômico.

Conjuntos de funções de base que utilizam duas funções para os orbitais atômicos de valência (*split valence*) são muito difundidos, pois fornecem boa flexibilidade para a função de onda molecular num custo reduzido. Por exemplo, o conjunto de funções de base 6-31G, utilizado nesse trabalho, é constituído de seis (6) funções para cada orbital de camada interna mais duas funções de base (31) de tamanhos diferentes, uma com três funções primitivas e outra com uma primitiva, para tratar os orbitais de valência.

Além da função de base 6-31G, foi utilizada neste trabalho o conjunto de funções de base 6-31+G, que é o conjunto de funções de base 6-31G com a inclusão de funções difusas. Estas últimas auxiliam na melhor descrição de sistemas aniônicos, com elétrons fracamente ligados e estados excitados. As funções difusas, do tipo s e p, têm expoentes pequenos que permitem as funções se estendam numa região maior do espaço. Os conjuntos de funções de base que incluem funções difusas são indicadas pelo símbolo “+”, significando que foram adicionadas funções difusas s e p nos átomos que não são hidrogênio, e pelo símbolo “++”, indicando que foram adicionadas também funções difusas s nos átomos de hidrogênio.

Para aprimorar a descrição da densidade eletrônica de moléculas é comum acrescentar funções de polarização, que são funções com momento angular além do que é necessário para descrever os orbitais ocupados dos átomos. A indicação de que foi adicionada função de polarização ao conjunto de base é feita pelo símbolo “*” para funções do tipo d adicionadas aos átomos de

Li-F e Na-Cl, e funções do tipo f aos metais de transição, ou “***”, para incluir também funções p nos átomos de hidrogênio, por exemplo, 6-31G* ou 6-31G**.

Para tratar moléculas com átomos pesados, tais como metais de transição e lantanídeos, é comum utilizar potenciais efetivos de caroço ECPs (do inglês, *effective core potentials*) para descrever os elétrons das camadas mais internas. Além de diminuir significativamente a demanda computacional pela diminuição do número de elétrons tratados explicitamente, os ECPs podem incluir efeitos relativísticos relevantes em átomos pesados, particularmente as correções escalares. Os ECPs ajustados para reproduzir resultados com todos elétrons obtidos de cálculos relativísticos são denominados de RECPs (*relativistic effective core potentials*) e os do tipo MWBx para tratar os íons Ln^{3+} , em que x corresponde ao número de elétrons incluídos no caroço, foram utilizados neste trabalho.

Os RECPs do tipo MWBx foram desenvolvidos por Dolg e colaboradores (1989) utilizando a consistência de energia e podem ser classificados em duas classes: i) MWB28 para o tratamento explícito dos elétrons de valência dos lantanídeos, isto é, com somente 28 elétrons de caroço, e ii) MWB46-60 para o tratamento implícito dos elétrons $4f^n$ dos íons Ln^{3+} , ou seja, esses elétrons e boa parte dos elétrons são incorporados ao caroço, sendo tratados explicitamente os elétrons de configuração $5s^2 5p^6$. Além de diminuir significativamente o número de elétrons que são tratados explicitamente, esse RECP resulta em íons Ln^{3+} com camada fechada, evitando assim as dificuldades inerentes no tratamento de camadas abertas e estados quase-degenerados. A validade do formalismo MWB46-60 está baseada no caráter interno dos elétrons $4f^n$ nos íons Ln^{3+} , ou seja, esses elétrons praticamente não participam de ligações químicas.

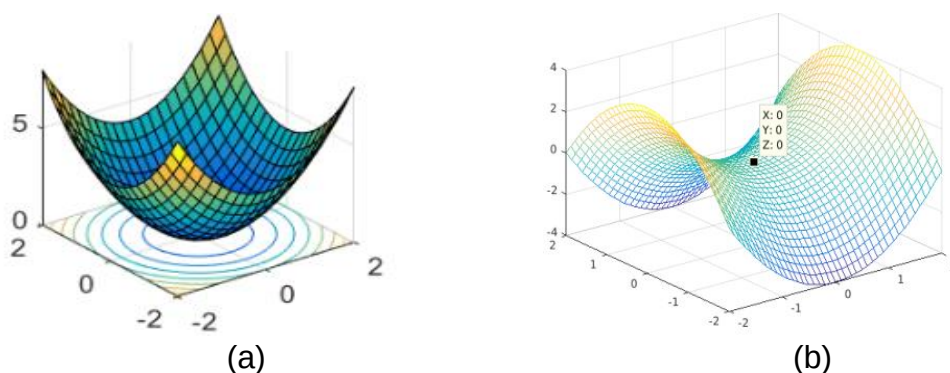
No programa Gaussian, este RECP é aplicado através da palavra MWBx, em que x corresponde ao número de elétrons considerados no caroço. Por exemplo, o íon Eu^{3+} , com 60 elétrons, possui configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6$, porém, com o tratamento implícito dos elétrons f neste RECP, o caroço $[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^6$, passa a ter 52 elétrons, e a valência 8 elétrons, $5s^2 5p^6$, gerando o comando MWB52. Dessa maneira, os ECPs para tratar os íons La^{3+} e Lu^{3+} são, respectivamente, MWB46 e MWB60.

3.4.4 Obtenção de estrutura molecular: equilíbrio e estados de transição.

Os pontos estacionários de interesse em uma superfície de energia potencial (PES, do inglês, *potential energy surface*) são os pontos extremos, isto é, aqueles em que as derivadas da energia com relação às coordenadas são nulas, dentre os quais, os pontos de mínimo (Figura 16a) e os estados de transição (TS), são os que interessam. Para os primeiros, as segundas derivadas da energia com relação às coordenadas são todas positivas, enquanto para o segundo, essas derivadas são todas positivas exceto uma, correspondendo a um ponto de sela (Figura 16b).

Para a realização de um procedimento de otimização da geometria é necessário partir de uma estrutura inicial, que esteja o mais próximo possível da estrutura correspondente ao ponto estacionário de interesse. Algoritmos especializados utilizam gradientes (derivadas da energia com relação às coordenadas) para busca do ponto estacionário mais próximo (LEWARS, 2011, p. 22). A estrutura estará otimizada quando satisfizer alguns critérios, por exemplo, o valor máximo e o RMS (*root mean square*) dos gradientes serem menores que valores pré-estabelecidos, além do valor máximo e do RMS (*root mean square*) dos deslocamentos para o próximo passo serem menores valores pré-estabelecidos (SILVA, 2004, p. 26).

Figura 16: Representação (a) de um ponto de mínimo e (b) de um ponto de sela.



Fonte: (Ge, 2016) (a) e (Sun, Qu e Wright, 2015).

Uma vez que um ponto de sela seja determinado, deve-se caracterizá-lo como um estado de transição conectando o reagente ao produto através do cálculo da coordenada intrínseca de reação (IRC, do inglês *intrinsic reaction coordinate*), que é o caminho de mínima energia que conecta um dado reagente ou intermediário a um dado produto através de uma estrutura de estado de transição correspondente. Uma das principais suposições das teorias estatísticas é que a reação deve se proceder ao longo da coordenada intrínseca de reação, que define o caminho de reação. A partir dos conceitos de perfil de reação, pontos críticos e IRC, muitos resultados cinéticos podem ser explicados e racionalizados (CRAMER, 2004, p. 522).

4 PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS

Nesta seção estão descritos os procedimentos computacionais utilizados nesse trabalho para o estudo computacional das propriedades estruturais, dos mecanismos fluxionais envolvendo compostos de coordenação com íons lantanídeos e o ligante EDTA e os fatores que os influenciam.

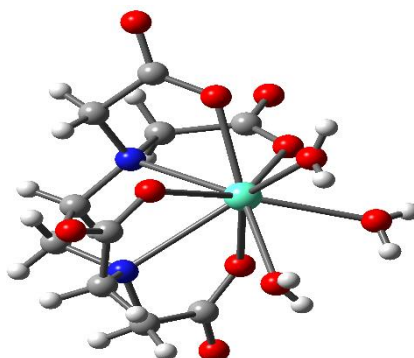
O programa GaussView 5.0 foi utilizado para a criação e visualização das estruturas moleculares. Para a obtenção das estruturas moleculares e de propriedades energéticas, foram utilizados os programas Gaussian09 e MOPAC2012.

4.1 OBTENÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR – CÁLCULOS DE OTIMIZAÇÃO

A obtenção das estruturas moleculares dos compostos investigados foi realizada por meio do procedimento de otimização de geometria utilizando o método DFT com os funcionais B3LYP, PBE1PBE, M062X, wB97, wB97X, wB97X-D, com conjuntos de funções de base e ECP MWB46 para o La^{3+} , MWB52 para o Eu^{3+} e MWB60 para o Lu^{3+} . Os átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio foram descritos com os conjuntos de funções de base 6-31+G, e o átomo de hidrogênio com o conjunto de funções de base 6-31G, implementados no programa Gaussian09. Os métodos semiempíricos Sparkle-AM1 e Sparkle-PM3 implementados no programa MOPAC2012 foram também utilizados para obter as estruturas dos complexos com íons lantanídeos.

Como ponto de partida para estes cálculos, foram utilizadas as estruturas cristalográficas dos compostos $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ (MONDRY e JANICKI, 2006), apresentada na Figura 17, $[\text{Dy}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ (NASSIMBENI, 1979) e $[\text{Yb}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (NASSIMBENI, 1979).

Figura 17: Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$. O íon Eu^{3+} está representado pela esfera azul clara, os átomos de oxigênio pelas vermelhas, os átomos de carbono pelas cinzas, os átomos de nitrogênio pelas azuis, e os de hidrogênio pelas brancas.



Fonte: Adaptada de MONDRY e JANICKI, 2006.

Foi realizada a aplicação de todos estes níveis de teoria para as otimizações das estruturas com a finalidade de obter a metodologia mais apropriada para descrever as estruturas destes complexos. Para isso, foi determinada a raiz quadrada da média dos desvios (RMSD) nas distâncias entre os átomos um a um na estrutura calculada e na cristalográfica. Tal desvio é obtido quando uma estrutura cristalográfica, ou uma estrutura de referência, é sobreposta sobre a estrutura molecular obtida, comparando-se a posição destes átomos um a um. Ao verificar qual nível de cálculo descreveu melhor o complexo com o íon Eu^{3+} e o ligante EDTA, este método foi escolhido para o estudo dos outros sistemas investigados nesse trabalho.

4.2 CÁLCULOS DE VARREDURA ESTRUTURAL (SCAN)

Para a realização do estudo da fluxionalidade estrutural nos complexos, várias tentativas de rotação do ligante em torno do íon lantanídeo trivalente foram propostas. As tentativas de determinação dos estados de transição e suas respectivas barreiras de interconversão estrutural, associadas aos mecanismos

de pseudorotação também foram realizadas a partir dos resultados das varreduras (*scans*) estruturais.

Para este tipo de cálculo o funcional utilizado foi o PBE1PBE com os conjuntos de base e potencial efetivo do caroço apresentados na seção 4.1.

4.3 CÁLCULOS DE OTIMIZAÇÃO DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO

Além das tentativas de determinação das estruturas dos estados de transição a partir dos procedimentos de varredura estrutural, também foram realizadas tentativas de otimização dos estados de transição partindo de estruturas selecionadas obtidas durante as varreduras estruturais e de estruturas baseadas em outros compostos, tais como o complexo $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ (SHIRODKER et al., 2010), e do complexo com o íon cobalto (III) e ligante EDTA (OKAMOTO et al., 1978). Nesta tentativa, tentou-se determinar o estado de transição baseado em outros compostos que apresentam interconversão estrutural, por exemplo, via mecanismo de Bailar ou Ray-Dutt, em complexos hexacoordenados com íons de metais de transição. Assim, as estruturas iniciais foram contruídas baseadas na estrutura cristalográfica dos complexos $[\text{Al}(\text{acac})_3]$ e $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados obtidos está descrita da seguinte forma: na subseção 5.1 estão apresentadas, comparadas e discutidas as estruturas moleculares de complexos de íons lantanídeos com ligante EDTA; na 5.2 estão descritas as tentativas realizadas para a determinação da labilidade dos ligantes água nos complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x]^-$; e na 5.3, o estudo computacional realizado na tentativa de descrever os mecanismos de fluxionalidade estrutural sugerida experimentalmente.

As estruturas moleculares mostradas nas figuras ao longo dessa seção estão representadas em bolas e varetas e foi utilizado o seguinte esquema de cores: o íon Eu^{3+} está representado pela esfera azul clara, os átomos de oxigênio pelas vermelhas, os átomos de carbono pelas cinzas, os átomos de nitrogênio pelas azuis, e os de hidrogênio pelas brancas.

5.1 ESTRUTURAS MOLECULARES

Foram realizados cálculos de otimização de geometria utilizando o método DFT com diferentes funcionais (PBE1PBE, B3LYP, M06-2x, WB97, WB97X e WB97XD) e métodos semiempíricos (Sparkle-AM1 e Sparkle-PM3) visando determinar a metodologia mais adequada para descrever as propriedades estruturais dos complexos com EDTA. Para isso, foram feitas comparações das estruturas moleculares obtidas do complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ com a cristalográfica (MONDRY e JANICKI, 2006). Os resultados de distâncias Eu^{3+} -ligante estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Distâncias Eu³⁺–átomo ligante (10⁻¹⁰ m) obtidas com vários funcionais DFT, métodos semiempíricos (Sparkle-AM1 e Sparkle-PM3), e a estrutura cristalográfica (Exp.) obtida por Mondry e Janicki (2006).

[Eu(EDTA)(H ₂ O) ₃]	PBE1PBE	B3LYP	M062X	WB97	WB97X	WB97XD	AM1	PM3	Exp.
Eu-O10 (H ₂ O)	2,639	2,488	2,506	2,473	2,469	2,471	2,397	2,468	2,464(2)
Eu-O11 (H ₂ O)	2,564	2,650	3,526	2,674	2,666	2,688	2,393	2,471	2,435(2)
Eu-O12 (H ₂ O)	2,485	2,574	2,424	2,523	2,523	2,529	2,393	2,469	2,528(2)
Eu-O2 (EDTA)	2,498	2,494	2,373	2,527	2,517	2,513	2,372	2,431	2,426(2)
Eu-O4(EDTA)	2,392	2,334	2,403	2,351	2,347	2,349	2,367	2,431	2,458(2)
Eu-O6 (EDTA)	2,385	2,405	2,329	2,393	2,391	2,388	2,436	2,501	2,392(2)
Eu-O8 (EDTA)	2,398	2,431	2,360	2,412	2,414	2,414	2,371	2,430	2,383(2)
Eu-N13 (EDTA)	2,632	2,791	2,617	3,734	2,741	2,731	2,615	2,616	2,727(2)
Eu-N14 (EDTA)	2,701	2,807	2,664	2,730	2,736	2,729	2,630	2,627	2,622(2)

Fonte: Dados da pesquisa.

Dentre esses, o funcional PBE1PBE foi o mais adequado para a obtenção da estrutura molecular do complexo, visto que, além dele descrever com maior precisão o poliedro de coordenação em relação à estrutura cristalográfica (Mondry e Janicki, 2006), apresentou o menor RMSD (Tabela 2), portanto, esse funcional foi escolhido para o estudo das propriedades estruturais de todos os sistemas investigados nesse trabalho. A Figura 18 mostra a sobreposição entre as estruturas obtidas com o funcional PBE1PBE e a cristalográfica para o cálculo de RMSD.

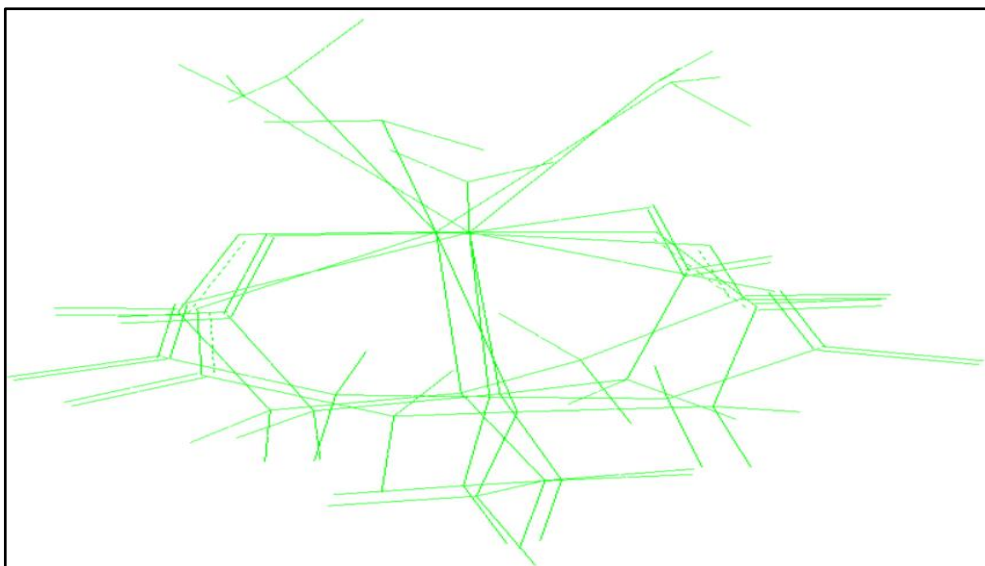
Vale ressaltar que as distâncias de ligação da estrutura obtida por cristalografia de raios-X para a unidade $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, referem-se a estrutura cristalina do composto $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$, no qual o contra-íon guanidínio $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+$ promove a eletroneutralidade da rede. Assim, deve-se levar em consideração que os cálculos foram realizados para a estrutura isolada, de tal forma que os efeitos de empacotamento cristalino e de formação de ligações de hidrogênio intermoleculares não são levados em consideração. Além disso, a presença do cátion guanidínio nesta estrutura cristalina não promove mudanças significativas no ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} , que é o mesmo registrado anteriormente para vários sais (Na^+ , K^+ , NH_4^+) de complexos Eu^{3+} -EDTA (MONDRY e JANICKI, 2006). Entretanto, tais cátions interagem com a unidade aniônica por uma rede de ligações de hidrogênio, provocando pequenas diferenças observadas nas distâncias de ligação Eu^{3+} -ligante para os diferentes cátions, por exemplo, em que Mondry e Janicki (2006) relatam uma pequena diminuição das distâncias Eu^{3+} - $\text{O}(\text{COO}^-)$ e pequeno aumento das ligações Eu^{3+} -N e Eu^{3+} -(H_2O) no cristal com o guanidínio em relação ao cristal com sódio, e no próprio arranjo molecular, visto que esse contra-íon pode realizar as ligações de hidrogênio intermolecular com essas moléculas de águas.

De fato, o funcional PBE1PBE fornece a estrutura mais próxima da cristalográfica, em que o menor valor do RMSD está relacionado também com o fato das moléculas de água não descoordenarem, visto que para os outros funcionais, exceto o B3LYP, uma das águas se descoordena do Eu^{3+} , aumentando o RMSD. Vale ressaltar que o PBE1PBE distorce a estrutura comparada com a cristalográfica, pois as moléculas de água coordenadas se reorientam para formar ligações de hidrogênio com os grupos acetatos, causando a orientação desses grupos. Isso faz com que a otimização cause a

distorção da estrutura, fornecendo uma estrutura quirál (enantiômeros) em que os nitrogênios são equivalentes, enquanto a estrutura cristalográfica corresponde ao composto meso, ou seja, do composto que contém dois centros estereogênicos (nitrogênios), mas é sobreponível à sua imagem especular. Vale ressaltar que um composto meso possui propriedades físicas diferentes dos enantiômeros, bem como da mistura racêmica.

Na seção 5.3.2 estão discutidos os possíveis isômeros associados aos mecanismos de interconversão estrutural propostos e a explicação do comportamento observado experimentalmente para tais compostos em solução.

Figura 18: Sobreposição das estruturas obtidas com o funcional PBE1PBE e a cristalográfica (MONDRY e JANICKI, 2006) para o cálculo de RMSD do complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$.



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 2: Valores de RMSD (10^{-10} m) para as estruturas obtidas com os diversos funcionais comparadas à estrutura a cristalográfica (MONDRY e JANICKI, 2006) para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$.

Funcional DFT	RMSD (10^{-10} m)
B3LYP	0,933
PBE1PBE	0,883
M06-2X	1,573
wB97	0,951
wB97X	0,947
wB97XD	0,956

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Tabela 3 estão apresentados os valores das distâncias Ln^{3+} –átomo ligante para $\text{Ln} = \text{La}$, Eu e Lu , obtidos com o funcional PBE1PBE. Nota-se uma diminuição sistemática dessas distâncias de ligação quando se comparam os valores obtidos para os íons La^{3+} , Eu^{3+} e Lu^{3+} , nessa ordem, atribuída à contração lantanídica, observada à medida que se aumenta o número atômico. Por exemplo, os raios iônicos desses íons são: 103,2; 94,7 e 86,1 pm (COTTON, 2006, p. 14), respectivamente. As diferenças obtidas nas distâncias Ln^{3+} –O(EDTA) são compatíveis com as diferenças de raios iônicos para os íons La^{3+} e Eu^{3+} : a média das diferenças para as distâncias Ln^{3+} –O(EDTA) é igual a 8,7 pm, que é comparável à diferença entre os raios dos íons La^{3+} e Eu^{3+} (8,5 pm); esse mesmo valor, se forem comparados os complexos Eu^{3+} e Lu^{3+} é igual a 15,7 pm, enquanto a diferença entre os raios iônicos é de 8,6 Å. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que nos complexos com Lu^{3+} existe uma molécula de água a menos e, portanto, ocorre uma diminuição do impedimento estérico, mesmo sendo esse íon de menor tamanho.

Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Graeppi e colaboradores (1995), de que os íon lantanídeos trivalentes iniciais da série lantanídica, que possuem maiores raios, formam complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, por exemplo, para $\text{Ln} = \text{La}$ (COTTON, 1991; GRAEPPI et al., 1995), enquanto os últimos, que possuem menores raios, formam compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (COTTON, 2006, p. 42; NASSIMBENI, 1979; GRAEPPI et al., 1995). Assim, foi realizada a otimização do complexo com Lu^{3+} com

apenas duas moléculas de água coordenadas, partindo da estrutura do complexo $[\text{Yb}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ obtida por Nassimbeni (1979), pois o íon Yb^{3+} tem tamanho mais próximo ao do íon Lu^{3+} , e a estrutura molecular resultante possui as duas moléculas de água coordenadas a cerca de $2,41 \times 10^{-10}$ m (Tabela 3).

Também estão registrados na Tabela 4, os valores obtidos partindo da estrutura molecular obtida por cristalografia de raios-X do composto $[\text{Dy}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ (NASSIMBENI, 1979). Entretanto, as estruturas moleculares obtidas a partir dessa estrutura cristalográfica forneceram estruturas nas quais apenas duas moléculas de água estão coordenadas ao íon Ln^{3+} e a terceira molécula de água aparece interagindo por ligação de hidrogênio predominantemente com uma das moléculas de água e em menor proporção com os dentes não coordenados dos grupos carboxilatos do EDTA. Isso deve ser devido ao fato de que neste complexo a estrutura inicial se trata da estrutura cristalográfica para o complexo com o íon Dy^{3+} , que possui um raio iônico relativamente pequeno, o que pode levar à descoordenação de uma molécula de água logo nos primeiros passos do procedimento de otimização de geometria.

Tabela 3: Distâncias Ln^{3+} –átomo ligante (10^{-10} m) obtidas com o funcional PBE1PBE.

$[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$	La	Eu	Lu	Eu em $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]$	Lu em $[\text{Lu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]$
Eu-O10 (H_2O)	2,686	2,639	2,459	2,523	2,406
Eu-O11 (H_2O)	2,586	2,564	3,713	2,516	2,408
Eu-O12 (H_2O)	2,686	2,484	2,325	ausente	ausente
Eu-O2 (EDTA)	2,541	2,491	2,260	2,300	2,204
Eu-O4(EDTA)	2,478	2,391	2,286	2,315	2,232
Eu-O6 (EDTA)	2,504	2,384	2,257	2,366	2,272
Eu-O8 (EDTA)	2,486	2,397	2,234	2,456	2,335
Eu-N13 (EDTA)	2,779	2,631	2,559	2,635	2,545
Eu-N14 (EDTA)	2,798	2,700	2,613	2,655	2,567

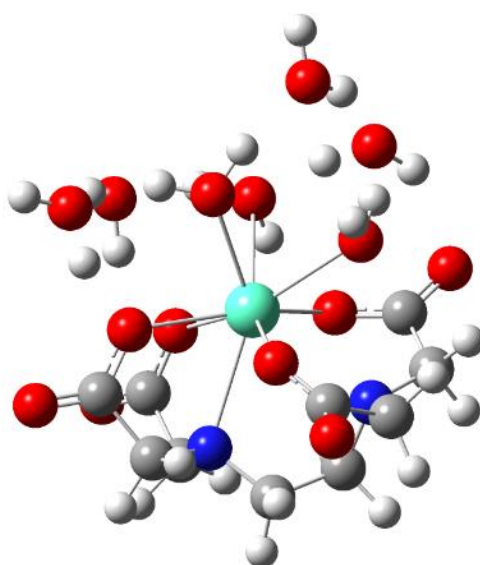
Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4: Distâncias Ln^{3+} –átomo ligante (10^{-10} m) obtidas com o funcional DFT PBE1PBE.

$[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$	La	Eu	Lu
Eu-O10 (água)	2,678	2,577	2,494
Eu-O11 (água)	2,604	2,460	2,428
Eu-O12 (água)	3,867	3,460	3,805
Eu-O2 (EDTA)	2,460	2,367	2,282
Eu-O3 (EDTA)	2,467	2,381	2,262
Eu-O4 (EDTA)	2,486	2,350	2,271
Eu-O5 (EDTA)	2,393	2,310	2,203
Eu-N13 (EDTA)	2,752	2,621	2,552
Eu-N14 (EDTA)	2,740	2,643	2,568

Fonte: Dados da pesquisa.

Também foi realizada a otimização de geometria do composto com quatro moléculas de água de hidratação, formando ligações de hidrogênio com as moléculas de água coordenadas. Houve pequenas mudanças na coordenação do EDTA, na qual se observa um alongamento da distância de ligação Eu^{3+} –N para $2,772 \times 10^{-10}$ m, e as distâncias obtidas para Eu^{3+} –O(H_2O) foram 2,453, 2,508 e $2,778 \times 10^{-10}$ m (Figura 19). Estas moléculas de água de hidratação, no caso do Eu^{3+} , que está no meio da série lantanídica, permite a inclusão de interações explícitas com o solvente, podendo ser importante na estabilização das moléculas de água coordenadas ao íon.

Figura 19: Estrutura molecular do composto $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ com quatro moléculas de água de hidratação obtida com o funcional PBE1PBE.

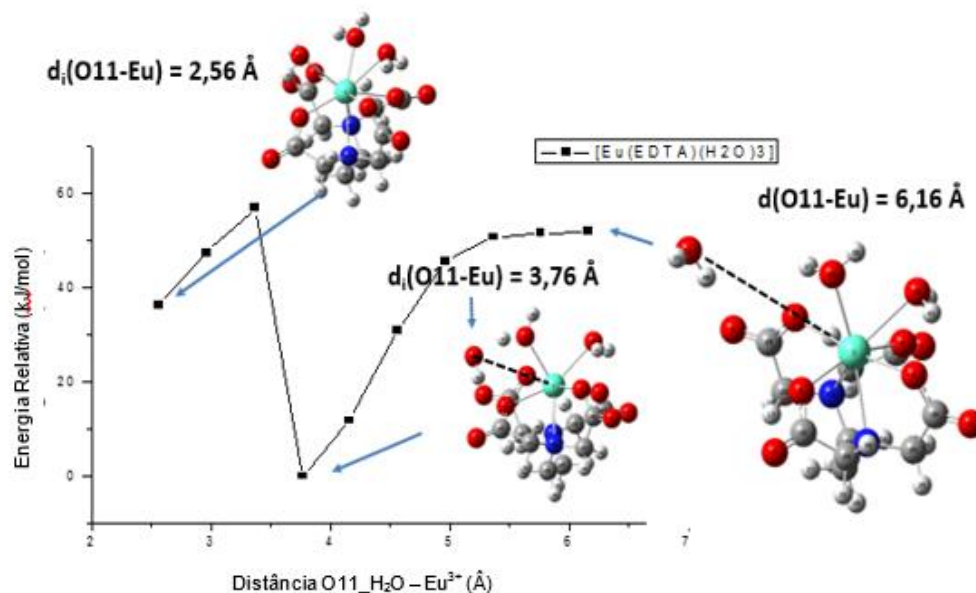
Fonte: Dados da pesquisa.

5.2 LABILIDADE DOS LIGANTES ÁGUA NOS COMPLEXOS $[Ln(EDTA)(H_2O)_x]^-$

A labilidade das moléculas de água em complexos com íons lantanídeos está relacionada com a cinética de troca de moléculas de água coordenadas com o meio, sendo relevante para compostos que atuam como agentes de contraste em diagnóstico por ressonância magnética por imagem, conforme discutido no Capítulo 3. Além disso, a descoordenação de uma ou mais moléculas de água pode ter influência no mecanismo de fluxionalidade estrutural dos ligantes (por exemplo, EDTA), pois se a(s) molécula(s) de água se descoordena(m), facilita(m) a interconversão estrutural devido à diminuição do impedimento estérico, o que impacta na aplicação desses compostos em separações lantanídeo-lantanídeo ou actinídeo-lantanídeo, propriedades luminescentes.

Inicialmente, partiu-se da estrutura molecular obtida para o complexo $[Eu(EDTA)(H_2O)_3]^-$. Por meio de um procedimento de varredura estrutural (*scan*), uma das moléculas de água foi gradualmente afastada do íon lantanídeo. O perfil energético obtido para a variação dessa coordenada de reação está mostrado na Figura 20. Observou-se pequena modificação estrutural do ligante EDTA entre as estruturas inicial ($Eu^{3+}-O_{11} = 2,56 \times 10^{-10}$ m) e final ($Eu^{3+}-O_{11} = 6,16 \times 10^{-10}$ m), e também que há uma estabilização do sistema, de cerca de 56 kJ/mol, devido à formação de ligação de hidrogênio dessa molécula de água com um dos dentes que não está coordenado do grupo carboxilato mais próximo, embora exista uma barreira inicial para a descoordenação da água ao íon de cerca de 20 kJ/mol.

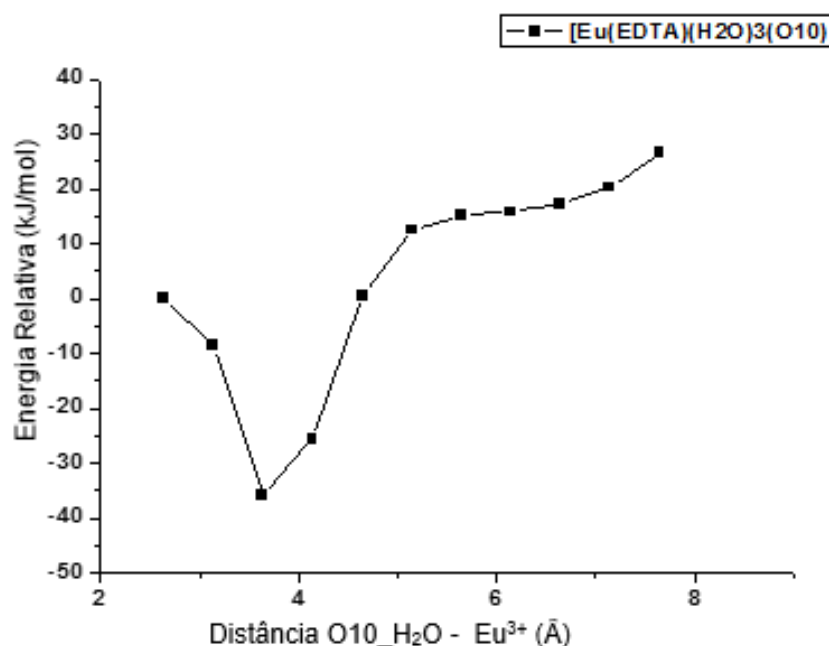
Figura 20: Energia relativa (kJ/mol) em função da distância $\text{Eu}^{3+}\text{--O11}$ (10^{-10} m) para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ obtida com o funcional DFT PBE1PBE.



Fonte: Dados da pesquisa.

Outro procedimento de varredura foi realizado, desta vez, afastando a molécula de água (O10) ao invés da molécula com O11, cuja distância de ligação inicial $\text{Eu}^{3+}\text{--O10} = 2,64 \times 10^{-10}$ m é um pouco maior que para a molécula de água com O11. Neste caso, a água se descoordena com estabilização da energia, mas o afastamento para distâncias mais longas, fora do alcance de interações intermoleculares, aumenta a barreira energética para a descoordenação (Figura 21), de forma semelhante àquela obtida para descoordenação da molécula de água (O11), com barreira de cerca de 60 kJ/mol.

Figura 21: Energia relativa (kJ/mol) em função da distância $\text{Eu}^{3+}\text{--O10}$ (10^{-10} m) para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ obtida com o funcional DFT PBE1PBE.



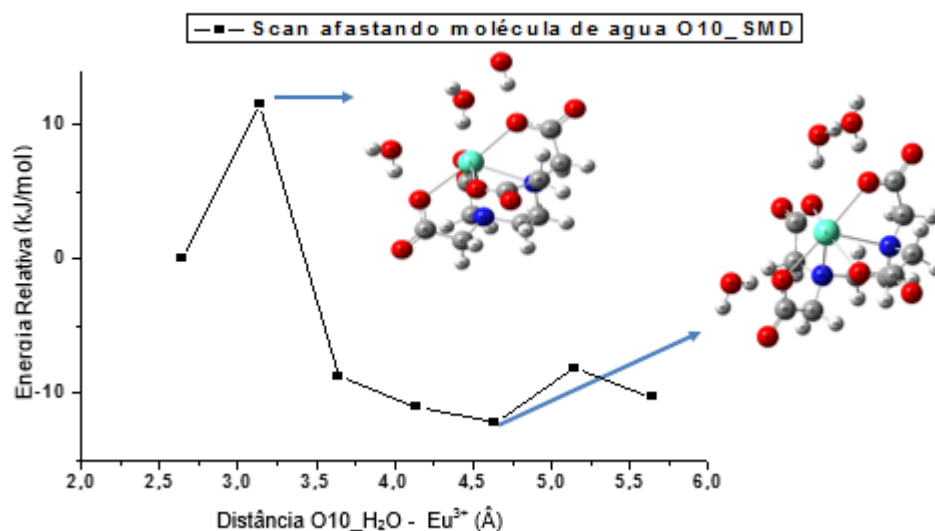
Fonte: Dados da pesquisa.

Assim, foi realizado um novo procedimento de *scan*, também afastando a molécula de H_2O (O10), mas com a inclusão do efeito solvente (água) com um modelo de dielétrico contínuo (SMD), visando verificar se ocorreria uma estabilização da molécula de água que se descoordena, minimizando a possibilidade de formação de ligação de hidrogênio com um dos dentes do ligante EDTA. A barreira para a descoordenação da molécula de água obtida com o modelo SMD foi bem menor, cerca de 22 kJ/mol (Figura 22), mostrando que o campo de reação incluído estabiliza a molécula que se descoordena, favorecendo esse processo.

Este mesmo procedimento foi realizado para os compostos $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, com $\text{Ln} = \text{La}$ (Figura 23) e $\text{Ln} = \text{Lu}$ (Figura 24). A barreira obtida foi de cerca de 26 kJ/mol para $\text{Ln} = \text{La}$ e de cerca de 13 kJ/mol para $\text{Ln} = \text{Lu}$. Esta variação dos valores das barreiras com os íons pode ser explicada em termos do tamanho do íon, visto que íons maiores tendem a se coordenar de forma mais estável com três moléculas de água em complexos com EDTA, enquanto íons menores, com duas moléculas de água, o que torna a

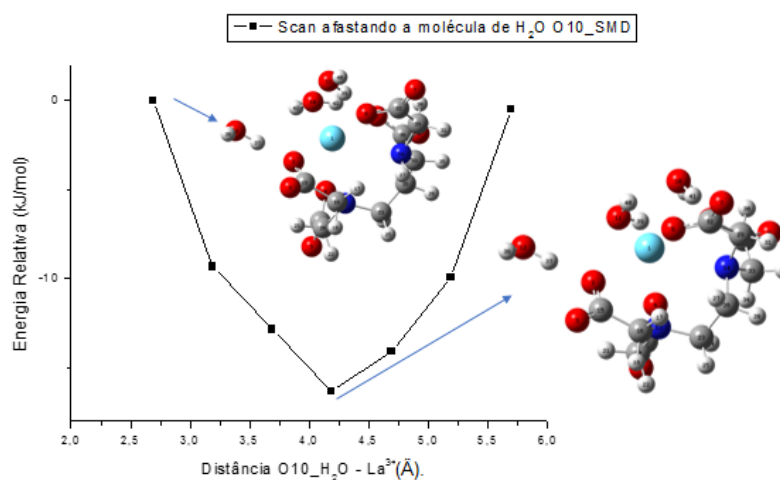
descoordenação de uma terceira molécula de água nessa estrutura mais favorável. De fato, a estrutura do composto com $\text{Ln} = \text{Lu}$ já apresentava inicialmente duas moléculas de água praticamente descoordenadas.

Figura 22: Energia relativa (kJ/mol) em função da distância $\text{Eu}^{3+}\text{--O10}$ (10^{-10} m) para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ obtida com o funcional DFT PBE1PBE e o modelo SMD para tratar o efeito solvente.



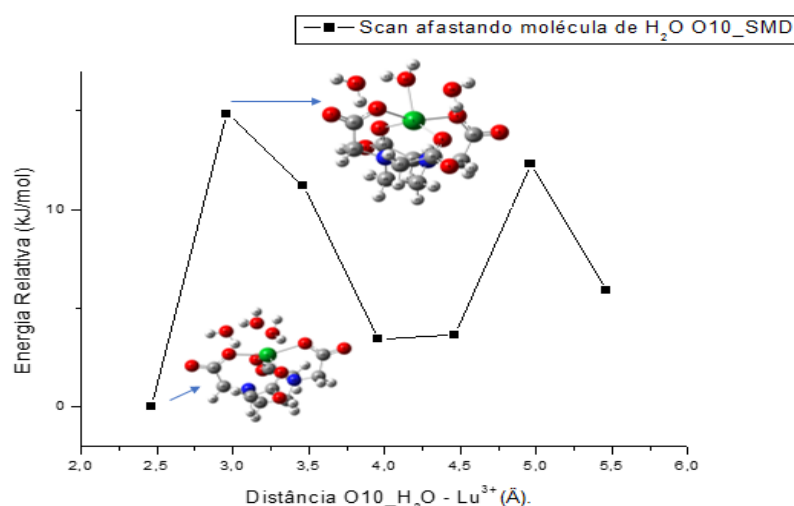
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 23: Energia relativa (kJ/mol) em função da distância $\text{La}^{3+}\text{--O10}$ (10^{-10} m) para o complexo $[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ obtida com o funcional DFT PBE1PBE e o modelo SMD para tratar o efeito solvente.



Fonte: Dados da pesquisa.

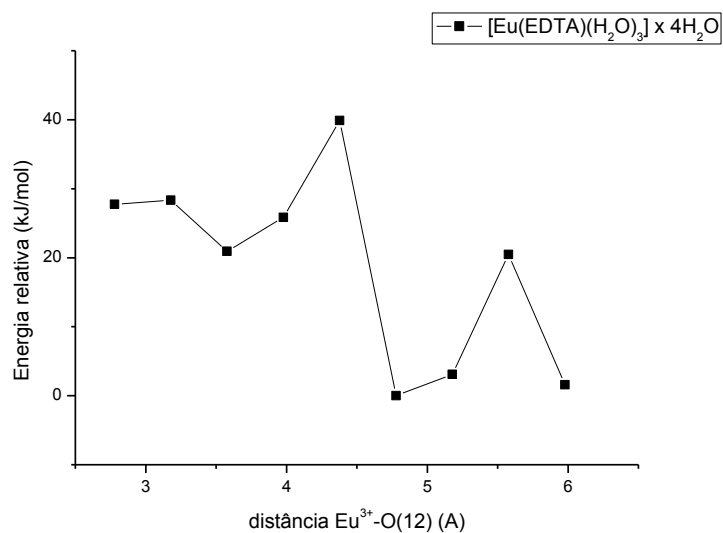
Figura 24: Energia relativa (kJ/mol) em função da distância $\text{Lu}^{3+}\text{--O10}$ (10^{-10} m) para o complexo $[\text{Lu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ obtida com o funcional DFT PBE1PBE e o modelo SMD para tratar o efeito solvente.



Fonte: Dados da pesquisa.

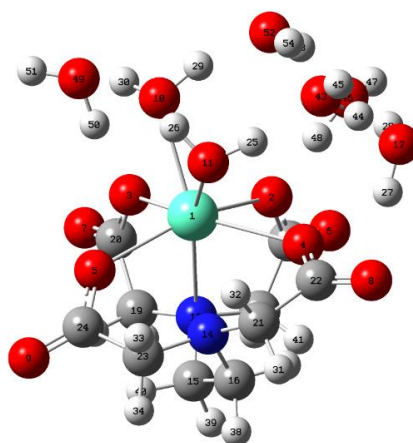
Para finalizar, um outro procedimento de varredura estrutural para o afastamento de uma molécula de água no complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ foi realizado: moléculas de água de hidratação foram adicionadas em torno das moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} . Ao longo da coordenada de reação, um dos dentes do EDTA (N), que inicialmente estava a $2,77 \times 10^{-10}$ m, diminui a distância de ligação ao íon Eu^{3+} para $2,69 \times 10^{-10}$ m, após o afastamento da molécula de água para distâncias maiores que $3,5 \times 10^{-10}$ m, devido ao rearranjo das duas moléculas de água que permanecem coordenadas. O gráfico da Figura 25 mostra que praticamente não há uma barreira de energia para a descoordenação de uma molécula de água, e que, à medida que ocorre a descoordenação de tal molécula, há uma estabilização do sistema. Foram realizadas tentativas para determinação do estado de transição para o processo de descoordenação-coordenação da molécula de água, mas a frequência imaginária encontrada não está associada a esse processo (Figura 26). A varredura (*scan*) realizada para esse composto com as moléculas de água de hidratação utilizando o modelo SMD também foi realizado (Figura 27), indicando que este modelo promove uma forte estabilização ao longo da coordenada de reação.

Figura 25: Energia relativa (kJ/mol) em função da distância $\text{Eu}^{3+}\text{--O12}$ (10^{-10} m) para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida com o funcional DFT PBE1PBE.



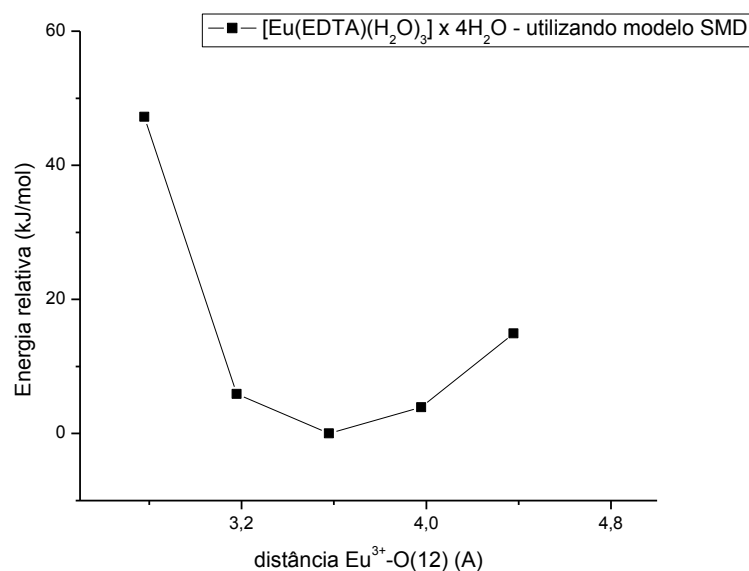
Fonte: Dados da pesquisa

Figura 26: Estado de transição obtido a partir da varredura estrutural para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (estrutura do ponto 4.5 do gráfico da Figura 5.8) obtido com o funcional DFT PBE1PBE.



Fonte: Dados da pesquisa

Figura 27: Energia relativa (kJ/mol) em função da distância $\text{Eu}^{3+}\text{-O12}$ (10^{-10} m) para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtida com o funcional DFT PBE1PBE e o modelo SMD para tratar o efeito solvente.



Fonte: Dados da pesquisa

Os resultados obtidos da labilidade das moléculas de água nos complexos de íons lantanídeos com EDTA mostram que essas moléculas são bastante lábeis e que a inclusão de interações intermoleculares, específicas (moléculas de hidratação explícitas) ou não (modelo de dielétrico contínuo SMD do solvente), promovem estabilização dos complexos e da água que está sendo descoordenada necessária para a correta modelagem do processo de descoordenação dessas moléculas.

5.3 FLUXIONALIDADE ESTRUTURAL EM COMPLEXOS $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x]^-$

Algumas estratégias foram adotadas na tentativa de propor mecanismos da fluxionalidade estrutural de complexos $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x]^-$, visto que a quantidade de moléculas de água (x) depende do íon Ln^{3+} , uma vez que quanto menor o íon, maior o impedimento estérico, bem como a labilidade dessas

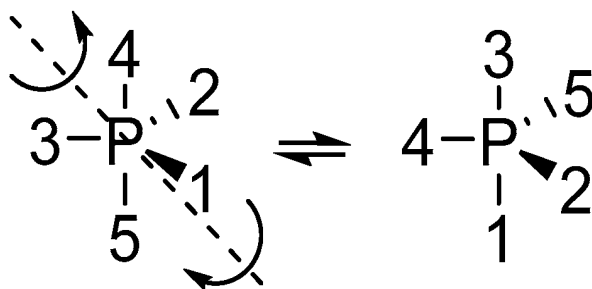
moléculas de água, discutida na seção anterior, pode ter influência em tais mecanismos.

Assim, na subseção 5.3.1. estão descritas as tentativas de determinação de mecanismo de fluxionalidade estrutural via um processo concertado, no qual se realiza a variação de ângulo diédrico (vários ângulos diédricos foram analisados) visando descrever um mecanismo de pseudorrotação; na 5.3.2 estão descritas as tentativas de obtenção de estados de transição baseados em estados de transição associados à mecanismos de fluxionalidade estrutural propostos para complexos de metais de transição com mecanismos já estabelecidos na literatura e na proposição de estruturas aproximadas do estado de transição, a partir das análises realizadas para os resultados obtidos, seguida da discussão geral sobre o possível mecanismo de fluxionalidade estrutural nesses complexos e aspectos gerais da estrutura de compostos desse tipo em solução.

5.3.1. Procedimentos de varredura estrutural de ângulos diédricos

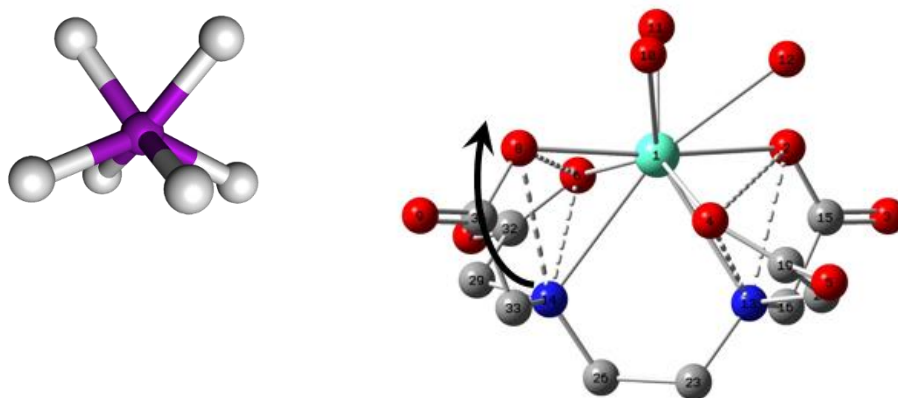
Inicialmente pretendeu-se simular um mecanismo de rotação *turnstile* ou torniquete (Figuras 28 e 6), concentrando no prisma trigonal distorcido do EDTA, definido pelos conjuntos de átomos 2(O,EDTA), 4(O,EDTA), 13(N,EDTA) e 6(O,EDTA), 8(O,EDTA), 14(N, EDTA) em torno do íon metálico central (Figura 29). A ideia deste mecanismo foi de tentar “torcer a borboleta” dos átomos 6-8-13 com relação aos átomos 2-4-13. Para isso, foi realizada a varredura (*scan*) do diedro 2-1-13-8, verificando se os átomos 8, 6 e 14 trocavam de posição.

Figura 28: Mecanismo de rotação torniquete (turnstile).



Fonte: (Krasowska et al., 2016).

Figura 29: Estrutura prismática trigonal distorcida (esquerda) e poliedro de coordenação do composto $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ mostrando os átomos envolvidos na rotação (direita).



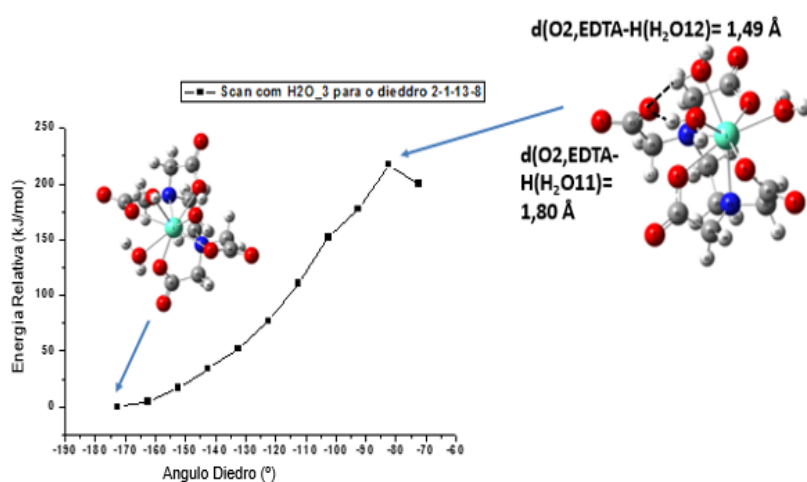
Fonte: Dados da pesquisa.

O perfil energético obtido nesta varredura está mostrado na Figura 30, em que se pode observar que a energia se torna maior ao longo da variação do ângulo, com a descoordenação de um dos dentes do EDTA (O2) e consequente formação de ligação de hidrogênio com as moléculas de água coordenadas (O12 e O11). As distâncias entre os átomos de oxigênio das moléculas de água interagindo por ligação de hidrogênio com o dente do EDTA (O2) na estrutura que corresponde ao ponto com energia mais elevada observado (estrutura 11) correspondem às distâncias $\text{O2}-\text{O12} = 1,49 \times 10^{-10} \text{ m}$ e $\text{O2}-\text{O11} = 1,80 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Devido à descoordenação de um dos dentes do EDTA ao longo desse procedimento, as variações de energia ao longo da variação do ângulo diedro

formado pelos átomos 2, 1, 13 e 8 foram muito elevadas, que é o comportamento esperado para mecanismos dissociativos. Contudo, o alto valor obtido por um mecanismo desse tipo não explica os resultados experimentais registrados na literatura para compostos desse tipo, discutidos no Capítulo 3.

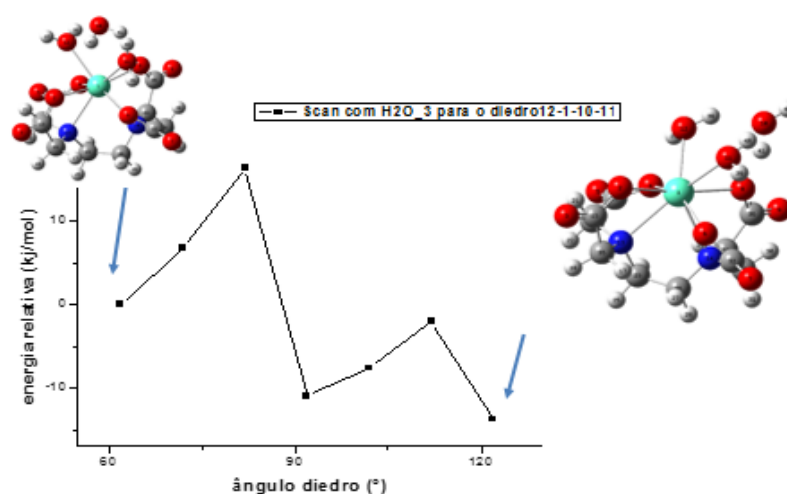
Figura 30: Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (2-1-13-18) para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$.



Fonte: Dados da pesquisa.

Assim, realizou-se um procedimento de varredura (Figura 31) a partir da estrutura 11 da varredura anterior, mas desta vez mudando o diedro a ser variado, a saber, 12(O,água)-1(Eu³⁺)-10(O,água)-11(O,água), correspondente à rotação das moléculas de água coordenadas, mantendo uma delas fixas, para verificar se após a descoordenação daquele dente do EDTA (O2), ele voltaria a se coordenar. Entretanto, isso não foi observado.

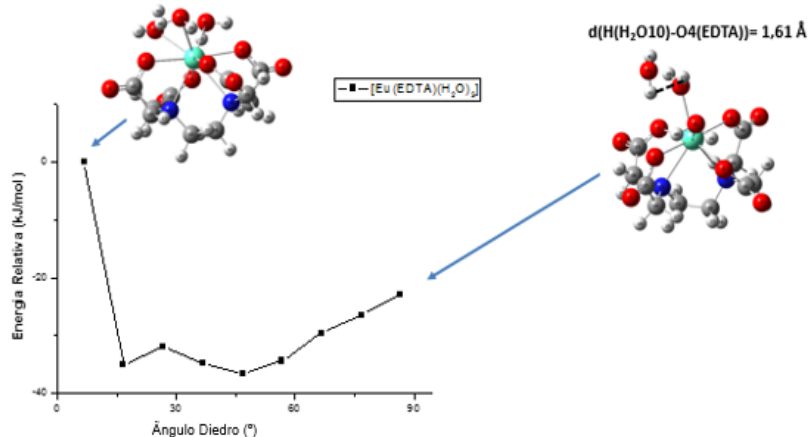
Figura 31: Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (2-1-10-11) para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$.



Fonte: Dados da pesquisa.

O perfil energético para variação de outro ângulo diedro, a saber, 8(O,EDTA)-1(Eu³⁺)-12(O,água)-10(água), também foi avaliado, com o intuito de se verificar se os 6 dentes do EDTA se mantêm coordenados ao longo de tal varredura estrutural. Nesse caso, verificou-se que a energia inicialmente diminuiu bastante ao longo da variação do diedro, além de haver a descoordenação da molécula de água (O10) e ser mantida a coordenação dos 6 dentes do ligante EDTA. A Figura 32 mostra uma pequena dependência da energia relativa com esse ângulo.

Figura 32: Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (8-1-12-10) para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$.

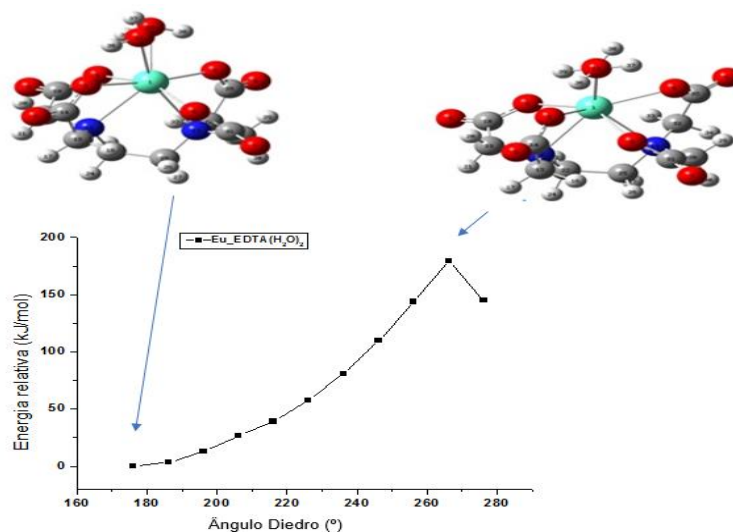


Fonte: Dados da pesquisa.

Tendo em vista os resultados discutidos na seção anterior, acerca da labilidade das moléculas de água em compostos desse tipo, bem como os resultados discutidos nessa subseção, foram realizados três procedimentos de varreduras para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$: variação do diedro 2(O,EDTA)-1(Eu^{3+})-12(N,EDTA)-8(O,EDTA), no qual a rotação dos ligantes leva à uma interconversão estrutural, cuja barreira para tal processo foi determinada como sendo de cerca de 180 kJ/mol (Figura 33); variação do diedro 13(N,EDTA)-1(Eu^{3+})-10(O,água)-11(O,água), que levou à resultados semelhantes aos obtidos com a variação do diedro 2-1-12-8 (Figura 34); e variação do ângulo 10(O,água)-1(Eu^{3+})-12(N,EDTA)-4(O,EDTA), no qual uma das moléculas de água (O10) se descoordena e passa a formar ligações de hidrogênio com a molécula de água coordenada (O11) e com um dos dentes do EDTA (O6) (Figura 35).

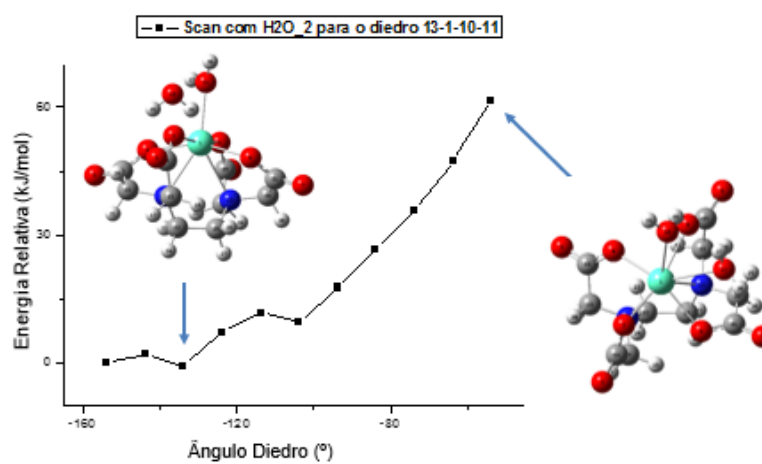
Também foram realizados procedimentos de varredura estrutural para variação dos diedro envolvendo outros átomos, tais como 1(Eu^{3+})-4(O,EDTA)-6(O,EDTA)-13(N,EDTA) e 2(O,EDTA)-1(Eu^{3+})-12(N,EDTA)-4(O,EDTA), mas nenhum deles mostrou uma barreira característica da fluxionalidade observada experimentalmente.

Figura 33: Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (2-1-12-8) para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.



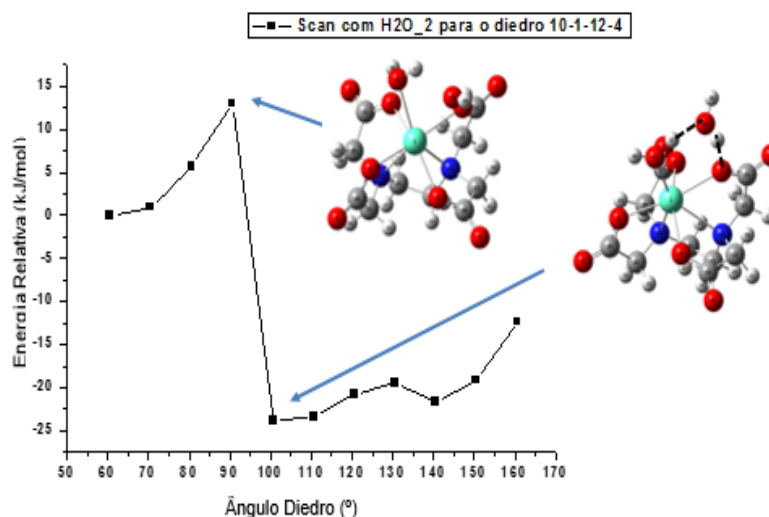
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 34: Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (13-1-10-11) para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 35: Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (10-1-12-4) para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.



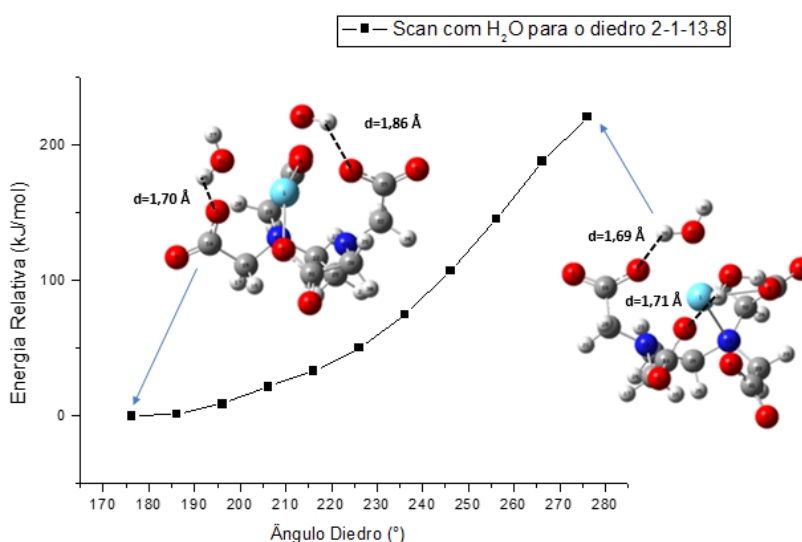
Fonte: Dados da pesquisa.

Tendo em vista que uma das três moléculas de água praticamente encontra-se descoordenada nas estruturas moleculares obtidas após o procedimento de otimização de geometria, o procedimento de varredura para o mesmo diedro foi realizado para o composto com apenas duas moléculas de água coordenadas: $[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Resultados semelhantes ao perfil energético da Figura 36 foram obtidos, no qual foram observadas formações de ligações de hidrogênio devido à descoordenação de dentes do ligante EDTA ao longo do procedimento: a descoordenação da estrutura inicial ocorreu nos dentes O(2,EDTA) - $2,521 \times 10^{-10}$ m e O(8,EDTA) - $2,505 \times 10^{-10}$ m e na estrutura final ocorreu nos dentes O(6,EDTA) - $2,500 \times 10^{-10}$ m e O(8,EDTA) - $2,912 \times 10^{-10}$ m, como mostrado na Figura 37. De fato, essa tentativa deve ter ocasionado alguma mudança estrutural pouco provável, pois o íon La^{3+} está com coordenação insaturada na estrutura final que apresenta energia bastante elevada.

Esta mesma tentativa foi realizada para o complexo $[\text{Lu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, que apresentou uma variação de energia que se torna maior ao longo da variação do ângulo diédrico. Vale ressaltar que para essa estrutura, logo no início

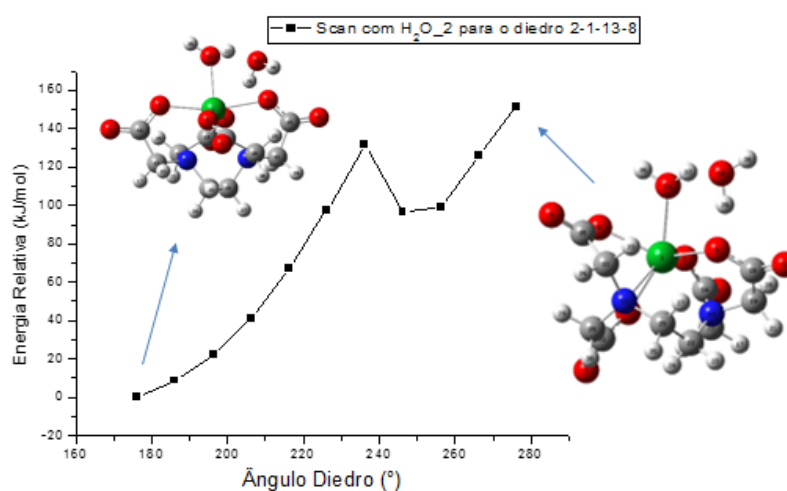
da varredura, apenas uma molécula de água se encontra coordenada ao íon metálico (Figura 38), que é esperado pelo fato do íon Lu^{3+} ser o menor íon dentre os íons da série lantanídica.

Figura 36: Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (2-1-13-18) para o complexo $[\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 37: Energia relativa (kJ/mol) em função do ângulo diédrico (2-1-13-18) para o complexo $[\text{Lu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.



Fonte: Dados da pesquisa.

Foram realizadas inúmeras tentativas para se determinar estados de transição dos mecanismos concertados nos quais a variação de ângulos diedros leva à interconversão estrutural nos complexos de íons lantanídeos com EDTA.

Entretanto, as estruturas encontradas a partir dos perfis energéticos descritos acima mostram uma frequência imaginária associada aos movimentos intramoleculares do EDTA (Tabela 5), em particular, da ligação $\text{—NCH}_2\text{—CH}_2\text{N—}$, mostrando barreiras de 42,51 kJ/mol ($\text{Ln} = \text{Eu}$), 10,27 kJ/mol ($\text{Ln} = \text{La}$) e 48,98 kJ/mol ($\text{Ln} = \text{Lu}$).

Foram realizadas tentativas para se remover essas frequências imaginárias e verificou-se que as estruturas obtidas são estruturas de mínimo (Tabela 6).

Tabela 5: Valores das menores frequências (cm^{-1}) obtidas para as estruturas determinadas por procedimento de otimização de estados de transição dos complexos com os íons Eu^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} .

Menores frequências	Frequências (cm^{-1})		
	Eu^{3+}	La^{3+}	Lu^{3+}
1	-209,99	-214,45	-203,02
2	28,53	24,40	32,83
3	50,30	47,45	52,92
4	61,49	59,27	63,21
5	69,00	66,69	65,13

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 6: Valores das frequências (cm^{-1}) mais baixas obtidas para os complexos com os íons Eu^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} após modificação estrutural para remoção de frequência imaginária.

Menores frequências	Frequências (cm^{-1})		
	Eu^{3+}	La^{3+}	Lu^{3+}
1	31,64	38,38	42,41
2	57,55	51,18	54,66
3	65,42	60,04	54,92
4	65,78	63,85	65,23
5	72,56	73,23	74,26

Fonte: Dados da pesquisa.

Assim, a partir dos resultados discutidos até aqui, pode-se concluir que processos de rotação dos ligantes em torno do íon metálico envolvem descoordenação de uma molécula de água, que possuem barreiras relativamente baixas, diferentemente dos casos em que ocorre a quebra de ligação de um dos dentes do ligante EDTA e a manutenção da coordenação de todas as moléculas de água consideradas. Portanto, outras tentativas foram realizadas baseadas na proposição da geometria do estado de transição, que serão discutidas na subseção 5.3.2.

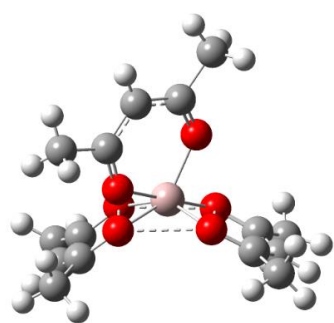
5.3.2 Aspectos estruturais gerais e as estruturas dos prováveis estados de transição envolvidas na fluxionalidade estrutural

Cálculos de otimização para a busca de estados de transição (TS – *transition state*) baseados em outros compostos que apresentam interconversão estrutural via mecanismo de Bailar ou Ray-Dutt em complexos hexacoordenados com íons de metais de transição foram realizados. Os cálculos foram baseados na estrutura cristalográfica dos complexos $[Al(acac)_3]$ (SHRIDOKER et al., 2010) e $[Co(EDTA)]^-$ (OKAMOTO et al., 1978).

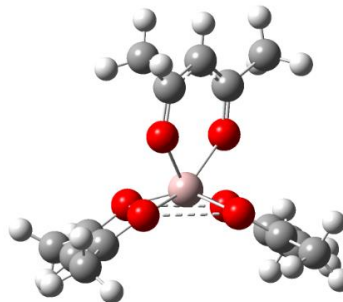
Vale ressaltar nesse ponto a natureza da ligação química entre os íons lantanídeos e os ligantes. Ligantes coordenados a íons lantanídeos são, em geral, mais lábeis que quando coordenados a metais de transição, com ligações metal-ligante predominantemente iônicas, as estruturas moleculares basicamente são determinadas pelas interações entre os ligantes e, além disso, a contribuição de campo ligante é muito pequena. Assim, essas diferenças devem ser levadas em consideração na comparação entre os mecanismos propostos para compostos contendo íons lantanídeos e aqueles propostos na literatura para complexos de alguns metais de transição.

As estruturas dos estados de transição para os mecanismos de Bailar e Ray-Dutt, possíveis para complexos contendo metais pode ser imaginada como sendo formadas pelo movimento distorcido da ligação perpendicular ao plano do papel em que se mostra a figura (passando pelos intermediários mostrados nas Figuras 38a e b), ao girar o ligante de forma que fique perpendicular aos outros ligantes, em que o mecanismo é o de Ray-Dutt (Figura 38c), e em direção aos outros ligantes, em que o mecanismo é o de Bailar (Figura 38d). A partir dessas estruturas, foram realizados cálculos de otimização dos TS's a partir das modificações estruturais utilizando o programa GaussView 5.0.

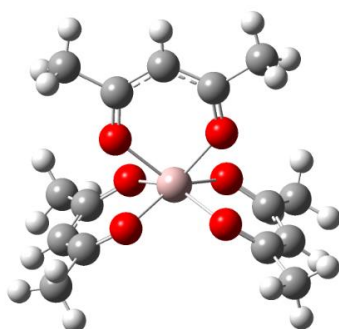
Figura 38: Estruturas moleculares propostas para espécies intermediárias (a e b) nos mecanismos de Bailar e Ray-Dutt e as estruturas dos respectivos estados de transição (c e d).



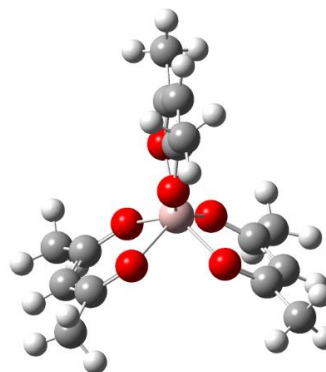
(a) Intermediário 1



(b) Intermediário 2



(c) TS – mecanismo Ray-Dutt



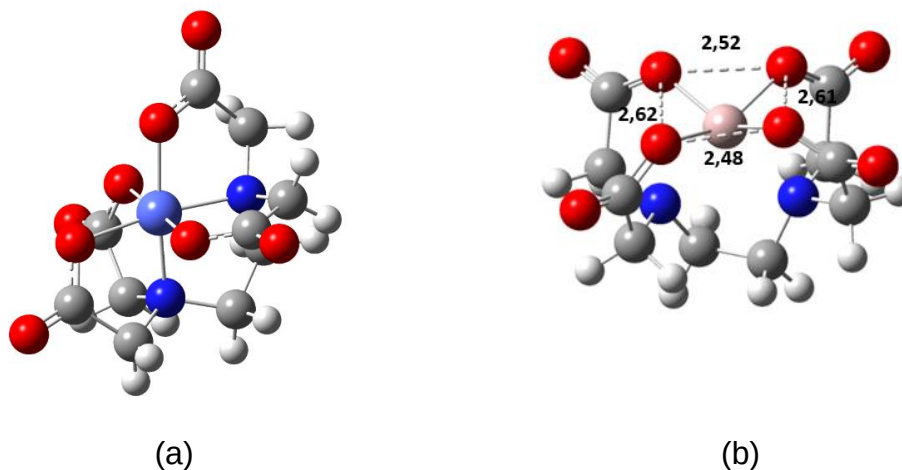
(d) TS – mecanismo Bailar

Fonte: Dados da pesquisa.

Apenas o TS relativo ao mecanismo de Ray-Dutt foi obtido (Figura 38d). O fato do TS relativo ao mecanismo de Bailar não ter sido obtido, levou a proposição de outra tentativa: trocar o ligante acac pelo EDTA, ou seja, realizar um cálculo com os complexos de cobalto (Figura 39a) e alumínio e o ligante EDTA para, posteriormente, tentar a rotação e posterior obtenção do estado de transição de Bailar. A estrutura mostrada na Figura 39b foi obtida por um procedimento de busca de estado transição. Ela mostra a formação de uma estrutura plana quase-quadrática com os oxigênios dos grupos acetatos no composto $[\text{Al}(\text{EDTA})]^-$. Embora tenham sido encontradas duas frequências imaginárias para essa estrutura, uma delas está associada a um mecanismo de torção do ligante EDTA. A outra frequência imaginária está associada ao movimento intramolecular de rotação da ligação $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ no EDTA. Para o complexo com o cobalto e o ligante EDTA, não foi encontrado estado de transição relacionado ao movimento de torção do ligante EDTA. O estado de

transição encontrado possui uma frequência imaginária também associada ao movimento intramolecular, $\text{CH}_2\text{--CH}_2$, do ligante.

Figura 39: (a) Estrutura cristalográfica do complexo de cobalto com o ligante EDTA e (b) estrutura molecular obtida após o procedimento de otimização do estado de transição com alumínio. As distâncias mostradas estão em 10^{-10} m.



Fonte: (a) (OKAMOTO et al., 1978) e (b) dados da pesquisa.

Com base na estrutura do estado de transição em complexos deste tipo, foi proposta a possibilidade de coordenação do ligante EDTA de modo que a geometria do estado de transição se assemelhasse aos estados de transição dos mecanismos de Bailar ou Ray-Dutt em compostos de metais de transição. Assim, inicialmente foi avaliada a rotação das moléculas de água coordenadas ao íon no composto com duas moléculas de água, $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, por meio de um procedimento de varredura estrutural, na tentativa de girar essas moléculas de água em torno do eixo que passa entre elas e pelo íon Eu^{3+} . Ao longo desse procedimento ocorreu uma dissociação dos dentes do ligante EDTA, que manteve as distâncias C-C muito longas e, portanto, levou ao aumento muito grande na energia entre alguns pontos (estruturas) em que ocorre esse comportamento ao longo da coordenada de reação. Também se observou que, ao final deste procedimento, esses ligantes ficaram muito próximos e a geometria não convergiu. Também foi tentada a rotação no sentido oposto.

Várias outras tentativas foram realizadas, entretanto, os procedimentos levaram à descoordenação de alguns dentes do EDTA e consequente aumento elevado de energia do sistema, o que não está de acordo com os dados

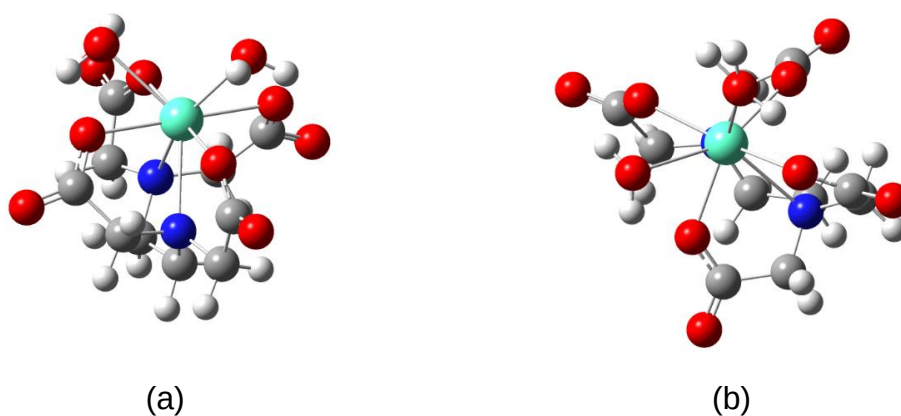
experimentais. Por exemplo, uma das tentativas foi a varredura do diedro 34-1-3-2. Ao longo desse procedimento ocorrem duas dissociações simultâneas entre grupos do EDTA, levando a um aumento de energia de mais de 1100 kJ/mol. Além disso, uma das duas moléculas de água se descoordena.

Contudo, algumas estruturas obtidas ao longo desses procedimentos foram interessantes. Por exemplo, uma delas se mostrou adequada para a realização de um procedimento de varredura para avaliação da descoordenação de uma das águas e o comportamento obtido foi similar àquele discutido na seção 5.2. Além disso, esses procedimentos auxiliaram na determinação de estruturas plausíveis para serem utilizadas na busca do estado de transição (TS).

Assim, a partir dos resultados e das análises realizadas, pode-se propor que o TS para o processo de rotação do ligante deve ser aquele no qual, semelhante ao que acontece no mecanismo torniquete para espécies pentacoordenadas, no qual a estrutura se apresenta similar à um quadrado em torno do íon, a partir dos átomos de oxigênio dos grupos acetatos, (Figura 40a), e essa estrutura conectaria duas estruturas distintas.

A estrutura do TS proposta foi otimizada com várias restrições nas distâncias de ligação metal-ligante, ângulos e ângulos diedros, de modo que o poliedro de coordenação se mantivesse fixo. Em seguida, foi realizado um procedimento de busca do TS a partir dessa estrutura, mas o estado de transição encontrado (cuja frequência imaginária $\sim 107 \text{ cm}^{-1}$) não possui os átomos de oxigênio dos grupos acetatos formando um quadrado (Figura 40b). De fato, a estrutura obtida corresponde a um TS associado à mudança do ângulo de uma das moléculas de água, que poderia levar à formação de ligação de hidrogênio com dentes do ligante EDTA e, portanto, não está associado ao mecanismo desejado.

Figura 40: (a) Estrutura inicial proposta para o estado de transição com formação de um quadrado pelos átomos de oxigênio dos grupos acetatos e (b) a estrutura obtida após o procedimento de otimização.



Fonte: Dados da pesquisa.

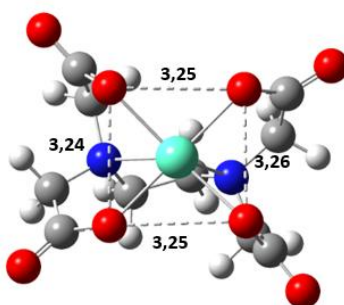
Baseado nessa análise, foi sugerido outro possível mecanismo de interconversão estrutural em compostos desse tipo. Esse mecanismo deve envolver a ligação de hidrogênio dessas moléculas de água com os dentes O4 e O5 do EDTA. Assim, as moléculas de água coordenadas favorecem a formação de ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio dos grupos acetatos, fornecendo duas estruturas isoméricas distintas.

Além disso, ao longo do procedimento de otimização desse TS, foram geradas várias estruturas, algumas delas nas quais ocorreu a descoordenação do nitrogênio ($\text{Eu}^{3+}\text{-N}$). Também foi observado que houve uma diminuição grande da energia nos primeiros passos da otimização, ou seja, a estrutura inicial estava muito tensionada. Assim, tentou-se eliminar essas tensões antes de continuar a busca do TS, realizando inicialmente uma otimização, em que o poliedro de coordenação foi mantido fixo (ângulos e distâncias). Para isso, foi escolhida uma nova estrutura, cuja frequência imaginária devesse estar associada a outro movimento, que poderia levar ao TS desejado. A primeira estrutura do procedimento de otimização do TS realizado foi escolhida, pois possuía um autovalor da matriz Hessiana maior que para a estrutura do TS obtida. Então, inicialmente foi realizado um cálculo das frequências vibracionais dessa estrutura, no qual foram verificadas a existência de mais de uma frequência imaginária. A partir dessa estrutura, foram eliminadas as tensões e realizada uma nova busca do estado de transição.

De fato, as moléculas de água estão causando o aparecimento das constantes de força negativas. Sendo assim, foram realizadas tentativas de otimizar a estrutura do TS com os grupos acetatos no plano sem as moléculas de água de coordenação. Com esse procedimento, foi obtida uma estrutura quadrática plana ligeiramente distorcida com os oxigênios dos grupos acetatos (Figura 41 e 42a) que se espera ser o estado de transição da isomerização- Λ,Δ . Vários cálculos de coordenada intrínseca de reação (*Intrinsic Reaction Coordinate – IRC*) foram realizados para confirmar que o TS obtido conecta os isômeros propostos e está realmente associado ao mecanismo de interconversão estrutural, porém devido à rigidez apresentada no complexo estudado, os cálculos ainda não tiveram êxito e, portanto, novos procedimentos deverão ser tentados.

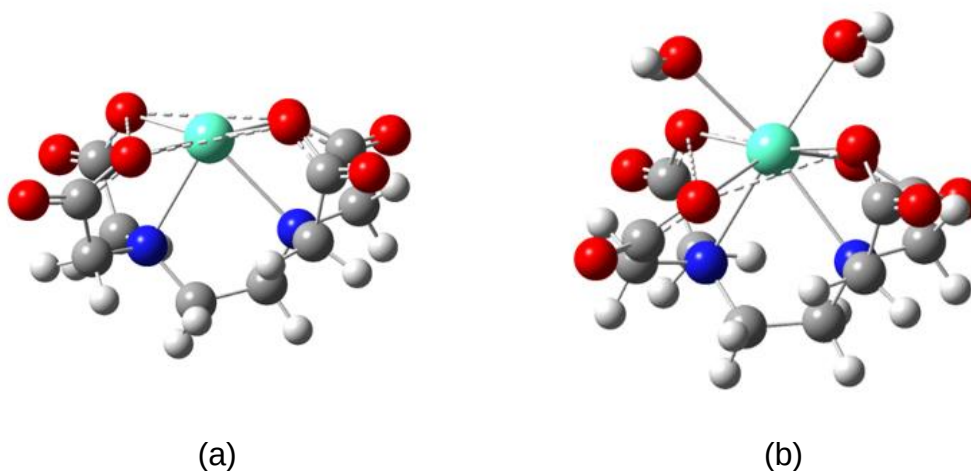
O estado de transição encontrado foi utilizado para a determinação do estado de transição para o composto com duas moléculas de água coordenadas, $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. A Figura 42b mostra a estrutura obtida. Para comparação, também está mostrada a estrutura do composto $[\text{Eu}(\text{EDTA})]^-$ em outro ângulo. Observa-se que a inclusão das moléculas de água de coordenação torna a estrutura quadrática plana formada pelos átomos de oxigênio dos grupos acetatos mais distorcida.

Figura 41: Estrutura quadrática plana com os oxigênios dos grupos acetatos obtida para o possível estado de transição da isomerização- Λ,Δ do complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})]^-$. As distâncias mostradas estão em 10^{-10} m.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 42: Estruturas quadráticas planas com os oxigênios dos grupos acetatos obtidas para os estados de transição da isomerização- Λ,Δ dos complexos (a) $[\text{Eu}(\text{EDTA})]^-$ e (b) $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

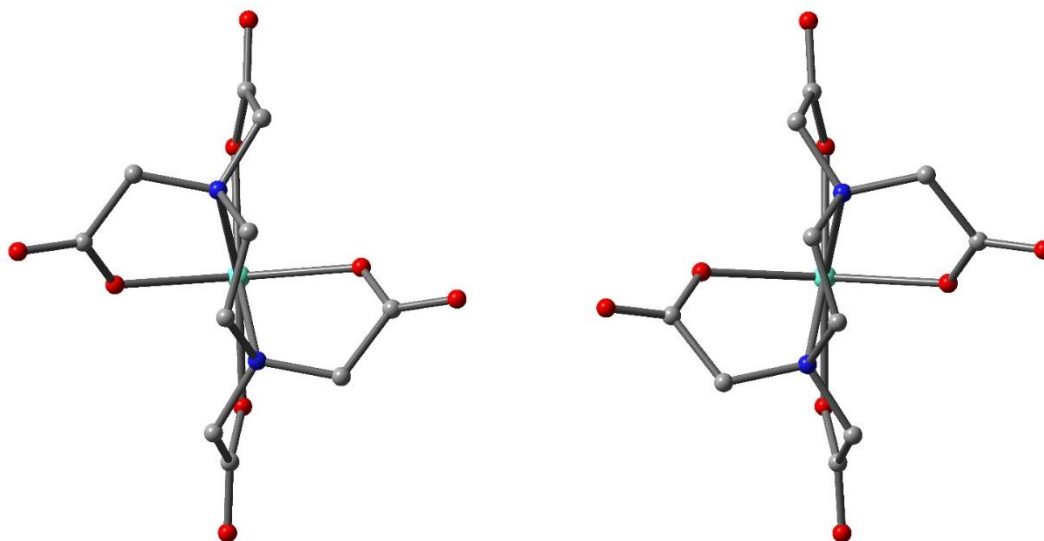


Fonte: Dados da pesquisa.

As estruturas para os isômeros em questão foram determinadas e estão mostradas na Figura 43. A nomenclatura adotada foi a mesma da Figura 11. As estruturas aparecem nesta figura orientadas ao longo do eixo C_2 e se pode perceber que são imagens especulares. O enantiômero da esquerda na Figura 43 é helicoidal pela mão esquerda e, portanto, tem estereoquímica Λ (*left handed*), enquanto o da direita é helicoidal pela mão direita e tem estereoquímica Δ (*right handed*). Logo, os complexos otimizados são quirais e devem estar sujeitos à racemização ou isomerização- Λ,Δ . Como são enantiômeros, terão as mesmas propriedades espectrais. Vale ressaltar que a diferença de energia entre essas estruturas obtida no nível de teoria PBE1PBE/MWB52/6-31+G(N,C,O)/6-31G(H) é zero, como deveria ser, visto que se tratam de enantiômeros.

Além disso, a energia de Gibbs de ativação, relativa ao estado de transição mostrado na Figura 41, corresponde a $\Delta^\ddagger G = 71,98 \text{ kJ/mol}$, que mostra que esse mecanismo não é compatível com a fluxionalidade observada por RMN dependente da temperatura.

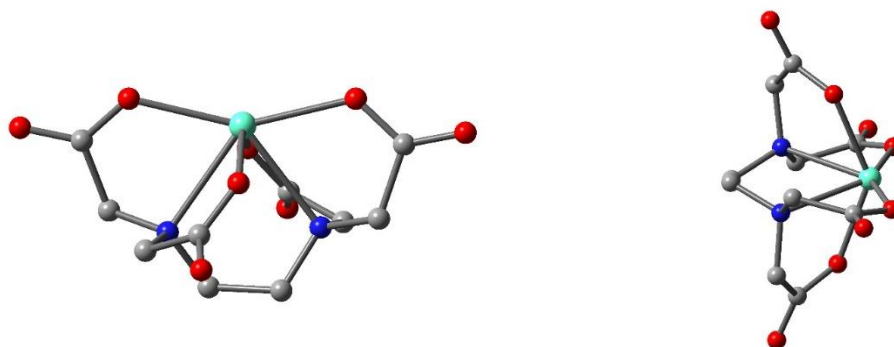
Figura 43: Estruturas dos enantiômeros Λ (esquerda) e Δ (direita) do complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})]^-$ obtidas com o funcional PBE1PBE nas orientações ao longo do eixo C_2 .



Fonte: Dados da pesquisa.

Algumas considerações sobre as estruturas moleculares obtidas e cristalográficas precisam ser refeitas nesse ponto: Partindo-se da estrutura cristalográfica sem as águas de coordenação, a estrutura otimizada com o funcional PBE1PBE forneceu a estrutura apresentada na Figura 44. Claramente a estrutura otimizada não apresenta o plano de simetria presente na estrutura cristalográfica. De fato, a estrutura otimizada é quiral e similar à estrutura proposta para o complexo $[\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (Figura 3, MAIGUT et al., 2007). A quiralidade fica evidente na Figura 43 que ilustra os enantiômeros Λ e Δ .

Figura 44: Estrutura do complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})]^-$ obtida com o funcional PBE1PBE partindo-se da cristalográfica (Mondry & Janicki, 2006) sem as águas de coordenação.

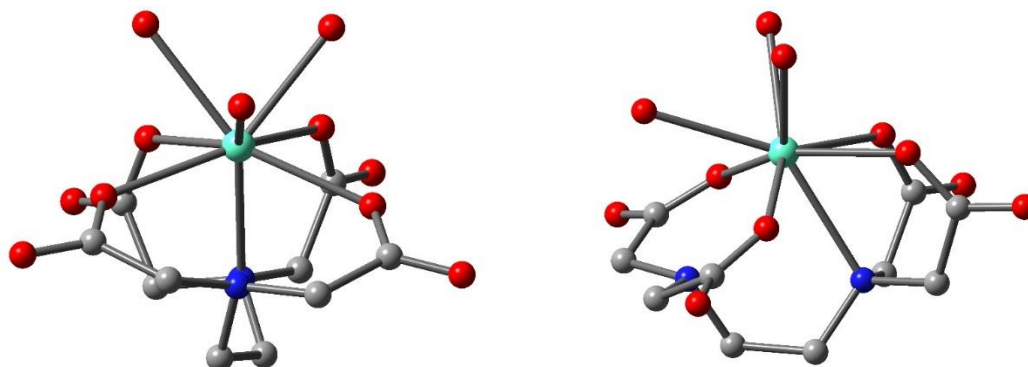


Fonte: Dados da pesquisa.

Se compararmos com mais detalhes com a estrutura cristalográfica obtida por MONDRY e JANICKI, 2006 e (Figura 17), fica claro da Figura 45 (estrutura cristalográfica mostrada em outra orientação para facilitar a discussão) que os dois nitrogênios não são equivalentes, pois um está quase descoordenado, $\text{Eu}^{3+}\text{-N} = 273 \text{ pm}$, enquanto o outro está coordenado, $\text{Eu}^{3+}\text{-N} = 262 \text{ pm}$, e cuja geometria dos acetatos ligados ao nitrogênio distante 273 pm (N273) é diferente da geometria dos acetatos ligados ao N262. No N273 os grupos acetatos estão coplanares, enquanto no N262 aproximadamente paralelos. O aspecto mais relevante da orientação ao longo do eixo N—N na Figura 45 é que fica evidente o plano de simetria passando pelo oxigênio da água, Eu^{3+} e os nitrogênios. Esse plano de simetria deve surgir devido à fluxionalidade conformacional do grupo $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ (“*ring puckering*”). A presença desse plano de simetria torna essa estrutura aquiral, ou seja, é o composto meso associado aos centros quirais nos nitrogênios. Essa mesma análise se aplica ao complexo sem as água $[\text{Eu}(\text{EDTA})]$ —apresentada na Figura 46.

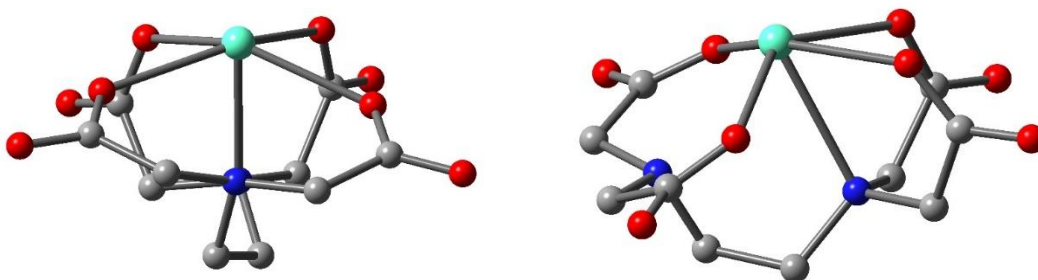
Logo, os diferentes sinais que aparecem nos espectros de RMN devem ser devidos à fluxionalidade estrutural entre os enantiômeros Λ - Δ e o composto meso. O mecanismo da fluxionalidade deve seguir o caminho da otimização da geometria que levou do composto meso a um dos enantiômeros. Logo, analisando-se as estruturas durante a otimização pode-se obter geometrias aproximadas para o estado de transição. Entretanto, o método computacional utilizado não encontrou a estrutura meso como uma estrutura de mínimo, provavelmente porque as águas coordenadas modificam a estrutura para realizar ligações de hidrogênio, principalmente com os grupos acetatos, e os gradientes iniciais da estrutura cristalográfica estão grandes e induzem modificações significativas.

Figura 45: Estrutura cristalográfica (Mondry e Janicki, 2006) do complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ na orientação ao longo do eixo N—N (à esquerda) e na orientação perpendicular do eixo N—N (à direita).



Fonte: (Mondry e Janicki, 2006).

Figura 46: Estrutura cristalográfica (Mondry e Janicki, 2006) do complexo sem as águas de coordenação $[\text{Eu}(\text{EDTA})]^-$ na orientação ao longo do eixo N—N (à esquerda) e na orientação perpendicular do eixo N—N (à direita).



Fonte: (Mondry e Janicki, 2006).

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSÕES

A fluxionalidade estrutural do ligante EDTA e a labilidade da água nos complexos $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Lu}; n = 0, 2, 3$) foram investigadas com sucesso utilizando métodos quânticos de modelagem molecular. Diversos funcionais DFT (PBE1PBE, B3LYP, M06-2x, WB97, WB97X e WB97XD) e métodos semiempíricos (Sparkle-AM1 e Sparkle-PM3) foram avaliados e o funcional PBE1PBE foi o mais adequado para descrever as estruturas dos complexos comparadas às estruturas cristalográficas e, portanto, foi escolhido nas investigações das propriedades estruturais, termoquímicas e cinéticas.

Os resultados mostraram que as moléculas de água nos complexos $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ são bastante lábeis, o que é consistente com as observações experimentais em sistemas semelhantes. Vale ressaltar que, a inclusão dos efeitos do solvente via moléculas de hidratação explícitas e/ou via modelo de dielétrico contínuo (SMD) foi importante e necessária para estabilizar os produtos como também para a modelagem apropriada do processo de dissociação da água. Esses resultados mostram ainda que as moléculas de água podem estar coordenadas de maneiras diferentes fornecendo duas estruturas isoméricas distintas que podem explicar a dependência com a temperatura das transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ observada no complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, além do possível equilíbrio $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^- (\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ envolvendo mudança no número de coordenação do íon Eu^{3+} .

A fluxionalidade estrutural do EDTA em complexos $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ foi investigada em detalhes utilizando técnicas de varredura de coordenadas (distâncias interatômicas e ângulos diédricos). Tomando-se como referência a isomerização- Λ, Δ em complexos octaédricos idealizados com EDTA, verificou-se que os mecanismos de rearranjo intramolecular de Bailar e de Ray-Dutt envolviam estruturas intermediárias com energias muito elevadas e, portanto, inconsistentes com as observações experimentais de RMN com temperatura variável. Também o mecanismo envolvendo a descoordenação do nitrogênio do EDTA e a inversão da sua geometria envolveu intermediários muito energéticos

e foi descartado para explicar a fluxionalidade desse ligante. Esse resultado é consistente com as observações experimentais para o complexo $[\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Foi então proposto um novo mecanismo não-dissociativo envolvendo a linearização das ligações (acetato)O–Eu–O(acetato) formando uma estrutura quadrática plana com os oxigênios dos grupos acetatos do EDTA coordenados ao Eu^{3+} . Com essa estrutura aproximada, foi obtido um possível estado de transição da isomerização- Λ, Δ . Logo, os diferentes sinais que aparecem nos espectros de RMN devem estar associados à fluxionalidade estrutural entre os enantiômeros Λ, Δ e o composto meso.

6.2 PERSPECTIVAS

Esse estudo da fluxionalidade estrutural em complexos com íons lantanídeos e o ligante EDTA, $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, um ligante polidentado amplamente utilizado como agente quelante na sua forma desprotonada, forneceu detalhes atômicos dos mecanismos fluxionais e da labilidade da água. Deste modo, através da metodologia aplicada e resultados obtidos, espera-se que este estudo:

- ✓ Contribua para a análise de outros sistemas moleculares propondo, assim, novas alternativas para o entendimento da supressão da luminescência de compostos em solução, explicando o menor rendimento quântico em solução quando comparado com o estado sólido;
- ✓ Possibilite a compreensão dos fatores que influenciam as barreiras de energia da interconversão estrutural, auxiliando na proposição de compostos de coordenação que sejam mais eficientes em seus propósitos, tais como intensificação de luminescência, com reatividade e/ou taxas de troca de água com o meio controladas, entre outros.

Outros fatores também podem ser detalhados no estudo dos complexos com íons lantanídeos e o ligante EDTA, tais como:

- ✓ Utilização de novas tentativas de cálculos de IRC, tanto para o complexo estudado quanto para complexos com derivados do ligante EDTA;

- ✓ Obtenção da estrutura meso para o complexo com EDTA e determinação do mecanismo que interconecte essa estrutura com a estrutura dos enantiômeros.
- ✓ Estudo do efeito da quelação do ligante EDTA versus “meio-EDTA”, que corresponde à metade da estrutura do ligante EDTA;
- ✓ Obtenção do estado de transição para o complexo com o “meio-EDTA” e tipos de mecanismos existentes.

REFERÊNCIAS

ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chem. Soc. Rev.*, v. 42. n. 3, p. 845-856, 2013.

AMATI, M.; LELJ, F. Competition between Bailar and Ray-Dutt paths in conformational interconversion of tris-chelated complexes: a DFT study. *Theor. Chem. Acc.*, v. 120, n. 4-6, p. 447-457, 2008.

ANDRADE, A. V. M.; DA COSTA JÚNIOR, N. B.; SIMAS, A. M.; SÁ, G. F. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes. *Chem. Phys. Lett.*, v. 227, n. 3, p. 349, 1994.

ATKINS, P W; FRIEDMAN, R. *Molecular Quantum Mechanics*. New York: Oxford University Press, 2005.

BA, Y.; HAN, S.; NI, L.; SU, T.; GARCIA, A. dynamic NMR of intramolecular exchange processes in EDTA complexes of Sc^{3+} , Y^{3+} , and La^{3+} . *J. Chem. Educ.*, v. 83, n. 2, p. 296-298, 2006.

BABAILOV, S. P. Nanosized thermometric NMR sensors based on the paramagnetic complex ion pairs of lanthanides(III) for temperature determinations in low-polar nonaqueous solutions. *J. Struct. Chem.*, v. 49, n. 3, p. 553-555, 2008.

BABAILOV, S. P.; CHUIKOV, I. P.; KRUPPA, A. I. Activation energies of intermolecular dynamics in ethylenediaminetetraacetate complexes with lanthanides: An effect of the “gadolinium break”. *Inorg. Chim. Acta*, v. 439, p. 117-122, 2016.

Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Bailar twist. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470862106>>. Acesso em: 25 jan. 2018.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coord. Chem. Rev.*, v. 295, p. 1-45, 2015.

BOWDEN, A.; HORTON, P. N.; PLATT, A. W. G. Lanthanide nitrate complexes of tri isobutylphosphine oxide: solid state and CD_2Cl_2 Solution Structures. *Inorg. Chem.*, v. 50, n. 6, p. 2553, 2011.

BRAMLEY, R.; NYHOLM, R. S.; FIGGIS, B. N. ^{13}C and ^{17}O N.M.R. Spectra of Metal Carbonyl Compounds. *Trans. Faraday Soc.* v. 58, p. 1893-1896, 1962.

BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; MENEZES, J. F. S. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. *J. Alloys Compd.*, v. 303, p. 336, 2000.

BÜNZLI, J-C. G.; CHOPPIN, G. R. Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences. Netherlands: Elsevier, 1989.

BÜNZLI, J-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v. 293–294, p. 19–47, 2015.

CAHOON, J. F.; SAWYER, K. R.; SCHLEGEL, J. P.; HARRIS, C. B. Determining transition state geometries in liquids using 2D-IR. *Science*, v. 319, p. 1819-1823, 2008.

CARVALHO, L. P. Estudo da fluxionalidade estrutural de complexos com íons lantanídeos do tipo $[\text{Eu}(\text{tpip})_3\text{L}]$. In: VII SBQ NORDESTE, 7, 2016, Recife, UFPE, 2016.

CHEN, M-L.; GAO, S.; ZHOU, Z-H. Isolations and characterization of highly water-soluble dimeric lanthanide citrate and malate with ethylenediamine-tetraacetate. *Dalton Trans.*, v. 41, n. 4, p. 1202, 2012.

COTTON, F. A.; DANTI, A.; WAUGH, J. S.; FESSENDEN, R. W. Carbon-13 Nuclear Resonance Spectrum and Low Frequency Infrared Spectrum of Iron Pentacarbonyl. *J. Chem. Phys.* v. 29, n. 6, p. 1427-1428, 1958.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry: A comprehensive text*. New York: John Wiley & Sons, 1930.

CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. Great Britain: Butterworth-Heinemann, 1984.

DAVIS, A. V.; FIRMAN, T. K.; HAY, B. P.; RAYMOND, K. N. d-Orbital effects on stereochemical non-rigidity: Twisted Ti^{IV} intramolecular dynamics. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, n. 29, p. 9484-9496, 2006.

DE SOUZA, K. M. N.; BATISTA, H. J.; BELIAN, M. F.; SILVA, W. E.; SILVA, J. A. B. A comparative study of the structure and luminescence of mono- and dinuclear crown-ether lanthanide complexes. *J. Lumin.*, v. 170, p. 571–587, 2016.

DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 107, n. 13, p. 3902-3909, 1985.

DOLG, M., STOLL, H. e PREUSS, H., Energy adjusted ab initio pseudopotentials for the rare earth elements. *J. Chem. Phys.*, v. 90, n. 3, p. 173-194, 1989.

DUNAND, F. A.; MERBACH, A. E. UV-Vis observation of different $^7F_0-^5D_0$ transitions for both isomeric species in Eu(III) DOTA-like complexes. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 4, n. 12, p. 719-722, 2001.

DUPONT, J. Química Organometálica - Elementos do Bloco D. Porto Alegre: Bookman, 2005.

DUVAIL, M.; VITORGE, P.; SPEZIA, R. Building a polarizable pair interaction potential for lanthanoids(III) in liquid water: A molecular dynamics study of structure and dynamics of the whole series. *J. Chem. Phys.*, v. 130, p. 104501, 2009.

EATON, S. S.; EATON, G. R.; HOLM, R. H.; MUETTERTIES, E. L. Intramolecular rearrangement reactions of tris-chelate complexes. IV. Rearrangements of tris(α -isopropenyl- and α -isopropyltropolonate)metal(III,IV) complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 95, n. 4, p. 1116-1124, 1973.

FREIRE, R. O. Modelo Sparkle: novos avanços para o estudo químico-quântico de complexos de lantanídeos. 2007, 208 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle model for the calculation of lanthanide complexes: AM1 parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). *Inorg. Chem.*, v. 44, N. 9, p. 3399, 2005.

GE, RONG. Escaping from Saddle Points. 2016. Disponível em: <<https://www.offconvex.org/2016/03/22/saddlepoints/>>. Acesso em: 25 jan. 2018.

GEIER, G.; JORGENSEN, C. K. High-resolution visible spectroscopy of two Eu(III) EDTA differing in one molecule of ligated water. *Chem. Phys. Lett.*, v. 9, n. 3, p. 263, 1971.

GENNARO, M. C.; MIRTÌ, P.; CASALINO, C. NMR study of intramolecular processes in EDTA metal complexes. *Polyhedron*, v. 2, n. 1, p. 13-18, 1983.

GOODMAN, J.; GRUSHIN, V. V.; LARICHEV, R. B.; MACGREGOR, S.A.; MARSHALL, W. J.; ROE, D. C. Fluxionality of $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{M}(\text{X})]$ (M = Rh, Ir). the red and orange forms of $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{Cl})]$. Which phosphine dissociates faster from Wilkinson's catalyst?. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 132, p. 12013–12026, 2010.

GRAEPPI, N.; POWELL, D. H.; LAURENCZY, G.; ZÉKÁNY, L.; MERBACH, A. E. Coordination equilibria and water exchange kinetics of lanthanide(III) propylenediaminetetraacetates and other magnetic resonance imaging related complexes. *Inorg. Chim. Acta*, v. 235, n. 1-2, p. 311-326, 1995.

GROMOVA, M.; JARJAYES, O.; HAMMAN, S.; NARDIN, R.; BEGUIN, C.; WILLEM, R. Quantitative 2D EXSY and Dynamic ^{19}F -NMR Studies of the Dynamic Behaviour of the Bidentate Chelate Complex $\text{Ga}(\text{fox})_3$ (fox = 5-fluoro-8-hydroxyquinoline). *Eur. J. Inorg. Chem.*, v. 2000, n. 3, p. 545-550, 2000.

HOARD, J. L.; LEE, B.; LIND, M. D. On the structure-dependent behavior of ethylenediaminetetraacetato complexes of the rare earth Ln^{3+} ions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 87, n. 7, p. 1612-1613, 1965.

IUPAC. Fluxional. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org>>. Acesso em: 25 jan. 2018.

IUPAC. Pseudorotation. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/html/P/P04934.html>>. Acesso em: 25 jan. 2018.

JÓSZAI, R.; PURGEL, M.; PÁPAI, I.; WAKITA, H.; TÓTH, I. Multinuclear NMR and DFT studies of the structure and fluxionality for M^{III} -ethylenediamine-tetraacetate complexes ($M(EDTA)^-$, $M = Al, Ga$ and In) in solution. *J. Mol. Liquids*, v. 131-132, p. 72-80, 2007.

KEPERT, D. L. Structures of Monoadducts of Tris((3-diketonato) Lanthanoid Shift Reagents. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n. 6, p. 617-621, 1974.

KEPERT, D.L. Aspects of the Stereochemistry of Six-Coordination. *Prog. Inorg. Chem.* v. 0, n. 6, p. 617-621, 1974.

KERSTING, B.; TELFORD, J. R.; MEYER, M.; RAYMOND, K. N. Dinuclear catecholate helicates: Their inversion mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 118, n. 30, p. 5712-5721, 1996.

KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chem. Rev.*, v. 102, n. 6, p. 2357, 2002.

KRASOWSKA, D.; CHRZANOWSKI, J.; KIEŁBASIŃSKI, P.; DRABOWICZ, J. Chiral Hypervalent, Pentacoordinated Phosphoranes. *Molecules*, v. 21, n. 11, p. 1573, 2016.

LEHN, J.-M. Perspectives in supramolecular chemistry-from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, v. 29, n. 11, p. 304, 1990.

LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry*. New York: Pearson Education, 2013.

LEWARS, E. *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Dordrecht: Springer, 2003.

LIMA, P. P. ESTUDO Espectroscópico de complexos de íons lantanídeos com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. 2003, 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

LIND, M. D.; LEE, B.; HOARD, J. L. Structure and Bonding in a Ten-Coordinated Lanthanum(III) Chelate of Ethylenediaminetetraacetic Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 87, n. 7, p. 1611-1612, 1965.

MAIGUT, J.; MEIER, R.; ZAHL, A.; VAN ELDIK, R. Elucidation of the solution structure and water-exchange mechanism of paramagnetic $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. *Inorg. Chem.*, v. 47, n. 13, p. 5361-5371, 2008.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. *Quim. Nova*, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

MATSUKAWA, S.; YAMAMICHI, H.; YAMAMOTO, Y.; ANDO, K. Pentacoordinate Organoantimony Compounds That Isomerize by Turnstile Rotation. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 131, n. 10, p. 3418-3419, 2009.

MONDRY, A.; JANICKI, R. From structural properties of the Eu^{III} complex with ethylenediaminetetra(methylenephosphonic acid) (H_8EDTMP) towards biomedical applications. *Dalton Trans.*, n. 39, p. 4702-4710, 2006.

MONTGOMERY, C. D. Mechanisms of pentacoordinate pseudorotation. A molecular modeling study of PF_5 . *J. Chem. Educ.*, v. 78, n. 6, p. 844-846, 2001.

MONTGOMERY, C. D.; SHORROCK, C. Molecular modeling studies of the intramolecular twist mechanisms of racemization for tris chelate complexes. *J. Inorg. Chim. Acta*, v. 328, n. 1, p. 259-262, 2002.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional da densidade. *Quim. Nova*, v. 18, n. 1, p. 1-11, 1995.

NASSIMBENI, R. G.; WRIGHT, M. R. W.; NIEKERK, C. V.; MCCALLUM, P. A. Packing patterns in lanthanide-edta complexes: crystal and molecular structures of sodium triaqua(ethylenediaminetetraacetato)dysprosate(III) pentahydrate and caesium diaqua(ethylenediaminetetraacetato)ytterbate(III) trihydrate. *Acta Cryst.* p. 1341-1345, 1979.

OKAMOTO, K.; TSUKIHARA, T.; HIDAKA, J.; SHIMURA, Y. BULL. Crystal Structure and Absolute Configuration of (+)546-cis(O)-Triammine-(sarcosinate-N-propionato)cobalt(III) (+)546-(Ethylenediamine-tetraacetato)cobaltate(III) Monohydrate. *Chem. Soc. Japan* 1978, v. 51, n. 12, p. 3534-3539, 1978.

OLIVEIRA, M. W. P. Estudos conformacionais em compostos contendo íons lantanídeos. 2008, 145 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

PARKER, D.; KANTHI-SENANAYAKE, P.; WILLIAMS, J. A. G. Luminescent sensors for pH, pO₂, halide and hydroxide ions using phenanthridine as a photosensitiser in macrocyclic europium and terbium complexes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, v. 2, n. 10, p. 2129, 1998.

PEREIRA, D. K. S. Estudos espectroscópicos e estruturais de complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos com ligantes fosfinóxidos. 2014, 149 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

PETERS, J. A.; HUSKENS, J.; RABER, D. J. Lanthanide induced shifts and relaxation rate enhancements. *Prog. NMR Spectrosc.*, v. 28, p. 283-350, 1996.

POLÁSEK, M.; KOTEK, J.; HERMANN, P.; CISAROVÁ, I.; BINNEMANS, K.; LUKES, I. Lanthanide(III) complexes of pyridine-N-oxide analogues of DOTA in solution and in the solid state. A New Kind of Isomerism in Complexes of DOTA-like Ligands. *Inorg. Chem.*, v. 48, n. 2, p. 466-475, 2009.

RZEPA, H. S.; CASS, M. E. In Search of the Bailar and Ray-Dutt Twist Mechanisms That Racemize Chiral Trischelates: A computational study of Sc^{III}, Ti^{IV}, Co^{III}, Zn^{II}, Ga^{III}, and Ge^{IV} Complexes of a Ligand Analogue of Acetylacetonate. *Inorg. Chem.*, v. 46, n. 19, p. 8024-8031, 2007.

ROCHA, R. C.; ARAKI, K.; TOMA, H. E. Intervalence transfer properties of the binuclear m-benzotriazolate and m-benzimidazolate-bis{ruthenium(II)/(III)-edta} complexes. *Inorg. Chim. Acta*, v. 285, p. 197-202, 1999.

ROCHA, G. B.; FREIRE, R. O.; DA COSTA, JR., N. B.; DE SÁ, G. F.; SIMAS, A. M. Sparkle model for AM1 calculation of lanthanide complexes: improved parameters for europium. *Inorg. Chem.*, v. 43, n. 7, p. 2346, 2004.

RODGER, A.; JOHNSON B.F.G. Which is more likely: the Ray-Dutt twist or the Bailar twist? *Inorg. Chem.*, v. 27, n. 18, p. 3061-3061, 1988.

ROMA, A. C. Desenvolvimento e aplicação de métodos quânticos a complexos com íons lantanídeos. 2009, 126 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGÁ, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA JR, E. F. Spectroscopic properties and design of

highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v. 196, p. 166, 2000.

SANTOS, L. L. Fluxionalidade estrutural em complexos contendo íons terras raras com ligantes β -dicetonatos: Uma abordagem teórico-experimental. 2017, 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal Rural Pernambuco, Recife, 2017.

SATO, I.; KADOWAKI, K.; OHGO, Y.; SOAI, K.; OGINOB, H. Highly enantioselective asymmetric autocatalysis induced by chiral cobalt complexes due to the topology of the coordination of achiral ligands, *Chem. Commun.*, v. 0, n. 11, p. 1022-1023, 2001.

SHELINE, R. K.; MAHNKE, H. Angew. The Flipping of CO Ligand Groups in Metal Carbonyl Compounds and its Frequency in $\text{Fe}(\text{CO})_5$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 14, n. 5, p. 314-321, 1975.

SHIRODKER, M.; BORKER, V.; NATHER, C.; BENSCH, W.; RANE, K. S. Synthesis and structure of tris (acetylacetonato)-aluminum(III). *Indian J. Chem.*, v. 49, n. 12, p. 1607-1611, 2010.

SOUZA, A. P.; RODRIGUES, L. C. V.; BRITO, H. F.; ALVES JR. S.; MALTA, O. L. Photoluminescence study of new lanthanide complexes with benzeneseleninic acids. *J. Lumin.*, v. 130, p. 181–189, 2010.

SPRINGER, C. C.; SIEVERS, R. E. Intramolecular isomerization of octahedral complexes by mechanisms not involving bond rupture. *Inorg. Chem.*, v. 6, n. 4, p. 852-853, 1967.

SUN, J.; QU, Q.; WRIGHT, J. When Are Nonconvex Problems Not Scary?, 2015. Disponível em: <<https://arxiv.org/pdf/1510.06096.pdf>>. Acesso em: 25 jun. 2018.

THUNUS, L.; LEJEUNE, R. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Coord. Chem. Rev.*, v. 184, n. 1, p. 125, 1999.

TOMA, H. E.; GIESBRECHT, E.; ROJAS, R. L. E. Linkage isomerism in penta-ammineruthenium(II), (III) complexes of benzotriazole *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* v. 12, n. 12 p. 2469, 1985.

TSE, P.-K.; POWELL, J. E.; POTTER, M. W.; BURKHOLDER, H. R. Complex formation of lanthanide polyaminopolycarboxylates. *Inorg. Chem.*, v. 23, n. 10, p. 1437-1440, 1984.

WADA, A.; WATANABE, M.; YAMANOI, Y.; NISHIHARA, H. Modification of the luminescence spectra of chloro(tetrapyridylcyclotetramine)europium complexes by fine tuning of the Eu–Cl distance with outer-sphere counterions in the solid state, in a polymer matrix and in solution. *Chem. Commun.*, n. 14, p. 1671, 2008.

WIETZKE, R.; MAZZANTI, M.; LATOUR, J.-M.; PÉCAUT, J. Crystal Structure and Solution Fluxionality of Lanthanide Complexes of 2,4,6,-Tris-2-pyridyl-1,3,5-triazine. *Inorg. Chem.*, v. 38, n. 15, p. 3581, 1999.

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

YOUNG, D. C. Computational chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems. New York: John Wiley & Sons, 2001.

ZOLIN, V. F.; TSARYUK, V. I.; KUDRYASHOVA, V. A.; ZHURAVLEV, K. P.; GAWRYSZEWSKA, P.; LEGENDZIEWICZ, J.; SZOSTAK, R. J. Spectroscopy of Eu^{3+} and Tb^{3+} pyridine- and pyrazine-2-carboxylates. *J. Alloys Compd.*, v. 451, n. 1-2, p. 149, 2008.