



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA
NATUREZA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FUNDAMENTAL BACHARELADO EM QUÍMICA

GABRIEL HENRIQUE LIMA MUNGUBA

COMPLEX BUILD: um novo *software* para a construção de complexos de íons
 Ln^{n+} com controle estereoquímico

GABRIEL HENRIQUE LIMA MUNGUBA

COMPLEX BUILD: um novo *software* para a construção de complexos de íons Ln^{n+} com controle estereoquímico

Monografia apresentada ao Bacharelado em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como Trabalho de Conclusão de Curso (TCC), parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química.

Área de Concentração: Química teórica computacional

Orientador: Alfredo Mayall Simas

Coorientador: Dr. Gabriel Aires Urquiza de Carvalho

Recife

2022

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

M966c Munguba, Gabriel Henrique Lima
Complex Build: um novo *software* para a construção de complexos de íons Ln^{n+} com controle estereoquímico / Gabriel Henrique Lima Munguba. – 2022.
235 f.: il., fig., tab.

Orientador: Alfredo Mayall Simas.
Monografia (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2022.
Inclui referências e apêndice.

1. Química. 2. Estereoisomeria. 3. Quiralidade de coordenação. 4. Complexos de lantanídeos. 5. Software de modelagem molecular. I. Simas, Alfredo Mayall (orientador). II. Título.

540

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2022 - 109

GABRIEL HENRIQUE LIMA MUNGUBA

COMPLEX BUILD: um novo *software* para a construção de complexos de íons Ln^{n+} com controle estereoquímico

Monografia apresentada ao
Bacharelado em Química da
Universidade Federal de
Pernambuco, como Trabalho de
Conclusão de Curso (TCC), parte dos
requisitos para obtenção do título de
Bacharel em Química.

Aprovado em: 10/05/2022.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Alfredo Mayall Simas (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Leonis Lourenço da Luz (Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

Dra. Ayla Roberta Borges da Silva Galaço (Examinadora)
Universidade Federal de Pernambuco

À minha família, por todo suporte, apoio, porto seguro, carinho e escuta durante todo esse tempo. Muito obrigado!

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas oportunidades que me foram dadas, e que pela sua Graça os projetos puderam ser desenvolvidos.

À minha família, por estar por perto independente do momento: Nilza, Wellington e Caio, e acrescento também meu cachorro Max, que partiu em 2019.

À equipe do Laboratório de Arquitetura Molecular (LAM), pelas amizades e companheirismo desenvolvidos durante todo esse tempo juntos: Mestre Rogério Vaz, Dra. Camila, Dr. Gabriel Urquiza, Dr. Frederico Teixeira (Fred Vultor), Professora Nathália, Professor Gustavo Moura (Guga) e Professor Alfredo Simas. Todos vocês contribuíram imensamente em minha formação como químico, cientista, e como pessoa.

Às instituições UFPE, Propesqi, CNPq, FACEPE, CAPES, pela estrutura para a realização da pesquisa, pela concessão e manutenção das bolsas de iniciação científica, e pelos demais auxílios.

A todos, meu muito obrigado!

*"I call you to life, oh mysterious forces!
Drowned in the obscure depths
Of the creative spirit, timid
Shadows of life, to you I bring audacity!"* (SCRIABIN, 1907,
p. 93)

RESUMO

Complexos de íons lantanídeos apresentam uma grande variedade de números de coordenação, desde três, até os maiores como doze, sendo oito e nove os mais comuns. Incrementos nestes números de coordenação, entretanto, podem levar a uma explosão combinatória no número de estereoisômeros de coordenação, incluindo o aparecimento de inúmeros pares de enantiômeros; todos, em princípio, estruturas iniciais válidas para cálculos mais sofisticados de modelagem molecular. Para obter todas estas geometrias iniciais, foi desenvolvido o Complex Build Software, que produz, mediante o algoritmo Complex Build, conjuntos completos de geometrias de complexos de lantanídeos, pré-otimizados, com controle de suas estereoisomerias (incluindo também o reconhecimento da quiralidade de coordenação). O algoritmo considera características químicas e topológicas próprias dos ligantes, como graus de liberdades, denticidade, simetria, reconhecimento de ciclos aromáticos, etc, e também introduz um novo potencial interligante chamado *Crowding*. A minimização do *Crowding* com respeito aos graus de liberdade, sob restrições de forma e grupo pontual do poliedro de coordenação, leva à geometria final. Estas geometrias são geradas na forma de arquivos de entrada, prontos para serem submetidos a outros programas de Química Computacional, como ORCA, Gaussian, MOPAC, LUMPAC, Gamess, JOYSpectra, etc. Após as subseqüentes otimizações pelos métodos mais sofisticados, as estruturas produzidas a partir do Complex Build convergem para geometrias finais sem a presença de frequências vibracionais imaginárias, como foi constatado para a ampla maioria dos casos, o que é um indicativo de que correspondem a um mínimo local verdadeiro na superfície de energia potencial. Ao comparar as estruturas otimizadas para um dado complexo, tanto a partir de uma estrutura cristalográfica quanto a partir da estrutura produzida pelo Complex Build, se constata que ambas são tão parecidas que levam a diferenças entre suas entalpias de formação calculadas, em valores absolutos, normalmente menores que 1,0 kcal/mol, o que é suficiente para muitas aplicações. Comprovou-se assim, que os algoritmos de construção de complexos com controle estereoquímico desenvolvidos para o Complex Build levam de fato à produção de boas geometrias de partida. A metodologia do Complex Build é, portanto,

válida para qualquer centro metálico, embora até o momento esteja disponível com maior exatidão apenas para centros formados por íons de metais lantanídeos.

Palavras-chave: estereoisomeria; quiralidade de coordenação; complexos de lantanídeos; otimização de geometria; *software* de modelagem molecular.

ABSTRACT

Lanthanoid ion complexes display a vast range of coordination numbers, from three, to larger ones, as high as twelve, with eight and nine being the most common. Increments in these coordination numbers can lead to a combinatorial explosion in the number of coordination stereoisomers, encompassing innumerable enantiomeric pairs, all of them, in principle, valid initial structures for more sophisticated molecular modeling studies. In order to obtain all these initial geometries, the Complex Build Software was developed, which outputs, using the Complex Build Algorithm: complete sets of pre-optimized lanthanoid complexes geometries with stereochemical control, including the recognition of coordination chirality. The Complex Build Algorithm considers chemical and topological characteristics of the ligands, such as degrees of freedom, denticity, symmetry, aromatic cycles recognition, etc, and also introduces a new inter-ligand potential called Crowding. Crowding minimization with respect to the ligands' degrees of freedom, under coordination polyhedron shape and point group constraints, leads to the final geometry. These geometries are generated in the form of input files, ready to be submitted to other computational chemistry *softwares*, such as ORCA, Gaussian, MOPAC, LUMPAC, Gamess, JOYSpectra, etc. After subsequent optimizations by more sophisticated methods, the structures produced from the Complex Build Software converge to final geometries without the presence of imaginary vibrational frequencies, as was found for the majority of cases, which is an indication that they correspond to true minima on the potential energy surface. When comparing the optimized structures for a given complex, both from a crystallographic structure and from the structure produced by Complex Build, it appears that both are so similar that they lead to differences between their calculated enthalpies of formation, usually less than 1.0 Kcal/mol, which is sufficient for most applications. Therefore, it was proved that the Complex Build Algorithm actually leads to the production of good quality starting geometries with full stereochemical control. Although the Complex Build methodology has been conceived to be valid for any metallic center, in its present implementation, it is available with greater accuracy only for lanthanoid metal ion centers.

Keywords: stereoisomers; coordination chirality; lanthanoid complexes; geometry optimization; molecular modelling *software*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	— Geometrias consideradas por Alfred Werner no estudo dos complexos monometálicos e estereoisômeros de coordenação respectivos para a fórmula geral Ma_4b_2	34
Figura 2	— Estereoisômeros do Diaminodicloroplatina (II)	42
Figura 3	— Estruturas dos complexos sintetizados por Li, D.-P. <i>et al.</i> (2011), acrescido de indicação da forma do poliedro de coordenação e código de referência CSD das células cristalográficas	44
Figura 4	— Estruturas dos compostos de coordenação sintetizados por Bruno <i>et al.</i> (2009), acrescido de indicação da forma do poliedro de coordenação do complexo identificada	46
Figura 5	— Estruturas do complexo $[Eu(btfa)_4]^-$ otimizadas pelo modelo RM1 no estudo de Castro <i>et al.</i> (2021)	48
Figura 6	— Estereoisômeros do complexo tetrakis(6,6,6-trifluoro-2,2-dimetil-3,5-hexanodionato)-cério(IV) reportados por Becht <i>et al.</i> (1996), acrescido do par enantiomérico não identificado do estereoisômero caracterizado na célula unitária NOJTEL	58
Figura 7	— Estruturas diferentes dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[Eu(DBM)_4]^-$ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pela metodologia de Silva, F. T. (2018) ..	61
Figura 8	— Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[Nd(DBM)_4]^-$ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pela metodologia de Silva, F. T. (2018) ..	64
Figura 9	— Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[Dy(DBM)_4]^-$ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pela metodologia de Silva, F. T. (2018) ..	67
Figura 10	— Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[Yb(hfac)_4]^-$ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pela metodologia de Silva, F. T. (2018) ..	69

Figura 11 —	Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo [Tb(hfac) ₄] ⁻ encontrados no CSD e com a estereoquímica identificada pela metodologia de Silva, F. T. (2018)	72
Figura 12 —	Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo [Dy(hfac) ₄] ⁻ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pela metodologia de Silva, F. T. (2018) ..	77
Figura 13 —	Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo [Ce(TTA) ₄] ⁻ encontrados no CSD e com estereoquímica identificada pela metodologia de Silva, F. T. (2018)	79
Figura 14 —	Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo [Yb(TTA) ₄] ⁻ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pela metodologia de Silva, F. T. (2018) ..	81
Figura 15 —	Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo [Eu(TTA) ₄] ⁻ encontrados no CSD e com estereoquímica identificada pela metodologia de Silva F. T. (2018)	84
Figura 16 —	Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo [Sm(TTA) ₄] ⁻ encontrados no CSD e com estereoquímica identificada pela metodologia de Silva, F. T. (2018)	87
Figura 17 —	Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo Nd(TTA) ₃ (TPPO) ₂ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pelo metodologia de Silva, F. T. (2018)	89
Figura 18 —	Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo Dy(DBM) ₃ (bpy) encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pelo metodologia de Silva, F. T. (2018)	91
Figura 19 —	Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo Eu(TTA) ₃ (phen) encontrados no CSD e com estereoquímica identificada pela metodologia de Silva, F. T. (2018)	93
Figura 20 —	Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo Dy(hfac) ₃ (H ₂ O) ₂ encontrados no CSD e com estereoquímica identificada pela metodologia de Silva, F. T. (2018)	95
Figura 21 —	Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo Eu(NTA) ₃ (phen) encontrados no CSD e com estereoquímica identificada pela metodologia de Silva, F. T. (2018)	97

Figura 22 —	Fluxograma descrevendo os estágios, organizados hierarquicamente, em vínculos, que o algoritmo Complex Build realiza com o objetivo geral de produzir, a partir de uma fórmula química inicial, estruturas tridimensionais de partida de um complexo lantanídeo	102
Figura 23 —	Estruturas de ligantes de diferentes denticidades e representações de suas estruturas na notação do algoritmo Complex Build	104
Figura 24 —	Representação em fórmula geral na notação do algoritmo Complex Build de alguns complexos de íons lantanídeos reportados na literatura, acrescidos de indicação da representação dos ligantes na mesma metodologia	106
Figura 25 —	Listagem dos ciclos das moléculas 2,2'-bipiridina e fenantrolina	110
Figura 26 —	Exemplificação dos ângulos de euler para a molécula 2,2'-Bipiridina. Átomos de nitrogênio estão pintados de roxo para não confundir com a cor azul do eixo Z	119
Figura 27 —	Exemplo de um ângulo de volante para o ligante monodentado amônia num complexo	119
Figura 28 —	Exemplo de um ângulo de dobradiça para o ligante bidentado 2,2'-bipiridina num complexo	120
Figura 29 —	Coordenadas esféricas representando a posição do ligante tetraidrofurano ao longo do espaço de coordenação. O ponto preto ao centro da cadeia heterocíclica é o baricentro do ligante, enquanto a linha preta saindo da origem do sistema de coordenadas até o baricentro do ligante é o seu raio de coordenação	121
Figura 30 —	Estrutura do ligante 1,4,7,10,13,16,21,24-Hexa-Azabicyclic(8.8.8)Hexacosane-4,6,13,15,21,23-Hexaene, abreviado como Imbt. Átomos de hidrogênio na periferia da molécula destacados com contorno verde	124
Figura 31 —	Posicionamento das molas na distorção de coordenação W nos casos em que a otimização de geometria é conduzida a) com um poliedro de coordenação pré-definido, e b) sem uma forma fixa,	

	aplicado para o complexo $[\text{Eu}(\text{Py})(\text{thd})_3]$ na geometria COC-7	126
Figura 32 —	Reescalonamento das distâncias padrão do poliedro de coordenação octaedro monoencapuçado para os comprimentos de ligação de coordenação O-Eu(III) e N-Eu(III) tabelados no algoritmo Complex Build para o complexo $[\text{Eu}(\text{Py})(\text{thd})_3]$	135
Figura 33 —	Alocação dos ligantes do complexo $[\text{Eu}(\text{Py})(\text{Thd})_3]$ de geometria octaedro monoencapuçado para um determinado estereoisômero	137
Figura 34 —	Ilustração dos pontos de referência, em verde, dos ligantes piridina, fenantrolina e “thd”, ligados a um complexo de európio	139
Figura 35 —	Pontos de referência definidos para diferentes sítios da forma Q	139
Figura 36 —	Alocação do ligante “thd” no sítio do poliedro de coordenação octaedro monoencapuçado, pareando-se os átomos de coordenação com os vértices da forma Q e o ponto de referência do ligante com o ponto de referência do sítio	140
Figura 37 —	Espalhamento dos pontos de inicialização em torno da superfície da esfera de coordenação e alocação dos baricentros dos ligantes nestes pontos	142
Figura 38 —	Comparativo entre os padrões dos pontos de Fibonacci produzidos pelo disco quadrado unitário a) para $N = 75, 150$ e 300 pontos, respectivamente, e para a mesma quantidade de pontos num círculo unitário b) em coordenadas polares	143
Figura 39 —	Semelhanças entre o padrão de propagação das sementes de girassol no topo de suas flores e o padrão de espiral de Fibonacci da projeção dos seus pontos no círculo unitário	144
Figura 40 —	Rede de Fibonacci projetada na superfície de uma esfera (a) e uma das espirais de Fibonacci que a gerou (b)	144
Figura 41 —	Padrão próximo a um tetraedro produzido pelos pontos da rede de Fibonacci no espalhamento dos ligantes do complexo $[\text{Eu}(\text{Py})(\text{thd})_3]$	146

Figura 42 —	Exemplo de um complexo hipotético contendo onze ligantes (a) e solução do padrão de espalhamento de onze pontos na superfície de uma esfera utilizando a rede de Fibonacci (b)	146
Figura 43 —	Posicionamento dos ligantes do complexo $[\text{Eu}(\text{Py})(\text{thd})_3]$ na inicialização de geometria. note que os ligantes estão de forma não natural distantes um dos outros	147
Figura 44 —	Exemplo de centro de coordenação de um complexo que o algoritmo Complex Build utiliza para verificar se é quiral, ou seja, se há quiralidade de coordenação	148
Figura 45 —	Índice de ordem de prioridades dos átomos do centro de coordenação do complexo da Figura 44	149
Figura 46 —	Rotação da estrutura espelhada do complexo da Figura 44 numa orientação aleatória pelo algoritmo de Marques <i>et al.</i> (2010)	150
Figura 47 —	Esquemática do ciclo de iterações do algoritmo de Marques <i>et al.</i> (2010) Para determinação de um complexo como quiral	151
Figura 48 —	Esquemática do ciclo de iterações do algoritmo de Marques <i>et al.</i> (2010) e interrupção deste para determinação de um complexo como aquiral	152
Figura 49 —	Menu do Complex Build Software logo após o programa ser aberto por usuário	158
Figura 50 —	Janela “Tabela Periódica”, logo após ser aberta pelo usuário do Complex Build Software	160
Figura 51 —	Janela “Tabela Periódica” após escolha do metal európio no estado de oxidação +3	161
Figura 52 —	Janela “Seleção de Ligantes”, logo após ser aberta pelo usuário do Complex Build Software	162
Figura 53 —	Janela “Seleção de Ligantes” após adição de três ligantes bidentados “fod” e dois ligantes monodentados “2-Pyr”	164
Figura 54 —	Janela “Otimização de Geometria” para seleção do método de otimização da(s) estrutura(s) do complexo	165
Figura 55 —	Menu do Complex Build Software após seleção do centro metálico Me, da lista de ligantes $\mathcal{L}$ do complexo metálico, e de	

	um dos métodos de otimização de geometria com uma forma Q de poliedro de coordenação	166
Figura 56 —	Janela “Seleção de forma do poliedro de coordenação” para geometrias de oito vértices	168
Figura 57 —	Janela “Seleção de forma do poliedro de coordenação” para geometrias de nove vértices	168
Figura 58 —	Janela “Escolha de posicionamento do ligantes” para o caso dos ligantes “2-Pyr” e “fod”	169
Figura 59 —	Construção do ligante “fod” no visualizador da janela “Escolha de posicionamento dos ligantes”, com seleção de um de seus átomos de coordenação, marcado com círculo verde após seleção	170
Figura 60 —	Escolha do segundo átomo de coordenação do ligante “fod” e mudança de cor dos círculos referentes ao primeiro dente do ligante e o vértice associado no poliedro de coordenação para a cor vermelha	171
Figura 61 —	Posicionamento do segundo átomo de coordenação do ligante “fod” no vértice 2 do poliedro de coordenação	172
Figura 62 —	Fixação do ligante “fod” no poliedro de coordenação, representado por uma linha preta na aresta que liga os vértices 1 e 2 da forma	173
Figura 63 —	Janela “Escolha de posicionamento de ligantes” após término de posições dos vértices do poliedro de coordenação para cada ligante	174
Figura 64 —	Listagem dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$ na geometria SAPR-8 na Dropdown List permutação	175
Figura 65 —	Janela “Otimização de geometria” durante minimização do Crowding para o complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$	176
Figura 66 —	Menu do Complex Build Software logo após a construção de um dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$	177

Figura 67 —	Construção de um elipsoide em torno do estereoisômero de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$	178
Figura 68 —	Construção de um elipsoide em torno do estereoisômero de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$	179
Figura 69 —	Construção de um elipsoide em torno dos átomos de coordenação do estereoisômero de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$	180
Figura 70 —	Mudança da visualização dos átomos do estereoisômero de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$	180
Figura 71 —	Janela “Seleção de grupos pontuais” para um complexo com sete grupos pontuais para seus estereoisômeros de coordenação	181
Figura 72 —	Janela “Escolha de formato de arquivo” para seleção da extensão dos arquivos de química computacionais em que as estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo serão criados	182
Figura 73 —	Janela “Escolha do modelo MOPAC para lantanídeos”	183
Figura 74 —	Janela “Renomear abreviações de ligantes” para o complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$	183
Figura 75 —	Janela “Fila de processos” durante a criação dos arquivos de química computacional do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$	184
Figura 76 —	Janela “Adicionar um novo ligante ao banco de dados”	185
Figura 77 —	Janela “Adicionar um novo ligante ao banco de dados” após preenchimento de informações de entrada para o ligante óxido de triciclo-hexil-fosfina	186
Figura 78 —	Complexo de praseodímio(III) $\text{Pr}(\text{OPh}_2\text{PNPPh}_2\text{O})_3$ de Stereoisomer ID {[M(AA)3] OC-6 D3 c 6 A [1 2 5 4 3 6]}, de código de referência CSD ZAXRUL. No canto superior esquerdo, a estrutura cristalográfica do CCDC, e no canto inferior esquerdo, a estrutura obtida depois da otimização no RM1. No canto superior direito, o mesmo complexo construído no Complex Build Software, e no canto inferior direito, a estrutura obtida após sua	

otimização usando o hamiltoniano do RM1 190

-
- Figura 79 — Complexo de érbio(III) $\text{Er}(\text{NO}_3)_3[(\text{I}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}-[\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ De Stereoisomer ID {[Ma2b(AA)3] MFF-9 C1 c 1 A [2 1 6 4 93 5 7 8]}, de código de referência CSD DOGKEP. No canto superior esquerdo, a estrutura cristalográfica do CCDC, e no canto inferior esquerdo, a estrutura obtida depois da otimização no RM1. No canto superior direito, o mesmo complexo construído no Complex Build Software, e no canto inferior direito, a estrutura obtida após sua otimização usando o hamiltoniano do RM1 191
- Figura 80 — Complexo de cério(III) $\text{NH}_4[\text{Ce}(\text{etbd})_4]$ de Stereoisomer ID {[M(AB)4] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 3 2 8 7 5 6]}, de código de referência CSD PUTQAW. No canto superior esquerdo, a estrutura cristalográfica do CCDC, E no canto inferior esquerdo, a estrutura obtida depois da otimização no RM1. No canto superior direito, o mesmo complexo construído no Complex Build Software, e no canto inferior direito, a estrutura obtida após sua otimização usando o hamiltoniano do RM1 192
- Figura 81 — Complexo de lantânio(III) $[\text{La}(\text{TMSA})_4]^{3+}$ de Stereoisomer ID {[M(AA)4] TDD-8 D2 c 4 B" [1 4 3 2 5 8 7 6]} e código de referência CSD QAKWEE. Os quatros ligantes bidentados são simétricos, neutros a apresentam relativa flexibilidade 225
- Figura 82 — Complexo de neodímio(III) $\text{Nd}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CONC}_4\text{H}_9]_3(\text{NO}_3)_3$ de Stereoisomer ID {[Ma3(AA)3] TCTPR-9 C3 c 3 C [5 4 3 9 2 6 8 1 7]} e código de referência CSD TUPYOS. O ligante com anel de sete membros N-Butilcaprolactam-O tem a liberdade de rotacionar em torno de seu ângulo de volante, o que faz com que as estruturas se diferenciem quanto à orientação do ligante. no entanto, tanto a estrutura cristalográfica quanto a produzida pelo omplex buBild mantém a mesma conformação estereoquímica após a otimização pelo modelo RM1 226

- Figura 83 — Complexo de samário(III) $[\text{Sm}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)]$ de *Stereoisomer ID* {[Ma(AA)3] COC-7 C1 c 1 A [1 3 7 2 6 4 5]} e código de referência CSD XAXYAW. Tanto a conformação estereoquímica quanto a orientação estrutural dos ligantes são preservadas pelos ligantes em ambas as estruturas após as otimizações, resultando em geometrias otimizadas finais bastante semelhantes 227
- Figura 84 — Complexo de európio(III) $\text{Eu}(\text{acac-F}_7)_3(\text{OPPh}_3)_2$ de *Stereoisomer ID* {[Ma2(AA)3] SAPR-8 C2 c 2 B [1 6 4 2 8 5 3 7]} e código de referência CSD MIHNOG. apesar das torsões das ligações sigma e dos ligantes volumosos, as estruturas finais otimizadas são bastantes semelhantes, e preservam a sua estereoquímica 228
- Figura 85 — Complexo de gadolínio(III) $[\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2)_3]$ de *Stereoisomer ID* {[M(AA)3] OC-6 D3 c 6 A [1 2 3 4 5 6]} e código de referência CSD WEWNOB. Ambas as estruturas levam a geometrias finais bastante semelhantes, com a mesma conformação estereoquímica, demonstrando mais uma vez a capacidade do algoritmo Complex Build de gerar boas estruturas de partida 229
- Figura 86 — Complexo de térbio(III) $[\text{TbCl}_2(\text{L})(\text{THF})_2]$ de *Stereoisomer ID* {[Ma2b2(AA)] OC-6 C2v a 2 B [1 2 4 6 5 3]} e código de referência CSD BUJCAL. As principais diferenças entre as estruturas estão nas orientações dos ligantes monodentados tetraidrofuranos, resultados da liberdade de rotação dos ângulos de volantes. entretanto, ambas as geometrias mantém a conformação estereoquímica 230
- Figura 87 — Complexo de disprósio(III) $\text{Dy}(\text{OPh}_2\text{PNPPh}_2\text{O})_3$ de *Stereoisomer ID* {[M(AA)3] OC-6 D3 c 6 A [1 2 5 4 3 6]} e código de referência CSD ZAXSAS. As quatro estruturas são bastante similares e as geometrias otimizadas finais correspondem quase que as mesmas 231
- Figura 88 — Complexo de hólmio(III) $\text{Ho}(\text{PhCOCHCOPh})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de *Stereoisomer ID* {[Ma(AA)3] COC-7 C3 c 3 C [2 1 3 5 6 7 4]} e

código de referência CSD PHPRHO10. Pela orientação das estruturas mostradas nas figuras, o ligante β -Dicetonato abaixo do centro metálico apresenta uma orientação de coordenação diferente na geometria otimizada a partir da estrutura cristalográfica, o que faz com que essa corresponda a um estereoisômero diferente da estrutura otimizada a partir da geometria de partida do Complex Build Software, que mantém a conformação estereoquímica original 232

Figura 89 — Complexo de túlio(III) $\text{Th}(\text{acac-F}_7)_3(\text{OPPh}_3)_2$ de *Stereoisomer ID* {[Ma2(AA)3] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 6 8 2 5 7 3]} e código de referência CSD MIHPAU. Note que há uma inversão esquerda-direita na inclinação dos ligantes bidentados após a otimização da estrutura produzida pelo Complex Build. Isso faz com que a geometria assuma uma nova conformação estereoquímica, mais especificamente a do par enantiomérico da estrutura inicial, com o seguinte vetor de permutação: [1 6 4 2 8 5 3 7]. Em alguns casos, pequenas variações na estrutura de partida são suficientes para que ela assuma um novo estereoisômero de coordenação 233

Figura 90 — Complexo de itérbio(III) $[\text{Yb}(\text{bpy})_3]^{3+}$ de *Stereoisomer ID* {[M(AA)3] OC-6 D3 c 6 A [1 2 5 4 3 6]} e código de referência CSD RENXIR. Apesar das relativas diferenças nas estruturas de partida, decorrente das liberdades de rotação dos ângulos de dobradiças do ligante 2,2-bipiridina, ambas as estruturas otimizadas são bastante semelhantes, praticamente idênticas . 234

Figura 91 — Complexo de lutécio(III) $\text{Lu}(\text{O-2,6-I-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3(\text{THF})_2$ de *Stereoisomer ID* {[Ma3b2] SPY-5 C2v a 2 B [1 2 4 3 5]} e código de referência CSD POGWEN. As maiores diferenças entre as estruturas estão nas liberdades de rotações dos ligantes monodentados de rotacionarem em torno de seus ângulos de volantes. ainda assim, as geometrias otimizadas preservam suas conformações estereoquímicas originais 235

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 —	Número de estereoisômeros de coordenação quirais possíveis para um complexo heteroléptico monometálico (fórmula geral $Mabcd...n$), números de coordenação de 4 a 10, e poliedros de coordenação conhecidos	38
Tabela 2 —	Expansão do índice de ciclos para complexos na geometria bipirâmide trigonal e número total de estereoisômeros de coordenação possíveis	56
Tabela 3 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico tetrakis(dibenzoilmetano)-europio(III), acrescido das referências aos seus artigos originais, códigos de referência CSD cristalográficos, e informação de outros compostos presentes na célula unitária	59
Tabela 4 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico tetrakis(dibenzoilmetano)-neodímio(III), acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD de suas células cristalográficas, e informações de outros compostos presentes na célula unitária	63
Tabela 5 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico tetrakis(dibenzoilmetano)-disprósio(III), acrescido das referências aos seus artigos originais e seus códigos de referência CSD, e informações de outros compostos presentes na célula unitária	65
Tabela 6 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico <i>tetrakis(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate)-ytterbium(III)</i> , acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD, e informações de outros compostos presentes na célula unitária	68
Tabela 7 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico <i>tetrakis(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate)-terbium(III)</i> , acrescido das	

	referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD, e informações de outros compostos presentes na célula unitária	70
Tabela 8 —	Identificação dos compostos contendo o complexo metálico <i>tetrakis(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate)-dysprosium(III)</i> , acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD, e informações de outros compostos presentes na célula unitária	73
Tabela 9 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico <i>tetrakis(2-tenoiltrifluoroacetona)-cério(III)</i> , acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD de suas células cristalográficas e informações de outros compostos presentes na célula unitária	78
Tabela 10 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico <i>tetrakis(2-tenoiltrifluoroacetona)-itérbio(III)</i> , acrescido das referências aos seus artigos originais, códigos de referência CSD de suas células cristalográficas e informações de outros compostos presentes na célula unitária	80
Tabela 11 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico <i>tetrakis(2-tenoiltrifluoroacetona)-európio(III)</i> , acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD de suas células cristalográficas e informações de outros compostos presentes na célula unitária	82
Tabela 12 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico <i>tetrakis(2-tenoiltrifluoroacetona)-samário(III)</i> , acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD de suas células cristalográficas e informações de outros compostos presentes na célula unitária	85
Tabela 13 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico <i>tris(2-tenoiltrifluoroacetona)-bis(trifenilfosfinóxido)-neodímio(III)</i> , acrescido das referências	

	aos trabalhos originais, seus códigos de referência CSD e informações de outros compostos presentes na célula unitária	88
Tabela 14 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico <i>tris</i> (dibenzoilmetano)-(2,2'-bipiridina)-disprósio(III), acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD, e informações de outros compostos presentes na célula unitária	90
Tabela 15 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico (1,10-fenantrolina)- <i>tris</i> (2-tenoiltrifluoroacetona)-europeio(III), acrescido das referências aos seus artigos originais e seus códigos de referência CSD ...	91
Tabela 16 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico <i>diaqua-tris</i> (1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonato)- <i>dysprosium</i> (III), acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD e informações dos compostos adicionais cocrystalizados	94
Tabela 17 —	Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico <i>diaqua-tris</i> (1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonato)- <i>dysprosium</i> (III), acrescido das referências aos seus artigos originais e seus códigos de referência CSD	96
Tabela 18 —	Distâncias padrão de ligação de coordenação em picômetros (pm) entre diferentes átomos de coordenação e íons lantanídeos no estado de oxidação +3. valores em negrito e itálico foram calculados diretamente do banco de dados de estruturas do algoritmo Complex Build, enquanto os demais valores foram obtidos por interpolação das distâncias calculadas para outros lantanídeos	129
Tabela 19 —	Distâncias padrão de ligação de coordenação em picômetros (pm) entre diferentes átomos de coordenação e íons lantanídeos no estado de oxidação +3. Valores em negrito e itálico foram calculados diretamente do banco de dados de	

	estruturas do algoritmo Complex Build, enquanto os demais valores foram obtidos por interpolação das distâncias utilizando o metal európio como íon de argumento de entrada .	130
Tabela 20 —	Raios iônicos efetivos, em picômetros (pm), para ambos os estados de oxidação, utilizados nos métodos de interpolação para o cálculo dos comprimentos padrão das ligações de coordenação. Valores em negrito e itálico foram obtidos por ajuste quadrático	131
Tabela 21 —	Quatorze amostras representativas de complexos de íons lantanídeos coletadas no CSD, com indicações de seus códigos de referências, fórmula geral, forma de poliedro de coordenação, grupo pontual e vetor de permutação. A última coluna contém o valor $\Delta\Delta fH$, a diferença de entalpia de formação entre o complexo construído usando o algoritmo Complex Build e a estrutura cristalográfica após ambos serem otimizados pelo MOPAC2016 usando o hamiltoniano RM1. Quando o valor de $\Delta\Delta fH$ é negativo, a estrutura inicial do Complex Build levou a uma geometria otimizada pelo modelo RM1 mais estável. A estrutura com um asterisco, MIHNOG, foi a única que apresentou uma frequência imaginária após otimização no MOPAC2016	188
Tabela 22 —	Stereoisomer IDs dos complexos estudados neste trabalho. código de referência CSD e número de depósito CCDC das estruturas devidamente referenciadas	215
Tabela 23 —	Conjunto completo de formas de poliedro de coordenação disponíveis no Complex Build Software versão 1.0.0	223

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	107
Equação 2	108
Equação 3	108
Equação 4	108
Equação 5	109
Equação 6	112
Equação 7	113
Equação 8	113
Equação 9	114
Equação 10	114
Equação 11	115
Equação 12	116
Equação 13	116
Equação 14	116
Equação 15	117
Equação 16	123
Equação 17	124
Equação 18	124
Equação 19	125
Equação 20	125
Equação 21	125
Equação 22	127
Equação 23	127
Equação 24	130
Equação 25	132
Equação 26	132
Equação 27	132
Equação 28	133
Equação 29	133
Equação 30	134
Equação 31	138
Equação 32	140

Equação 33	141
Equação 34	142
Equação 35	143
Equação 36	143

LISTA DE PSEUDOCÓDIGOS

Pseudocódigo 1 —	Algoritmo para computação da lista Λ de ciclos de um sistema atômico ou molecular	111
Pseudocódigo 2 —	Algoritmo para computação da lista Φ de torsões livres de um ligante	115
Pseudocódigo 3 —	Algoritmo para computação de rede de átomos $\mathcal{A}_\Phi$ que sofre uma transformação de suas coordenadas geométricas por uma matriz de rotação aplicada a um eixo de torção livre Φ	117
Pseudocódigo 4 —	Algoritmo para mapear uma lista ordenada de ligantes sobre uma lista ordenada de sítios	134
Pseudocódigo 5 —	Algoritmo para ordenação de uma lista de pontos $\mathcal{E}$ tal que o item seguinte da lista é aquele que maximiza a distância do seu predecessor	145

LISTA DE ABREVIações

AM1	<i>Austin Model 1</i>
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CPL	Luminescência circularmente polarizada
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
ECP	<i>Effective Core Potentials</i>
g_{lum}	Fator de dissimetria
IL	Líquidos Iônicos
PM3	<i>Parameterization Method 3</i>
PM6	<i>Parameterization Method 6</i>
PM7	<i>Parameterization Method 7</i>
RCR	<i>Random Coordination Ratios</i>
RM1	<i>Recife Model 1</i>
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMSD	Desvio médio quadrático

LISTA DE SÍMBOLOS

$\mathcal{A}$	Conjunto de átomos
$\mathcal{C}$	Complexo
c	Cor de um ligante
$\mathcal{L}$	Ligante
$\mathcal{L}$	Conjunto de ligantes do complexo $\mathcal{C}$
$\mathcal{M}$	Sistema molecular ou atômico
Me	Centro metálico
$\mathcal{N}[a]$	Vizinhança de um átomo a
P	Centroide dos vetores posição dos vértices do sítio
$\mathcal{Q}$	Forma de poliedro de coordenação
$\mathbf{R}_\phi(\varphi)$	Matriz de rotação de φ graus
S	Congestão estérica
$\mathcal{S}$	Conjunto de sítios de uma forma $\mathcal{Q}$
S	Sítio de coordenação da forma $\mathcal{Q}$
T	Dente(s) de um ligante
T_n	Tipo de ligante
W	Distorção de coordenação
X	Matriz de geometria de um sistema molecular $\mathcal{M}$
Z	Conjunto de vértices
Z	Matriz de geometria uma forma $\mathcal{Q}$ de poliedro de coordenação
E	<i>Crowding</i>

Π	Sistema de coordenação do complexo
$ \Pi $	Número de coordenação do complexo
τ	Função de topologias
Φ	Eixo de torção livre

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	33
2	REVISÃO DA LITERATURA	40
3	OBJETIVOS	99
3.1	Objetivo Geral	99
3.2	Objetivos Específicos	99
4	METODOLOGIA DESENVOLVIDA	100
4.1	O algoritmo	100
4.2	Fórmula química.....	103
4.3	Sistemas moleculares.....	107
4.3.1	<i>Matriz de geometria.....</i>	<i>107</i>
4.3.2	<i>Função de topologias</i>	<i>107</i>
4.3.3	<i>Vizinhança de um átomo</i>	<i>108</i>
4.3.4	<i>Ângulo</i>	<i>108</i>
4.3.5	<i>Diedro</i>	<i>109</i>
4.3.6	<i>Ciclos.....</i>	<i>109</i>
4.4	Ligantes e complexos	112
4.5	Graus de liberdade do ligante	114
4.5.1	<i>Graus de liberdade internos aos ligantes</i>	<i>115</i>
4.5.2	<i>Graus de liberdade externos</i>	<i>118</i>
4.5.2.1	<i>Graus de liberdade externos intrínsecos</i>	<i>118</i>
4.5.2.2	<i>Graus de liberdade externos extrínsecos</i>	<i>120</i>
4.6	Função objetiva	121
4.6.1	<i>Congestão estérica.....</i>	<i>123</i>
4.6.2	<i>Distorção de coordenação.....</i>	<i>125</i>
4.7	Distâncias de ligação de coordenação padrão.....	128
4.8	Formas de Poliedro de Coordenação	132
4.9	Estereoisomeria de coordenação	136
4.10	Inicialização de geometria	136
4.10.1	<i>Inicialização de geometria com poliedro de coordenação</i>	<i>137</i>
4.10.2	<i>Inicialização de geometria sem poliedro de coordenação</i>	<i>141</i>
4.11	Quiralidade de coordenação	147
4.12	O software	152

4.13	Banco de dados.....	155
4.13.1	<i>StereofindDatabase.....</i>	155
4.13.2	<i>LigandsDB.....</i>	155
4.13.3	<i>TeethBonds.....</i>	156
4.13.4	<i>OrcaLnLib.....</i>	156
5	RESULTADOS ADICIONAIS E DISCUSSÃO	157
5.1	Interface gráfica.....	157
5.1.1	<i>Janela “Tabela Periódica”.....</i>	160
5.1.2	<i>Janela “Seleção de Ligantes”</i>	161
5.1.3	<i>Janela “Otimização de Geometria”</i>	164
5.1.4	<i>Janela “Seleção de Forma de Poliedro de Coordenação”</i>	167
5.1.5	<i>Janela “Escolha de Posicionamento dos Ligantes”</i>	169
5.1.6	<i>Grupo pontual e Permutação</i>	174
5.1.7	<i>Janela “Otimização de Geometria”</i>	176
5.1.8	<i>Visualização do complexo</i>	177
5.1.9	<i>Criação de arquivos computacionais.....</i>	180
5.1.10	<i>Janela “Adicionar um Novo Ligante ao Banco de Dados”</i>	184
5.1.11	<i>Atualizações do Complex Build Software</i>	186
5.2	Avaliação da robustez do software.....	186
5.3	Ponderações finais.....	193
6	CONCLUSÃO	196
	REFERÊNCIAS.....	199
	APÊNDICE A – STEREOISOMER IDS, GEOMETRIAS E	
	ESTRUTURAS OTIMIZADAS.....	215

1 INTRODUÇÃO

Até o final do século XIX, era de amplo conhecimento da academia a estereoquímica e atividade quiral em compostos orgânicos. Louis Pasteur (1822-1895), baseado nas descobertas do físico Jean-Baptiste Biot (1774-1862) da habilidade de certas moléculas de rotacionarem o plano de polarização da luz (BIOT, 1817), propôs que a atividade óptica de compostos orgânicos em solução estaria relacionada à assimetria de suas estruturas, produzindo imagens especulares não-superponíveis umas às outras (PASTEUR, 1848). Ao que Friedrich August Kekulé (1829-1896) tornou conhecido que o átomo de carbono era tetravalente (KEKULÉ, 1858), Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) e Joseph Achille Le Bel (1847-1910) propuseram que a estrutura desses átomos de carbono era orientada tridimensionalmente no espaço (BEL, LE, 1874; VAN'T HOFF, 1875).

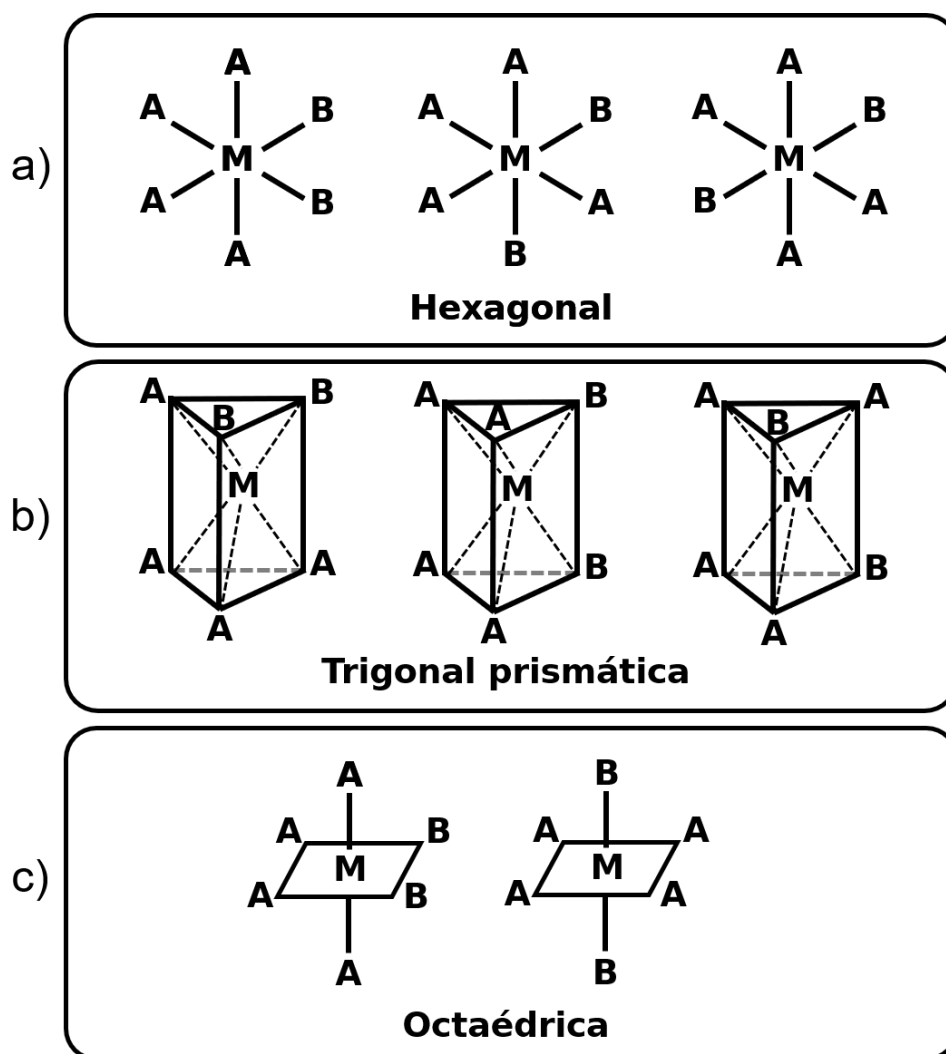
Van't Hoff sugeriu especificamente em sua obra de 1875 *“La Chimie dans l'espace”* um arranjo tetraédrico para um composto de carbono ligado a quatro substituintes diferentes, em contraste a uma ideia de uma geometria quadrática plana (VAN'T HOFF, 1875). Esse átomo de carbono, definido como carbono assimétrico, seria um centro estereogênico que geraria dois estereoisômeros de coordenação que seriam um par de enantiômeros, isso é, duas formas distintas da mesma molécula não-superponíveis entre si. Para van't Hoff, entretanto, o átomo de carbono assimétrico é que seria a causa da assimetria molecular e da atividade óptica (VAN'T HOFF, 1875).¹

[...] the simple structural formulae are insufficient to explain the existing cases of isomerism; [...] to consider first carbon-compounds of the type $C(R_1R_2R_3R_4)$ - i.e. compounds in which four separate groups or atoms are combined with the carbon - an extra isomerism occurs when these four groups are different, and disappears if but two of them become the same. Assuming a fixed position of the groups round the carbon atom, only a tetrahedral grouping brings us to the same conclusion, [...] these become identical when R_3 and R_4 become the same; while this leaves the isomerism unaffected if we represent the formula in one plane [...] The isomerism expressed by the difference between the two enantiomorphous forms is characterised in the first place by this, that it is to be expected when the carbon is united to four different groups, and only then. (VAN'T HOFF, 1898, p. 7, 9)

¹ Para uma compreensão mais aprofundada do tema, pode-se ler as resenhas de Drayer (2001), Riddel e Robinson (1974) e Weyer (1974).

Na virada do século XIX, entretanto, começaram a ser realizados os primeiros estudos relativos à estereoquímica, estereoisomeria e atividade quiral em compostos de coordenação inorgânicos, em complexos metálicos, que são estruturas químicas (neutras ou iônicas) contendo um átomo metálico central ao qual átomos ou grupos de átomos não metálicos (ligantes) se coordenam.

Figura 1 — Geometrias consideradas por Alfred Werner no estudo dos complexos monometálicos e estereoisômeros de coordenação respectivos para a fórmula geral Ma_4b_2



Fonte: o autor (2022)

Alfred Werner (1866-1919), com uma boa formação em estereoquímica orgânica, aplicou estes conhecimentos à Química Inorgânica com muito sucesso, sendo considerado o pai da química de coordenação. Por isto, ganhou o prêmio Nobel de Química de 1913. Inicialmente, Werner fez suas primeiras considerações sobre a estereoisomeria nesses compostos, no que viria a se tornar mais tarde sua teoria de

coordenação, no seu artigo “*Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen*” de 1892 (WERNER, 1892).

Numa de suas palestras, Werner resolveu um dilema envolvendo esses compostos, propondo três geometrias para um complexo de metal do bloco-*d* de fórmula geral Ma_4b_2 , e relacionando-as com o número de estereoisômeros de coordenação possíveis (WERNER, 1913) para cada forma. Dessa forma, ele apresentou uma metodologia associativa de se determinar o poliedro de coordenação do complexo a partir do número de estereoisômeros de coordenação observados experimentalmente. Os possíveis arranjos permutativos dessas geometrias para essa fórmula molecular estão apresentados na Figura 1.

Se os complexos tivessem a geometria plana (hexagonal) ou trigonal prismática, esses deveriam ter 3 estereoisômeros de coordenação. Por outro lado, se o poliedro de coordenação fosse platônico do tipo octaédrico, só deveriam existir duas possibilidades de estereoisômeros de coordenação para um complexo dessa fórmula molecular. Em seu estudo, Werner aplicou esse procedimento a sais de diclorotetraamincobalto(III) $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$, tendo constatado a presença de somente dois estereoisômeros, um de conformação *cis* de cor violeta e outro do tipo *trans* verde. Com isso, Werner pôde concluir que a geometria desses complexos deveria ser do tipo octaédrica (WERNER, 1913).

Além da correta associação entre a geometria e o número de estereoisômeros, Werner também previu a existência de isômeros ópticos em complexos metálicos (WERNER, 1913). Supondo a forma octaédrica para complexos de cobalto(III) ou cromo(II) com etilenodiamina de fórmulas $[CoCl_2en_2]^{2+}$ e $[CrCl_2en_2]^+$, cujos cristais foram sintetizados e separados no século XIX pelo método de Pasteur (PASTEUR, 1848) pelo próprio grupo de Werner, as previsões do cientista mostraram-se novamente corretas. Enquanto o estereoisômero *trans* não apresentou atividade quiral, mesmo após inúmeras tentativas, o arranjo *cis* revelou conter um par de enantiômeros opticamente ativos (WERNER, 1913).

If we imagine four of the positions in the octahedral arrangement to be occupied by two coordinatively bivalent groups in a manner such that the two unoccupied positions are adjacent, and if we place two groups A and B in these positions, two spatial constructions become possible whose relationship to one another is that of two mirror-image forms which cannot be superimposed on each other [...] In the case of the compounds under discussion, we can discover, in their molecular structure, an asymmetric cobalt atom of similar structure to the asymmetric carbon atom. This is

however not the case in compounds with complex radicals: [en₂CoA₂], with two A groups in adjacent positions. Even in this case, image and mirror image cannot be superimposed [...] Both in the case of cobalt and of chromium we were able to resolve into the mirror-image isomers the cis-dichloro-diethylenediamine compounds [...] In agreement with theory, it has however up to now proved impossible to resolve the corresponding trans-forms into active components in a single case, despite all our efforts to do so. (WERNER, 1913, p. 12-13)

Isso significava que complexos metálicos poderiam formar pares de enantiômeros assim como compostos orgânicos. Em 1914, porém, veio uma descoberta tão surpreendente quanto a presença de atividade óptica nessas moléculas. Werner, junto com seu grupo de pesquisa, reconheceram o primeiro complexo quiral totalmente livre de átomos de carbono (WERNER, 1914), o hexol, de fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]_3\text{Co}^{6+}$, embora esse tenha sido sintetizado primeiramente por Sophus Mads Jørgensen (1837-1914) (JØRGENSEN, 1898). Isso contrariava a visão de van't Hoff e da maioria dos químicos da época, de que a atividade quiral estava relacionada exclusivamente ao átomo de carbono assimétrico.²

Tinha-se, portanto, o seguinte panorama: complexos metálicos podem conter mais de um arranjo de seus ligantes em torno de seu centro metálico, e por vezes, esses estereoisômeros de coordenação podem formar pares de enantiômeros que são imagens especulares não-sobreponíveis um dos outros. Entretanto, a existência dos fenômenos ópticos associados a esses pares era independentemente da existência de átomos de carbono assimétricos na estrutura desses compostos de coordenação.

Desde as pesquisas pioneiras de Werner, a quiralidade e estereoisomeria são propriedades conhecidas e sistematizadas em complexos de metais do bloco-*d*. Isso porque seus compostos de coordenação apresentam em geral números de coordenação mais baixos, e concentrando-se nas geometrias octaédrica e quadrática plana (KUPPURAJ; DUDEV; LIM, 2009). No caso de um complexo octaédrico heteroléptico de coordenação 6 contendo somente ligantes monodentados, o número máximo de estereoisômeros de coordenação que este poderá ter é 30 (KRIVOSHEI, 1967), todos eles quirais.

Todavia, até então, este reconhecimento sistemático ainda era incipiente no caso de complexos de íons lantanídeos, pois compostos de coordenação destes

² Para uma compreensão mais aprofundada do tema, pode-se ler as resenhas de Ernst *et al.* (2011) e Toma (2014).

metais podem apresentar números de coordenação maiores sem direcionalidade em suas ligações, ou seja, sem que na formação de seus complexos haja preferência tanto por um número de coordenação específico ou por uma geometria em particular.

A falta de direcionalidade ocorre pelo fato de que os orbitais $4f$ desocupados dos metais lantanídeos encontram-se numa camada mais interna. Para os ligantes, nos íons $3+$, é apresentada uma densidade eletrônica mais externa $5s^25p^6$ totalmente preenchida e esfericamente simétrica. Ou seja, os orbitais $5s$ e $5p$, apesar de serem energeticamente mais estáveis, são radialmente mais externos que os orbitais $4f$. Desta forma, o íon lantanídeo trivalente apresenta-se do ponto de vista prático aos ligantes como uma carga pontual no centro de uma esfera com um certo raio. Esta, por exemplo, é a forma como esses metais foram considerados por Andrade *et al.* (1994) na concepção original do modelo Sparkle para o cálculo de geometrias de complexos de lantanídeos.

Apesar de que o modelo da esfera carregada descreve quase totalmente as ligações de coordenação em complexos de íon lantanídeos, ainda resta, entretanto, uma participação muito pequena dos orbitais f nestas ligações, o que confere às mesmas uma direcionalidade residual bastante baixa. Isto é mais facilmente detectado em compostos com ligantes pequenos, como no caso do tricloreto de európio, EuCl_3 , onde o poliedro de coordenação apresenta grupo pontual C_{3v} com o ângulo $\angle \text{Cl-Eu-Cl}$ de $133,2^\circ$ (PERSSON, 2016), muito próximo dos 120° , que se esperaria caso o poliedro fosse plano com grupo pontual D_{3h} . Isto é uma forte evidência de que a ligação nestes compostos não apresenta direcionalidade significativa. Em um complexo com ligantes maiores, os efeitos estéricos devido à repulsão entre os ligantes são ainda muito maiores e significativos, obscurecendo de forma praticamente total os possíveis, porém menos prováveis, efeitos advindos da interação com os orbitais f internos.

Como consequência desta omnidirecionalidade, há um grande número de formas geométricas para seus poliedros de coordenação, que por sua vez, conduzem a uma explosão combinatória no número de estereoisômeros de coordenação possíveis, incluindo a possibilidade de ocorrência de pares de enantiômeros (MUNGUBA; URQUIZA-CARVALHO *et al.*, 2021d).

Considere, por exemplo, a Tabela 1, na qual estão elucidados o número de estereoisômeros de coordenação possíveis para um complexo monometálico com todos os ligantes diferentes e, portanto, estruturas necessariamente quirais, para

números de coordenação de 4 a 10 nas suas respectivas formas poliedrais predominantes.

Tabela 1 — Número de estereoisômeros de coordenação quirais possíveis para um complexo heteroléptico monometálico (fórmula geral $Mabcd...n$), números de coordenação de 4 a 10, e poliedros de coordenação conhecidos

Número de Coordenação	Símbolo Forma Poliédrica	Nome Forma Poliédrica	Número de Estereoisômeros de coordenação (SILVA, F. T.; LINS; SIMAS, 2018)
4	T-4	Tetraedro	2
5	TBPY-5	Bipirâmide trigonal	20
6	OC-6	Octaedro	30
7	PBPY-7	Bipirâmide pentagonal	504
8	SAPR-8	Antiprisma quadrado	5040
9	TCTPR-9	Prisma trigonal triencapuçado	60.480
10	JBCSAPR-10	Antiprisma quadrado biencapuçado	453.600

Fonte: Adaptado Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021d)

Note que à medida que aumenta o número de coordenação, há um rápido crescimento no número de estereoisômeros de coordenação concebíveis. São enormes os aumentos a partir da simples adição de mais um ligante na esfera de coordenação.

De fato, considerando-se um caso hipotético de um complexo heteroléptico de íon lantanídeo de coordenação 8 e forma antiprisma quadrado, forma encontrada com uma certa frequência em compostos de coordenação desses metais, a princípio existiriam 5040 arranjos possíveis dos seus ligantes na esfera de coordenação, todos obedecendo esta forma poliedral, todos diferentes entre si. Ao aumentar o número de coordenação para 9, também com todos os ligantes diferentes entre si, agora na forma prisma trigonal triencapuçado, outra geometria comum em complexos de íons

lantânídeos, o número de arranjos permutativos diferentes entre si, nos quais os ligantes poderiam se alojar na esfera de coordenação, respeitando essa forma do poliedro de coordenação, passaria a ser 60.480, um aumento de 12 vezes. Ou seja, neste caso da coordenação 9 totalmente heteroléptica, haveria a possibilidade de existirem 30.240 pares de enantiômeros, todos compostos diferentes, nenhum destes correspondendo à mesma estrutura.

Isso torna o processo de construção manual de todos os estereoisômeros de coordenação impossível e carente de procedimentos computacionais que o automatizem. A proposta deste trabalho, portanto, é a apresentação do Complex Build Software, um programa de construção de complexos de íons lantânídeos que permite a criação de arquivos de entrada de suas estruturas com controle de suas estereoisomeria e quiralidade de coordenação para serem submetidos a outros *softwares* de Química Quântica ou de modelagem molecular para cálculos mais sofisticados.

Os resultados apresentados neste trabalho são produto de quatro anos de pesquisa realizados pelo autor sob a orientação do professor Alfredo Mayall Simas e coorientação do Dr. Gabriel Aires Urquiza de Carvalho. O trabalho tem como base o artigo *“The Complex Build Algorithm to set up starting structures of lanthanoid complexes with stereochemical control for molecular modeling”* (2021) dos autores, no qual o algoritmo que está implementado no *software* é explicitado em linhas gerais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Os lantanídeos são um conjunto de quinze elementos metálicos, do lantânio ($Z = 57$) ao lutécio ($Z = 71$), que correspondem, na distribuição eletrônica dos átomos, ao primeiro preenchimento dos sete orbitais f (f^0 a f^{14}), o que ocorre no quarto nível de energia ($n = 4$). O nome lantanídeo vem do grego *lanthanein* (λανθάνειν), que quer dizer “escondido”, refletindo a propriedade desses elementos de se “esconderem” em minerais que também contêm os elementos escândio e ítrio. Entre suas características mais marcantes estão a uniformidade no comportamento químico ao longo da série, a elevada eletropositividade, a prevalência do estado de oxidação +3, a contração lantanídea, a propriedade de serem ácidos duros, e para alguns deles, a luminescência, como descrito em Cotton (2013).³

Seus complexos de coordenação são de grande interesse científico devido a suas potenciais aplicações, seja como materiais luminescentes (WEI, C. *et al.*, 2018), eletroluminescentes (WANG, L. *et al.*, 2019), sensores (ALETTI; GILLEN; GUNNLAUGSSON, 2018; AULSEBROOK *et al.*, 2018; HASEGAWA, Y.; KITAGAWA, 2019; SEETHALEKSHMI *et al.*, 2017), agentes de contraste em imagens por ressonância magnética (CARAVAN *et al.*, 2019; RASHID; YU, K.; ZHOU, J., 2013), magnetos moleculares (DUNSTAN; MOLE; BOSKOVIC, 2019; LONG, J. *et al.*, 2021), polímeros (SATO *et al.*, 2014), medicamentos (COTTON; HARROWFIELD, 2012), nanopartículas (ZHOU, Y. *et al.*, 2017), entre tantas outras.

Como dito anteriormente, na Introdução, os íons lantanídeos comportam-se como esferas carregadas, ao contrário do que ocorre, por exemplo, nos metais do bloco- d , em que as estruturas dos complexos e suas estabilidades estão mais associadas à estabilização de campo ligante. Esta característica de esfera carregada dos íons lantanídeos foi aproveitada no modelo teórico desenvolvido para o cálculo de geometrias do estado fundamental de seus complexos: o *Sparkle Model for Lanthanide Complexes* (ANDRADE, DE *et al.*, 1994; FREIRE; ROCHA; SIMAS, 2005; ROCHA *et al.*, 2004). Por conta dos baixos valores das integrais de superposição dos orbitais $4f$ associadas à ligação de coordenação, de caráter fortemente iônico, considera-se nesse modelo que esses orbitais do íon lantanídeo não participam efetivamente da ligação química com os átomos da primeira esfera de coordenação

³ Para mais informações gerais, recomenda-se também a leitura de Bünzli (2014).

em ligantes volumosos. O íon lantanídeo é, então, representado como uma carga de valor +3e, e a interação metal-ligante, tratada como puramente eletrostática. Este modelo Sparkle evoluiu posteriormente para os modelos *Sparkle/AM1* (FREIRE *et al.*, 2006), *Sparkle/PM3* (FREIRE; ROCHA; SIMAS, 2009), *Sparkle/PM6* (FREIRE; SIMAS, 2010), *Sparkle/PM7* (DUTRA *et al.*, 2013) e *Sparkle/RM1* (FILHO *et al.*, 2013).

Mais recentemente, porém, Filho *et al.* (2014) obtiveram a parametrização do RM1 (*Recife Model 1*) considerando os orbitais 6s, 5p e 5d para metais lantanídeos (Eu, Gd e Tb), buscando dessa forma capturar contribuições covalentes nas ligações de coordenação do íon lantanídeo com átomos de carbono, enxofre, cloro e bromo, com o objetivo de permitir a quebra da simetria esférica e a formação de ligações direcionais, quando for o caso. O efeito é pequeno, como falado anteriormente, mas mesmo assim existe.

Complexos de lantanídeos são capazes, por conta de seus grandes raios iônicos, de apresentar altos números de coordenação, chegando a até mesmo 12. Não há, entretanto, por conta da natureza da ligação de coordenação desses metais, uma preferência, tanto por um número de coordenação em específico, tampouco por uma geometria em particular, ao contrário do que se verifica em metais do bloco-d, com as formas octaédrica e quadrática plana sendo as mais comuns, conforme estudo realizado por Kuppuraj, Dudev e Lim (2009) com aproximadamente 200.000 estruturas cristalográficas disponíveis no Cambridge Structural Database (CSD).

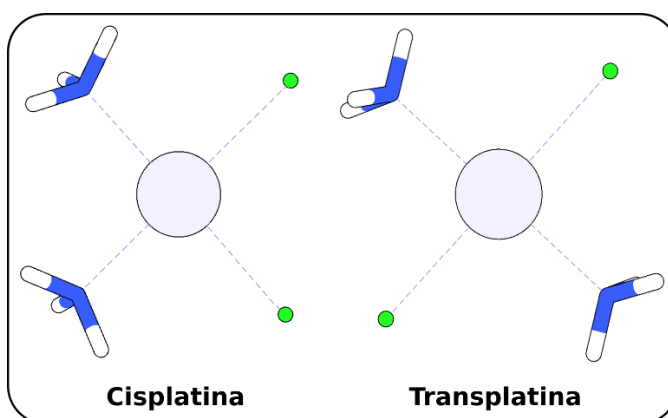
Isso leva a uma multiplicidade de formas geométricas para seus poliedros de coordenação que, por sua vez, conduzem a uma explosão combinatória no número de estereoisômeros possíveis, incluindo a ocorrência de pares de enantiômeros (MUNGUBA; URQUIZA-CARVALHO; SILVA, F. T.; SIMAS, 2021d). O número e a variedade de estereoisômeros de coordenação concebíveis, como também de pares enantioméricos, podem ser na faixa de centenas, ou até mesmo de milhares de arranjos permutativos (ver Tabela 1).

O fenômeno da estereoisomeria tem profundos impactos em propriedades físicas e químicas de compostos de coordenação. Além de bastante frequente, a estereoisomeria também tem participação direta na eficácia e área de suas aplicações, como pode-se verificar nos trabalhos de Kokan *et al.* (2017) e Wachter *et al.* (2016). Compostos de platina, por exemplo, são bastante utilizados no tratamento de câncer (BARRY; SADLER, 2014). Um clássico caso disto é a atividade biológica de complexos metálicos como a diaminodicloroplatina [Pt(NH₃)₂Cl₂], de forma

quadrática plana, que depende da conformação de seus ligantes, com o estereoisômero *cis* possuindo atividade biológica quimioterápica no tratamento para vários tipos de câncer, o qual é utilizado desde 1978, enquanto o estereoisômero *trans* é inerte (ROSENBERG *et al.*, 1967).

Dois fatores são fundamentais para a inatividade do estereoisômero *trans*: primeiro, a conformação dos ligantes neste arranjo, que faz com que o estereoisômero tenha uma maior reatividade química (TUCKER; COLVIN; MARTIN, 1964) e instabilidade cinética, desativando-o antes de alcançar o DNA. E em segundo lugar, a reação de formação dos adutos entre a cisplatina e o DNA, 1,2-d(GpG), que é regioseletiva e só ocorre se a estereoquímica da diaminodicloroplatina for *cis*.⁴ A Figura 2 mostra as duas estruturas possíveis para esse complexo de número coordenação 4 e geometria quadrática plana.

Figura 2 — Estereoisômeros do diaminodicloroplatina (II)



Fonte: o autor (2022)

Um outro exemplo do impacto da estereoisomeria na aplicação de compostos de coordenação são em complexos octaédricos de rutênio(II), como o $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (bpy = 2,2'-bipiridina), que também podem ser usados em tratamentos antitumor quando na conformação *cis*, enquanto a conformação *trans* é inerte, mas que, por outro lado, apresenta propriedades catalíticas e fotofísicas (WACHTER *et al.*, 2016). Contudo, já com o complexo $\text{Ru}(\text{qpy})\text{Cl}_2$ (qpy = 2,2':6',2'':6'',2''':6''',2''''- quaterpiridina), ocorre

⁴ Para uma maior apreensão do tema, recomenda-se as resenhas de Zamble e Lippard (1995) e a de Wiltshaw (1979), esta última escrita meses após a aprovação do composto como droga no tratamento dos cânceres de testículo e ovário nos Estados Unidos e no Reino Unido.

o oposto, com a conformação *trans* apresentando atividade anticâncer superior à do composto *cis* (WACHTER *et al.*, 2016).

Noutro caso, agora com um metal lantanídeo, Amin *et al.* (1995), ao sintetizarem o complexo de fórmula molecular $[\text{Eu}(\text{TCMC})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ (TCMC = 1,4,7,10-Tetrakis(carbamoilmetil)-1,4,7,10-tetraazaciclododecano), identificaram dois diastereoisômeros em cada sítio cristalográfico, e, portanto, quatro estereoisômeros (dois pares de enantiômeros) no cristal como um todo (AMIN *et al.*, 1995). Cada um dos pares apresentou picos de luminescência em frequências diferentes. Segundo os autores, isso foi surpreendente devido à grande similaridade do ambiente químico em torno do Eu^{3+} para os dois diastereoisômeros (p.3300).

Li, D.-P. *et al.* (2011), noutro exemplo, sintetizaram o complexo neutro $\text{Dy}(\text{NTA})_3\text{L}$ (NTA = *naphthoyltrifluoroacetato*) contendo o ligante quiral L = (1R,2R)-1,2-difeniletano-1,2-diamina), por dois métodos que diferem quanto ao solvente empregado: acetona (**1a**) e diclorometano (**1b**). Dizem os autores:

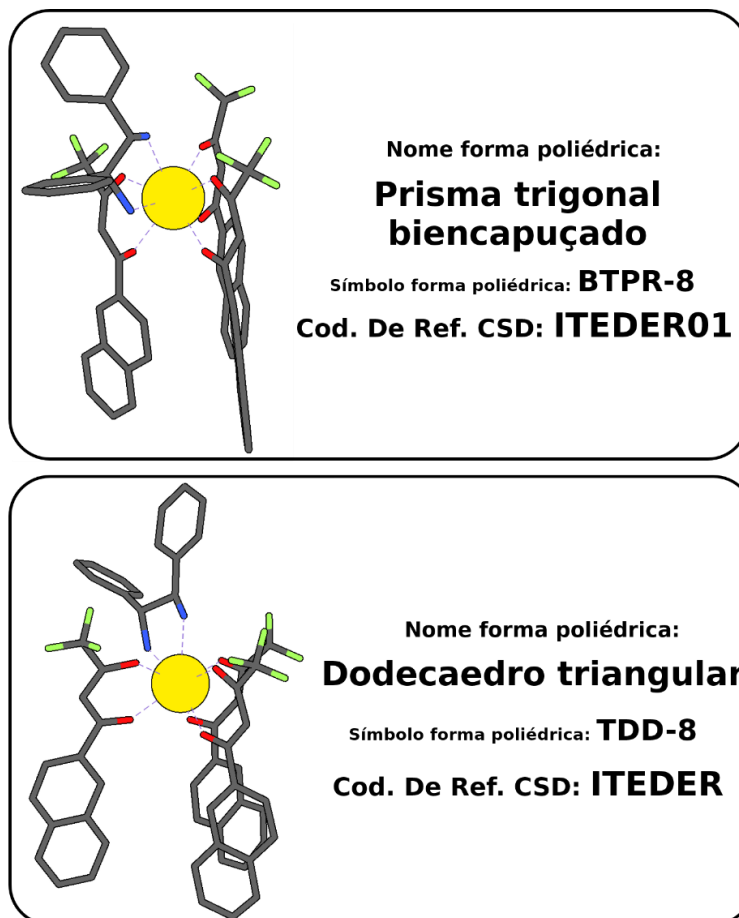
In both **1a** and **1b**, the molecule contains an eight-coordinated Dy(III) ion [...]. According to Continuous Shape Measure Analysis [...] the coordination geometry of the Dy(III) ion in **1a** can be described as a distorted bicapped triangular prism (BTP-8) [...] [while] the coordination geometry of **1b** being more like a distorted dodecahedron [...] The (1R,2R)-1,2-diphenylethane-1,2-diamine ligands are racemated in **1a** and **1b**. Therefore, both R- and S-diamine ligands are observed in the unit cell (LI, D.-P. *et al.*, 2011, p. 2)

Os autores, realizando medições de suscetibilidade magnética dinâmica em fase (χ'_m) e fora de fase (χ''_m) a diferentes temperaturas e frequências para cada estrutura, sob ação de um campo externo, constataram que elas apresentam comportamentos diferentes. A respeito disso, dizem os pesquisadores:

The distinct magnetic behavior of **1a** and **1b** can be attributed to the different local environments of the Dy(III) ion. According to the single crystal X-ray diffraction study and Continuous Shape Measure Analysis, the local ligand-field symmetry of the Dy(III) ion is close to C_{2v} in **1a** and close to D_{2d} in **1b**. The different local ligand-field symmetry of the Dy(III) ion results in different anisotropy and then different magnetic dynamic behaviors. Moreover, configuration interactions between ground state and lowlying excited states in different symmetry may result in different spin ground states. (LI, D.-P. *et al.*, 2011, p. 3)

A Figura 3 contém as duas estruturas reportadas do complexo $\text{Dy}(\text{NTA})_3\text{L}$, junto com as indicações de suas geometrias e seus códigos de referência CSD.

Figura 3 — Estruturas dos complexos sintetizados por Li, D.-P. *et al.* (2011), acrescido de indicação da forma do poliedro de coordenação e código de referência CSD das células cristalográficas



Fonte: o autor (2022)

Em casos como esses envolvendo complexos de íons lantanídeos, há a possibilidade de números de coordenação maiores e, conseqüentemente, de um maior número de geometrias, e de um número maior de estereoisômeros de coordenação. Essa explosão de arranjos permutativos pode, por exemplo, prejudicar estratégias de síntese destes compostos. Sabe-se que o fenômeno da luminescência, de grande interesse em complexos de íons európio trivalente, depende da assimetria de suas estruturas, tendo em vista que as transições eletrônicas *f-f* envolvidas na absorção e emissão de luz são proibidas pela regra de Laporte por conservarem sua paridade. Sendo assim, ocorrem com maior probabilidade em sistemas em que a centrossimetria esteja quebrada (LIMA *et al.*, 2013).

De fato, incrementos na assimetria do complexo tendem a aumentar o rendimento quântico de luminescência destes complexos (LIMA *et al.*, 2013, 2016;

SILVA, A. I. S. *et al.*, 2016, 2017), o que pode levar ao interesse na síntese de compostos com ligantes mistos. Entretanto, quanto mais heteroléptico o complexo, maior o número de estereoisômeros de coordenação concebíveis para o mesmo (MUNGUBA *et al.*, 2021d; SILVA, F. T.; LINS; SIMAS, 2018).

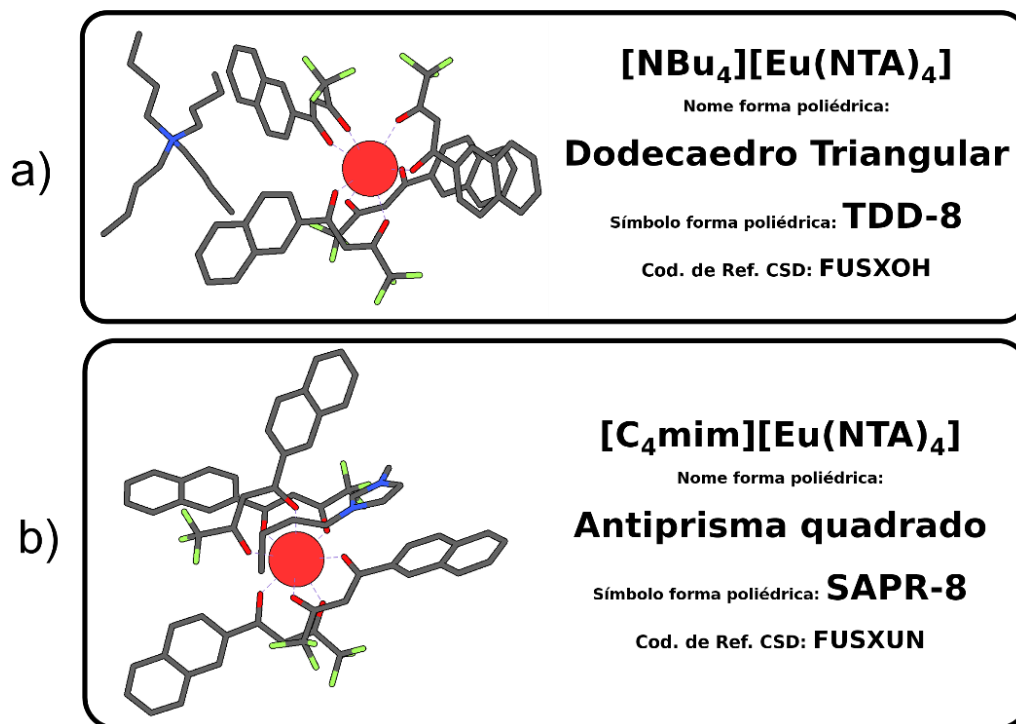
Normalmente, pouco se sabe sobre a estrutura tridimensional real de um complexo de íon lantanídeo além do que se pode observar a partir das estruturas obtidas por cristalografia de raio-X. O que geralmente é informado nos trabalhos publicados são: sua fórmula molecular, a fórmula dos ligantes, talvez, por evidências experimentais, a simetria dos grupos pontuais, o poliedro de coordenação e/ou sua forma presumida. Mas em fase sólida não existe nenhuma garantia de que aquela geometria cristalográfica e estereoisômero encontrados sejam os únicos possíveis e dominantes, especialmente quando os cristais são obtidos por procedimentos diferentes, como por exemplo utilizando-se contraíons díspares.

Sabe-se, por exemplo, que líquidos iônicos (IL) é um sal no estado líquido geralmente empregado em complexos de íons lantanídeos contendo ligantes β -dicetonatos da forma $[\text{Ln}(\text{diket})_4]^-$ para extensão de suas propriedades fotofísicas e aplicações ópticas. De acordo com Bruno *et al.* (2009, p. 2), em geral, esses compostos contêm um cátion orgânico volumoso, como o imidazólio, piridínio, ou íons de amônio quaternários, enquanto o ânion pode ser uma molécula inorgânica ou um ânion orgânico pequeno.

É possível combinar esse cátion volumoso como um contraíon com um complexo *tetrakis* lantanídeo, formando assim um IL. No entanto, dependendo do cátion utilizado, a estrutura do complexo pode ser alterada, em particular a geometria de coordenação do centro metálico (BRUNO *et al.*, 2009).

Bruno *et al.* (2009), ao conduzirem estudos com o complexo $[\text{Eu}(\text{NTA})_4]^-$ e um terceiro complexo de gadolínio, utilizaram como contraíons os cátions orgânicos $[\text{NBu}_4]^+$ (NBu_4 = tetrabutilamônio) e $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ (C_4mim = 1-metil-3-butilpiridínio), ao que constatarem da caracterização por difração de raios-X dos cristais dos ILs obtidos que o complexo de európio no composto de coordenação $[\text{NBu}_4][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ assume uma geometria dodecaedro triangular (Figura 4a), enquanto o mesmo complexo no composto de coordenação $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Eu}(\text{NTA})_4]$ assume uma geometria antiprisma quadrado (Figura 4b), conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 — Estruturas dos compostos de coordenação sintetizados por Bruno *et al.* (2009), acrescido de indicação da forma do poliedro de coordenação do complexo identificada



Fonte: o autor (2022)

Essa mudança na geometria do poliedro de coordenação e, por conseguinte, na simetria da estrutura traz impactos na fotoluminescência de cada composto, como os próprios autores enfatizam:

*Comparing the three spectra, we may conclude that the Eu³⁺ sensitization [to ligand's excited states] is more efficient for complex [NBu₄][Eu(NTA)₄]. [...] When the emissions of the three complexes are compared, there are differences in the energy, fwhm [full width at half-maximum], relative intensity, and number of Stark components, indicating that the change in the counterion induces differences in the Eu³⁺ local symmetry, which is consistent with the single-crystal X-ray structures (especially when we compare [NBu₄][Eu(NTA)₄] and [C₄mim][Eu(NTA)₄]). (BRUNO *et al.*, 2009, p. 10)*

E se o complexo lantanídeo está em solução, quando sua identificação pode ser feita através de técnicas como espectroscopia de infravermelho e de RMN, também não há qualquer garantia de que sua forma e estereoisômero serão os mesmos daqueles encontrados no cristal (CARY *et al.*, 2018), ou de que em solução se obterá o complexo na mesma forma de poliedro de coordenação e grupo pontual independente do solvente utilizado (CASTRO *et al.*, 2021).

Castro *et al.* (2021) realizaram o estudo da adaptação do IL $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{btfa})_4]$ (C_5mim = 1-metil-3-isopentilimidazólio, btfa = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona) a cinco solventes: benzeno- d_6 , clorofórmio- d , diclorometano- d_2 , acetona- d_6 e acetonitrila- d_3 ; os três primeiros não-polares, e os dois últimos polares.

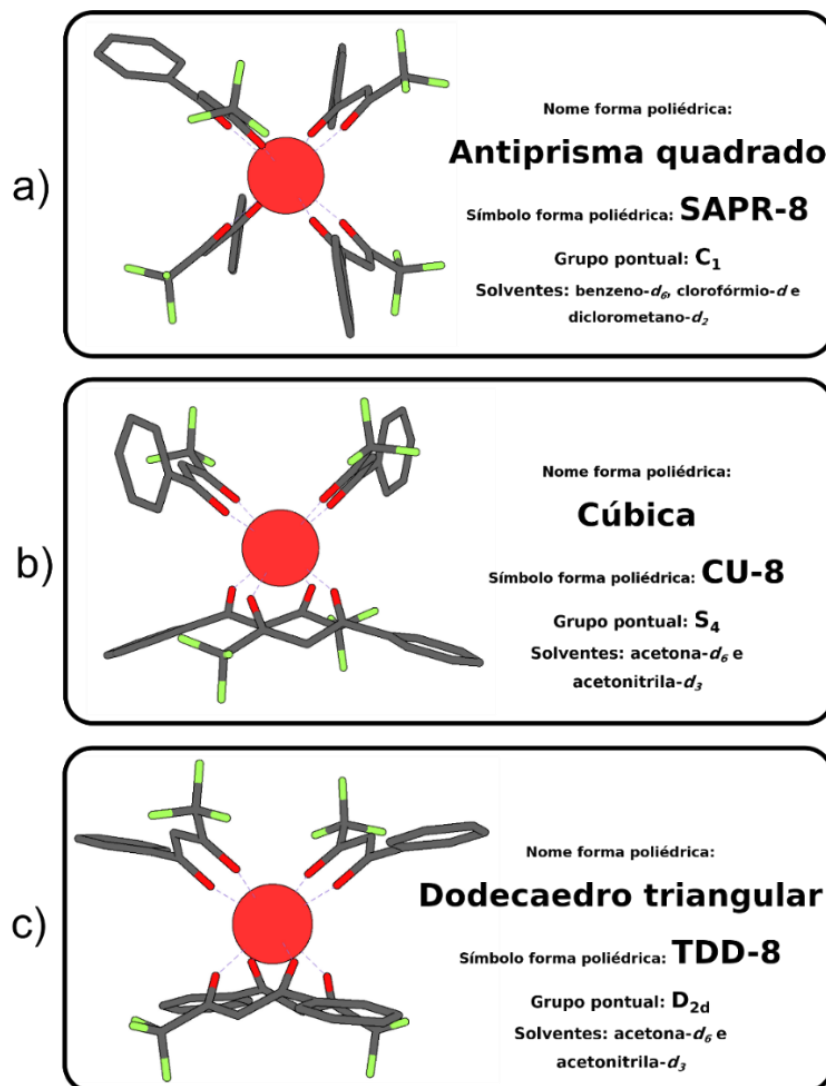
Baseado em resultados de ressonância magnética nuclear (RMN), junto com medições de luminescência dos compostos de coordenação e estudos teóricos das estruturas feitos com os *softwares* HyperChem.v8.0.3 e MOPAC2016 (STEWART, 2016) com o modelo RM1, os autores constataram uma adaptação da estrutura do complexo de európio à polaridade do solvente como resultado da proximidade do contraíon orgânico, impactando na sua geometria do poliedro de coordenação e simetria. Em solventes não-polares, o cátion mantém-se próximo ao complexo, distorcendo o poliedro a uma forma antiprisma quadrado de grupo pontual C_1 (Figura 5a), e, portanto, de menor simetria, enquanto em solventes polares, o íon mantém-se distante, deixando o complexo livre para assumir ou uma forma cúbica com grupo pontual S_4 (Figura 5b) ou uma forma de um dodecaedro triangular com grupo pontual D_{2d} (Figura 5c), e, portanto, de maiores simetria.

Isso terá impactos em propriedades luminescentes desses complexos, como constatado pelos autores:

*by moving from nonpolar to polar solvents, the quantum efficiency η was reduced, on average, by 22%. [...] For both complexes, moving from nonpolar to polar solvents reduces their radiative decay rates by an average of 29% for $[\text{C}_5\text{mim}][\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ [...] A reduction in A_{rad} in polar solvents implies that the $f-f$ transitions become more forbidden, something that is a consequence of an increase in the symmetry of the ligand field around the europium ion. [...] On the other hand, nonpolar solvents increase radiative decays. Indeed, in nonpolar solvents, [...] the cation is very close to the anionic complex, perturbing the ligand field around the Eu^{3+} ion to a less symmetric configuration and, therefore, making the luminescence less forbidden and enhanced. (CASTRO *et al.*, 2021, p. 8-9)*

Ora, para cada forma de poliedro de coordenação diferente que o complexo assume dependendo do solvente, o conjunto de estereoisômeros de coordenação possíveis que esse pode ter também é dispare. Para a forma antiprisma quadrado e grupo pontual C_1 , o número de estereoisômeros de coordenação concebíveis é 18, todos quirais. Para a forma cúbica, existe apenas 1 estereoisômero de coordenação com o grupo pontual S_4 ; enquanto para a forma dodecaedro triangular existem 2 estereoisômeros de coordenação de grupo pontual D_{2d} .

Figura 5 — Estruturas do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_4]^-$ otimizadas pelo modelo RM1 no estudo de Castro *et al.* (2021)



Fonte: o autor (2022)

Os complexos ilustrados nas Figuras 4 e 5 contêm todos os ligantes coordenados ao centro metálico idênticos entre si. Porém, pode-se perceber que mesmo nestes casos, dependendo da geometria assumida, ainda assim estes podem apresentar um grande número de possibilidades de estereoisômeros de coordenação, incluindo pares de enantiômeros.

Ahmed, Ali e Iftikhar (2022), ao realizarem a elucidação estrutural de complexos de número de coordenação 8 do tipo $[\text{Ln}(\text{hfaa})_3(\text{L})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Ho}$ e Er , $\text{L} = \text{fenantrolina}$ ou H_2O , $n = 1$ ou 2 , $\text{hfaa} = 1,1,1,5,5,5\text{-Hexafluoroacetylacetonate}$) com o modelo *Sparkle*/RM1, utilizaram o programa SHAPE software (LLUNELL, S. A. M. *et al.*, [s.d.]) para determinar seu poliedro de coordenação. De acordo com os autores:

The structure with minimum deviation from an ideal geometry are assigned to the complexes. The shape analyses of coordination polyhedra of [Ho(hfaa)₃(phen)], [Er(hfaa)₃(phen)], [Ho(hfaa)₃(H₂O)₂] and [Er(hfaa)₃(H₂O)₂] reveal that the geometry of these eight-coordinated complexes is very close to triangular dodecahedron with D_{2d} symmetry. (AHMED; ALI; IFTIKHAR, 2022, p. 3)

No entanto, para um complexo desse poliedro de coordenação na fórmula geral $M(AA)_3(BB)^5$, existirão a princípio 9 estereoisômeros de coordenação, oito de grupo pontual C_1 e, portanto, quirais, e um de grupo pontual C_s . E se o ligante bidentado simétrico for substituído por dois ligantes monodentados, obtendo-se assim a fórmula geral $Ma_2(AA)_3^6$, como de fato os pesquisadores fizeram ao trocarem a fenantrolina pelos ligantes água, aumenta-se o número de estereoisômeros de coordenação possíveis para 16, divididos em quatro grupos pontuais: 12 de grupo pontual C_1 , quirais, 2 do grupo pontual C_2 , também quirais, 1 do grupo pontual C_s , e 1 do grupo pontual C_{2v} .

Em semelhante modo, Borges *et al.* (2021), ao sintetizarem o complexo $[Eu(fod)_3(2-Pyr)_2]$ (fod = 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-4,6-octanodiona; im = imidazol, 2-Pyr = 2-pirrolidona), caracterizaram a estrutura cristalográfica obtida comparando seus resultados com cálculos semiempíricos realizados sobre uma estrutura de partida pelo software MOPAC2016 nos modelos *Sparkle/AM1*, *Sparkle/RM1*, *Sparkle/PM3*, *Sparkle/PM6*, *Sparkle/PM7*, e *RM1*, e também com otimizações de geometrias baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) realizadas pelo programa ORCA4.2.1 (NEESE, 2018), ao que se constatou melhores concordâncias entre a geometria obtida pelo segundo método com os resultados experimentais (BORGES *et al.*, 2021).

The coordination polyhedron around the metal center can be designated as a distorted square antiprism with O1, O2, O3, and O4 making a square plane and the other plane being formed by O5, O6, O7, and O8 [...] Among the approaches used to optimize the geometry of the complex with 2-Pyr, the DFT methods provided structures in better agreement with the obtained experimental geometry than the semiempirical quantum mechanical models, either considering all atoms of the structure or only the atoms of the coordination polyhedron [...] all models based on the Sparkle approximation provided similar geometries, mainly when only the atoms of the coordination polyhedron were considered to estimate the RMSD value (ca. 0.23 Å). Although the RM1 coordination polyhedron is in better agreement with the

⁵ Ver seção 4.2 da Metodologia para esclarecimentos.

⁶ *Ibidem*.

corresponding experimental data, RM1 did not provide the best geometry for the complex. (BORGES et al., 2021, p. 5-6, 8-9)

Porém, ainda que se tenha determinado o poliedro de coordenação do complexo e se tenha certa concordância entre a geometria otimizada a nível teórico e a obtida experimentalmente, essa indicação da forma poliédrica mostra-se insuficiente para precisar inequivocamente as posições relativas de seus ligantes em torno do centro metálico e, conseqüentemente, a estrutura da molécula, pois, a princípio, para um complexo de coordenação 8 com forma antiprisma quadrado e de fórmula geral $Ma_2(AB)_3$, existem 88 estereoisômeros de coordenação possíveis, todos do grupo pontual C_1 , e, portanto, quirais.

Já Ganaie e Iftikhar (2022), ao sintetizarem complexos de lantânio, samário, európio, e térbio de coordenação 7 e 8 do tipo $[Ln(fod)_3(im)]$ e $[Ln(fod)_3(im)_2]$ (im = imidazol), calcularam as estruturas otimizadas dos compostos em nível teórico utilizando o método semi-empírico *Sparkle/PM7* a partir de certas estruturas de partida, e obtiveram os respectivos poliedros de coordenação com o programa SHAPE. De acordo com os autores:

For the seven coordinated complexes, the coordination polyhedra around the metal ion has capped trigonal prism (C_{2v}) shape. [...] The least deviation has been found for triangular dodecahedron (D_{2d}) geometry in the case of eight coordinated complexes except for terbium complex, which has a square antiprism (D_{4d}) geometry. (BASHIR GANAIE; IFTIKHAR, 2022, p. 6)

Entretanto, para o caso dos complexos de coordenação 7 nessa fórmula geral, $M(AB)_3a$, e poliedro de coordenação, são possíveis pelo menos 112 estereoisômeros de coordenação de partida: 110 do grupo pontual C_1 , todos quirais, e 2 aquirais do grupo pontual C_s . Já para o caso das estruturas de coordenação 8 da forma dodecaedro triangular, e formula geral $M(AB)_2a_2$ existem a princípio 116 estereoisômeros de coordenação: 110 quirais de grupo pontual C_1 , e 6 aquirais de grupo pontual C_s . Já para a geometria antiprisma quadrado, existem para um complexo dessa fórmula geral a princípio 88 estereoisômeros de coordenação quirais do grupo pontual C_1 .

Isso indica que o reconhecimento do poliedro de coordenação e do grupo pontual do poliedro de coordenação não é suficiente para descrever univocamente uma estrutura, pois podem existir diferentes estereoisômeros de coordenação com essa mesma forma e grupo pontual, mas que não correspondem à mesma estrutura.

E esses estereoisômeros podem ter diferentes propriedades físico-químicas (AMIN *et al.*, 1995; IYER *et al.*, 2006; KOKAN *et al.*, 2017; WACHTER *et al.*, 2016). A única exceção é quando existe um único estereoisômero para aquela forma e simetria, como no caso do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_4]^-$ na geometria cúbica e grupo pontual S_4 , encontrado nos solventes acetona- d_6 e acetonitrila- d_3 (CASTRO *et al.*, 2021).

Mas não somente isso: fenômenos como a quiralidade de coordenação, por exemplo, podem estar simplesmente sendo desconsiderados nessas caracterizações. A luminescência circularmente polarizada (CPL) é a emissão de luz com polarização circular preferencialmente num dos sentidos de rotação, quantificada pelo fator de dissimetria (g_{lum}), que abrange o intervalo $-2 \leq g_{lum} \leq +2$, onde $g_{lum} = +2$ indica CPL com sentido anti-horário (MUKTHAR; SCHLEY; UNG, 2022, p. 1). De acordo com Mukthar; Schley; Ung (2022), obter altos valores de g_{lum} em complexos metálicos continua sendo um desafio, tendo em vista que suas condições primárias são difíceis de alcançar. Entretanto, complexos de lantanídeos têm sido os mais bem sucedidos em gerar altos valores de fator dissimétrico de luminescência (p.1).

Pietro e Bari (2012), ao realizarem a elucidação de uma série de complexos de coordenação 8 em fase líquida do tipo $\text{MLn}(\text{hfbc})_4$ ($M = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ \text{ e } \text{Cs}^+$; $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+} \text{ e } \text{Lu}^{3+}$; hfbc = 3-heptafluorobutyryl camphorate), determinaram que seus compostos reportados deveriam ter a forma antiprisma quadrado e grupo pontual C_4 , o que para eles “isso significa que a primeira esfera em torno do Ln^{3+} é praticamente aquiral para todos os complexos CsLn^{3+} ” (PIETRO, DI; BARI, DI, 2012, p. 3). Entretanto, para surpresa dos pesquisadores, os complexos sintetizados apresentavam CPL e altos valores de g_{lum} . A respeito disso, os autores disseram que:

The so-called static coupling mechanism (SAXE; FAULKNER, T. R.; RICHARDSON, 1982) which is implicit in the former analysis and is based only on the oxygen donor atoms of the Ln coordination sphere, is apparently insufficient to fully justify the extraordinary g_{lum} values of CsEu and CsSm and a further source of symmetry-breaking must be sought elsewhere. (PIETRO, DI; BARI, DI, 2012, p. 6)

Noutro trabalho, Bari traz uma explicação para a existência deste fenômeno em efeitos dinâmicos envolvendo os átomos de coordenação deste complexo (ZINNA; BARI, DI, 2018). Entretanto, ao contrário do que pensam os autores, para um complexo de coordenação de fórmula molecular $\text{M}(\text{AB})_4$ e geometria antiprisma

quadrado, como este sintetizado, existem 42 estereoisômeros de coordenação divididos em quatro pontuais: C₁, C₂, D₂ e C₄, e todos eles são quirais. Portanto, existe uma quiralidade de coordenação inerente que não foi percebida pelos pesquisadores (SILVA, F. T., 2018; SILVA, F. T.; LINS; SIMAS, 2018).

Estudos com *softwares* de modelagem molecular ou mecânica quântica podem ser feitos para verificar a compatibilidade dos resultados experimentais com aqueles previstos teoricamente para uma determinada estrutura. No entanto, é necessário ter em mente que as técnicas comuns de otimização de geometria padrão disponíveis nesses programas são muito sensíveis à estrutura de partida utilizada. Em geral, esses programas são melhores para o ajuste da geometria num empacotamento correto, em vez de desembaraçar a estrutura que esteja arranjada desfavoravelmente e presa num mínimo local na superfície de energia potencial.

Como os vários estereoisômeros de coordenação possíveis para um complexo de íon lantanídeo representam, cada um, potenciais mínimos locais na hipersuperfície de energia potencial, a geometria resultante destes cálculos muitas vezes permanece presa dentro da vizinhança de um determinado arranjo permutativo usado arbitrariamente como uma configuração inicial (MUNGUBA; URQUIZA-CARVALHO; SILVA, F. T.; SIMAS, 2021d), o que pode levar a resultados enviesados, ou incompletos.

Borges *et al.* (2021), por exemplo, ao realizarem estudos a nível teórico do complexo [Eu(fod)₃(H₂O)₂], utilizaram como geometria de partida para a molécula a estrutura otimizada por métodos DFT do complexo [Eu(fod)₃(2-Pyr)₂], na qual os ligantes monodentados 2-pirrolidona estavam em posições adjacentes, fazendo as devidas substituições destes ligantes por moléculas de água. De acordo com os autores, “Por essa razão, dois ligantes não iônicos estavam adjacentes um ao outro em ambos os complexos” (BORGES *et al.*, 2021, p. 9).

No entanto, ao fazerem isso, os autores mantêm a otimização da geometria do complexo [Eu(fod)₃(H₂O)₂] restrita a um poço de potencial que corresponde ao arranjo permutativo no qual os ligantes água estão próximos entre si. Por isso, em ambas as otimizações, os ligantes monodentados estão adjacentes, pois é “imposta” uma restrição ao cálculo da otimização da estrutura da molécula, respeitada pelo método de otimização utilizado. “Cálculos das frequências vibracionais (não mostrados) no mesmo nível de teoria confirmaram que ambas as estruturas otimizadas estavam num mínimo de energia” (p. 3), dizem os autores em outro trecho, no entanto, não há

garantias de que esse seja o único mínimo verdadeiro. Muitos outros poderiam existir na superfície de potencial.

Ahmed, Ali e Iftikhar (2022), ao realizarem a elucidação estrutural de seus complexos de érbio e hólmio em seu trabalho já comentado anteriormente, utilizaram uma estrutura de partida construída manualmente e pré-otimizada num *software* de modelagem molecular como geometria de entrada, antes de ser otimizada pelo programa MOPAC2016.

The input structures were drawn using Gabedit software (ALLOUCHE, 2011) and were pre-optimized by the molecular mechanics (AMBER model) implemented in the software. The vibrational frequencies were calculated of the optimized structures in order to check that the structures were at the local minimum. The keywords used were GNORM = 0.25; PRECISE; GEO=OK; XYZ (for cartesian coordinates); T = 10D; ALLVEC; and SPARKLE BFGS. (AHMED; ALI; IFTIKHAR, 2022, p. 2)

Entretanto, assim como dito anteriormente no caso de Borges *et al.* (2021), não existem garantias de que essa seja a única estrutura com mínimo verdadeiro, por mais que a estrutura de partida utilizada apresente, após otimizações subsequentes, uma geometria final sem modos vibracionais com frequências negativas.

Portanto, em princípio, todos os estereoisômeros de coordenação, de todos os grupos pontuais, deveriam ser considerados como pontos de partida válidos em cálculos de possibilidades. Todos os estereoisômeros de coordenação precisam ser levados em conta, mesmo que apenas um deles corresponda a uma geometria final correta, próxima àquela encontrada experimentalmente. Mesmo neste último caso, há necessidade de pleno controle estereoquímico, sob pena de não se ter uma compreensão mais profunda da complexidade estrutural do problema em consideração.

Mas, como fazer isso? Como obter um conjunto completo desses estereoisômeros de coordenação? Como construí-los sem incorrer em erros, sabendo-se que, principalmente no caso dos metais lantanídeos, quanto maior for o número de coordenação, maior será a quantidade deles? Como reconhecer a quiralidade em complexos com altos números de coordenação? Conforme Hay, Uddin e Firman (2004):

It is desirable to use all low energy configurations of the metal complex as input geometries to ensure that potentially viable architectures are not overlooked in the building process. Identification of these configurations can

be problematic. [...] The situation becomes much more complex at higher coordination numbers where there may be several polyhedra and each polyhedron may exhibit multiple stereoisomers, and nonequivalent coordination sites. (HAY; UDDIN; FIRMAN, 2004, p. 1)

Os autores, ao estudarem compostos do tipo $[U(\text{cat})_n(\text{OH}_2)_{8-2n}]^{4-2n}$ (cat = catecolato) nas geometrias antiprisma quadrado, prisma trigonal biencauzado e dodecaedro triangular, determinaram a possibilidade de existência de 67 estereoisômeros de coordenação, desconsiderando os pares de enantiômeros. Os pesquisadores construíram então todas as 67 geometrias manualmente, e depois calcularam computacionalmente suas estabilidades (HAY; UDDIN; FIRMAN, 2004). Por mais atentos que possam ter sido os pesquisadores, é improvável que esse procedimento artesanal exaustivo de construção das geometrias seja um meio viável. Mais difícil é garantir que o processo em si sempre irá produzir um conjunto completo de estereoisômeros de coordenação, especialmente quando esse número é muito grande. Isto demanda um *software* que permita a construção destes estereoisômeros de coordenação de forma geral e sistematizada.

George Pólya (1887-1985), matemático húngaro, desenvolveu princípios de enumeração utilizando matemática combinatória (PÓLYA, 1937) que puderam ser aplicados para a determinação do número total de estereoisômeros de coordenação de complexos com ligantes monodentados (KRIVOSHEI, 1965, 1967). Dado o poliedro de coordenação, os elementos de simetria de seu grupo pontual e a fórmula molecular de um complexo qualquer, é possível, a partir de uma abordagem puramente matemática, obter um índice de ciclos, que é a soma de todos os monômios, que representam as permutações cíclicas dos átomos sobre aquela geometria, para todos os elementos de simetria do grupo pontual em questão. Expandindo-se o índice de ciclos para a fórmula molecular específica, obtém-se uma expressão polinomial cujo número de estereoisômeros de coordenação do complexo será o coeficiente do monômio resultante.

Para o caso da geometria bipirâmide trigonal, cujo grupo pontual é D_{3h} , a expressão polinomial resultante e o respectivo número de estereoisômeros de coordenação possíveis para cada fórmula molecular, considerando-se apenas ligantes monodentados, estão especificados na Tabela 2.

Os conceitos desenvolvidos por Pólya são válidos originalmente apenas para complexos monodentados, mas foram posteriormente generalizados por Bennet

(BENNETT, 1969) e Haigh (HAIGH, 1994, 1996; HAIGH; BAKER, 1994) para ligantes bidentados. A extensão para esse caso é mais trabalhosa, mas ainda assim possível.

Recentemente, Silva, F. T.; Lins e Simas (2018) construíram um algoritmo que realiza a listagem de todos os estereoisômeros de coordenação possíveis para um complexo de determinada fórmula molecular e forma de poliedro de coordenação, contendo ligantes tanto mono quanto bidentados, para números de coordenação de 4 a 10.

Entretanto, ao contrário dos métodos de enumeração de Pólya, que retornam apenas um número, essa listagem contém os seguintes descritores: coordenadas cartesianas, quiralidade do estereoisômero de coordenação, grupo pontual, número de simetria, subconjunto, peso de coordenação aleatória, e *random coordination ratios* (RCR) (SILVA, F. T.; LINS; SIMAS, 2018), uma propriedade emergente desta enumeração que prediz a probabilidade relativa de ocorrência de um determinado subconjunto de estereoisômeros de coordenação de um certo grupo pontual numa situação limite, quando a coordenação ocorre aleatoriamente, e efeitos energéticos são desconsiderados (o que reproduz na prática quando estes efeitos energéticos são equivalentes).

O método de Silva, F. T.; Lins e Simas (2018) permite obter um identificador estereoquímico (*stereoisomer ID*) único para cada estereoisômero de coordenação de um complexo de íon lantanídeo e, portanto, uma ferramenta de mapeamento de todos esses arranjos permutativos. Somado a isso, o trabalho dos autores também permite verificar, simplesmente por se saber a fórmula geral e o poliedro de coordenação, a possibilidade de existência de pares de enantiômeros em complexos de íons lantanídeos.

Tabela 2 — Expansão do índice de ciclos para complexos na geometria bipirâmide trigonal e número total de estereoisômeros de coordenação possíveis

Fórmula Molecular	Expressões	Estereo-isômeros de coordenação
Ma ₅	$a^5+b^5+c^5+d^5+e^5$	1
Ma ₄ b	$2a^4b + 2ab^4 + 2a^4c + 2b^4c + 2ac^4 + 2bc^4 + 2a^4d + 2c^4d + 2b^4d + 2ad^4 + 2bd^4 + 2cd^4 + 2a^4e + 2b^4e + 2c^4e + 2d^4e + 2ae^4 + 2be^4 + 2ce^4 + 2de^4$	2
Ma ₃ b ₂	$3a^3b^2 + 3a^2b^3 + 3a^3c^2 + 3b^3c^2 + 3a^2c^3 + 3b^2c^3 + 3a^3d^2 + 3b^3d^2 + 3c^3d^2 + 3a^2d^3 + 3b^2d^3 + 3c^2d^3 + 3a^3e^2 + 3b^3e^2 + 3c^3e^2 + 3d^3e^2 + 3a^2e^3 + 3b^2e^3 + 3c^2e^3 + 3d^2e^3$	3
Ma ₃ bc	$4a^3bc + 4ab^3c + 4abc^3 + 4a^3bd + 4ab^3d + 4a^3cd + 4b^3cd + 4ac^3d + 4bc^3d + 4abd^3 + 4acd^3 + 4bcd^3 + 4a^3be + 4ab^3e + 4a^3ce + 4ac^3e + 4bc^3e + 4a^3de + 4b^3de + 4c^3de + 4ad^3e + 4bd^3e + 4cd^3e + 4abe^3 + 4ace^3 + 4bce^3 + 4ade^3 + 4bde^3 + 4cde^3 + 4b^3ce$	4
Ma ₂ b ₂ c	$6a^2b^2c + 6a^2bc^2 + 6ab^2c^2 + 6a^2b^2d + 6a^2c^2d + 6b^2c^2d + 6a^2bd^2 + 6ab^2d^2 + 6a^2cd^2 + 6b^2cd^2 + 6ac^2d^2 + 6bc^2d^2 + 6a^2b^2e + 6a^2c^2e + 6b^2c^2e + 6a^2d^2e + 6b^2d^2e + 6c^2d^2e + 6a^2be^2 + 6ab^2e^2 + 6a^2ce^2 + 6b^2ce^2 + 6ac^2e^2 + 6bc^2e^2 + 6a^2de^2 + 6b^2de^2 + 6c^2de^2 + 6ad^2e^2 + 6bd^2e^2 + 6cd^2e^2$	6
Ma ₂ bcd	$10b^2cde + 10ac^2de + 10bc^2de + 10abd^2e + 10acd^2e + 10bcd^2e + 10abce^2 + 10abde^2 + 10acde^2 + 10bcde^2 + 10a^2bcd + 10ab^2cd + 10abc^2d + 10abcd^2 + 10a^2bce + 10ab^2ce + 10abc^2e + 10a^2bde + 10ab^2de + 10a^2cde$	10
Mabcde	20abcde	20

Fonte: Silva, F. T (2018, p. 40)

Considere, por exemplo, os seguintes estudos de caso dos complexos Na[Ce(fdh)₄] e NH₄[Ce(fdh)₄] (fdh = 6,6-trifluoro-2,2-dimetil-3,5-hexanodionato), cujas estruturas cristalográficas são encontradas no Cambridge Structural Database (CSD) pelos códigos de referência NOJTEL e NOJTAH, respectivamente. A respeito desta última, Becht *et al.* (1996), que os sintetizaram, reportaram que:

The crystal structure of Ce(fdh)₄ consists of well-separated molecules. The cerium atom is coordinated oxygens from four bidentate fdh ligands [...]. The geometrical shape of the coordination polyhedra is close to a square antiprism. [...] The structure of NH₄[Ce(fdh)₄] contains two crystallographically different cerium complexes in which the coordination spheres around the

cerium atoms are similar but not identical. The coordination of the ligands to the metal centers [...] is similar to that of Ce(fdh)₄ described above. [...] The molecules in the NH₄[Ce(fdh)₄] crystal are not separated from each other. (BECHT et al., 1996, p. 5-6)

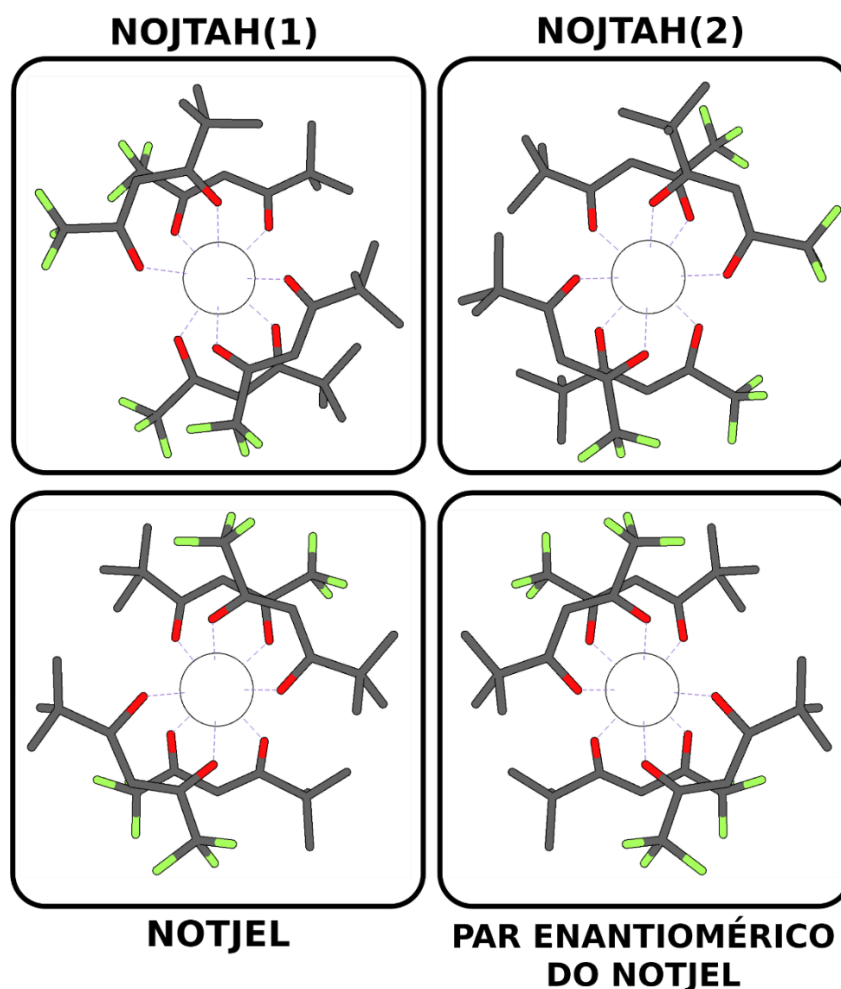
O classificador estereoquímico desenvolvido por Silva, F. T.; Lins e Simas (2018) permite verificar que as duas unidades do íon-complexo encontradas na célula unitária NOJTAH não apenas são “similares mas não idênticos” (p. 6), mas na verdade são imagens especulares uma da outra e, portanto, formam um par de enantiômero entre si. Os *stereoisomer IDs* das três estruturas cristalográficas reportadas são (SILVA, F. T.; LINS; SIMAS, 2018):

- NOJTAH(1) : {[M(AB)₄] SAPR-8 C₂ c 2 B [1 3 4 8 6 7 2 5]}
- NOJTAH(2) : {[M(AB)₄] SAPR-8 C₂ c 2 B [1 4 3 6 8 7 5 2]}
- NOJTEL : {[M(AB)₄] SAPR-8 D₂ c 4 C [1 4 8 3 2 6 7 5]}

Da esquerda para a direita, são especificados nos identificadores dos estereoisômeros a fórmula geral do complexo, M(AB)₄; o símbolo de sua forma poliédrica, SAPR-8; seu grupo pontual, C₂ e D₂, respectivamente; a quiralidade do estereoisômero - representada pelas letras minúsculas “a” (de *achiral*) ou “c” (de *chiral*) -; seu número de simetria, 2 e 4, respectivamente; seu subgrupo (A, B, C, A', A'', etc.) e um vetor de permutação ou de prioridade, único para cada estereoisômero de coordenação.

Agora perceba que, de acordo com o *stereoisomer ID* da estrutura identificada em NOJTEL, esse estereoisômero também é quiral, tal como as estruturas identificadas em NOJTAH. O identificador estereoquímico de seu par enantiomérico é {[M(AB)₄] SAPR-8 D₂ c 4 C [1 8 4 2 3 6 5 7]}. Não há, entretanto, tanto no arquivo cristalográfico, quanto no trabalho dos autores, qualquer indicativo da presença de uma outra estrutura na célula unitária deste complexo. A Figura 6 mostra as estruturas de cada um dos três estereoisômeros identificados por cristalografia, e o que seria a estrutura do par enantiomérico complementar ao estereoisômero encontrado na célula unitária NOJTEL.

Figura 6 — Estereoisômeros do complexo tetrakis(6,6,6-trifluoro-2,2-dimetil-3,5-hexanodionato)-cério(IV) reportados por Becht *et al.* (1996), acrescido do par enantiomérico não identificado do estereoisômero caracterizado na célula unitária NOJTEL



Fonte: o autor (2022)

Normalmente não é possível determinar a configuração absoluta de compostos químicos apenas por cristalografia, pois qualquer um dos enantiômeros ajusta-se adequadamente aos padrões de difração. Logo, não se pode ter certeza de que o composto sintetizado por algum pesquisador efetivamente apresente as configurações depositadas como NOJTEL e NOJTAH. Pode ser que estejam trocadas, que seja a mesma, ou uma das duas (SILVA, F. T.; LINS; SIMAS, 2018). Por não terem detectado a quiralidade, entretanto, os autores dos complexos reportados em NOJTAH e NOJTEL apresentaram estruturas quirais sem perceberem que, do ponto de vista da configuração absoluta, podem não ser as corretas.

Pode-se aplicar a metodologia de Silva, F. T.; Lins e Simas (2018) noutro exemplo: considere o complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]^-$ (DBM = dibenzoilmetano). Existem para

esse íon dezesseis arquivos cristalográficos catalogados de compostos de coordenação no CSD, dos quais seleciona-se treze, pois os demais não contêm informações de coordenadas das estruturas reportadas. Na Tabela 3, além dos códigos de referências desses arquivos, estão especificadas as fórmulas dos seus compostos, com identificação do contraíon, compostos cocrystalizados também presentes na célula unitária, além da referência aos trabalhos das sínteses dos compostos.

Tabela 3 — Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico *tetrakis*(dibenzoilmetano)-europeio(III), acrescido das referências aos seus artigos originais, códigos de referência CSD cristalográficos, e informação de outros compostos presentes na célula unitária

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizado	Referência
FIDNIP	[TEA][Eu(DBM) ₄], TEA = Trietilamônio	—	(SWEETING; RHEINGOLD, 1987)
FIDNOV	[TEA][Eu(DBM) ₄], TEA = Trietilamônio	CH ₂ Cl ₂ = diclorometano	(SWEETING; RHEINGOLD, 1987)
XIWTUS	[Im][Eu(DBM) ₄], Im = Imidazólio	—	(CHEN, X.-F. <i>et al.</i> , 1999)
GUWVAW	[NBu ₄][Eu(DBM) ₄], NBu ₄ ⁺ = tetrabutílamônio	(CH ₃) ₂ SO = dimetilsulfóxido	(MILANOVA <i>et al.</i> , 2010)
GOKWUA	{Na(EtOH) ₂ [Eu(dbm) ₄]}, EtOH = Etanol	—	(ZUCCHI; THUERY, 2010)
DAPZEC	[TMP][Eu(DBM) ₄], TMP = 2,2,6,6-tetrametilpiperidina	—	(WONG <i>et al.</i> , 2017)
HAYTUZ	[PMP][Eu(DBM) ₄], PMP = 1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-1- <i>ium</i>	—	(WONG <i>et al.</i> , 2017)
FIDNIP02	[TEA][Eu(DBM) ₄], TEA = Trietilamônio	—	(WONG <i>et al.</i> , 2017)
GOKWUA01	{Na(EtOH) ₂ [Eu(DBM) ₄]}, EtOH = Etanol	—	(ROITERSHTEIN <i>et al.</i> , 2017)

MIJYOW	$[C_5H_{10}NEtH][Eu(DBM)_4]$, $[C_5H_{10}NEtH]^+ = N$ - etilpiperidínio	$CH_3CN =$ acetonitrila	(MARGENFELD <i>et al.</i> , 2018)
FIDNIP03	$[TEA][Eu(DBM)_4]$, TEA = Trietilamônio	–	(CLEGG, 2019a)
PORTAU	$[TEA][Eu(DBM)_4]$, TEA = Trietilamônio	$CH_3CH_2OH =$ Etanol	(CLEGG, 2019b)
KOGDIW	$[KEu(DBM)_4]_n$	CH_2Cl_2	(SUKHIKH <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: o autor (2022)

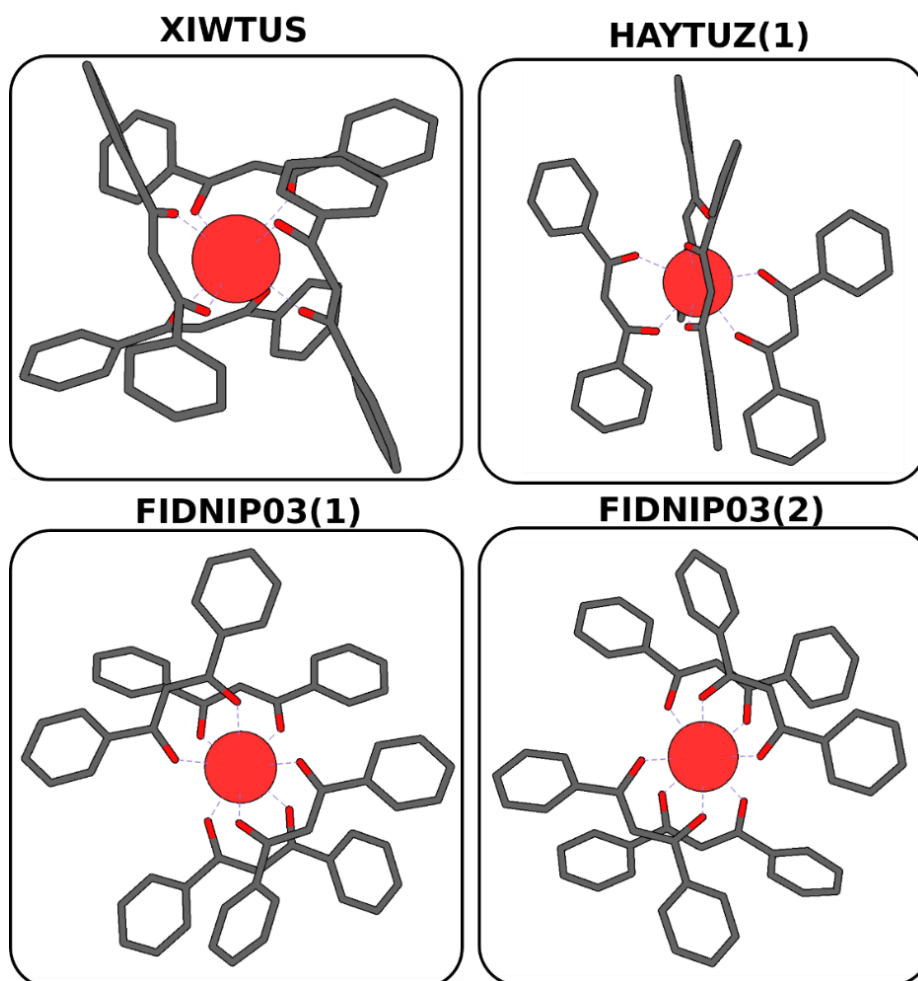
Na célula cristalográfica HAYTUZ são identificadas duas unidades, uma delas com alto grau de desordem cristalográfica em todo o complexo (cocrystalização de mais um isômero com centros de massa idênticos ou não resolvíveis, levando a resolução cristalográfica a ser equivalente à soma de várias estruturas), a qual desconsidera-se na identificação de seu *stereoisomer ID*. Não se verifica desordem na outra estrutura, podendo-se assim aplicar o identificador estereoquímico de Silva, F. T. (2018).

Tem-se, ao final, os seguintes *stereoisomer IDs* para as estruturas reportadas nesses arquivos cristalográficos:

- FIDNIP : $\{[M(AA)_4] \text{ SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}\}$
- FIDNOV : $\{[M(AA)_4] \text{ SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}\}$
- XIWTUS : $\{[M(AA)_4] \text{ TDD-8 S4 a 2 B' [1 2 3 4 6 7 8 5]}\}$
- GUVWAW(1) : $\{[M(AA)_4] \text{ SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}\}$
- GUVWAW(2) : $\{[M(AA)_4] \text{ TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}\}$
- GOKWUA : $\{[M(AA)_4] \text{ TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}\}$
- DAPZEC : $\{[M(AA)_4] \text{ SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}\}$
- HAYTUZ(1) : $\{[M(AA)_4] \text{ TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}\}$
- FIDNIP02 : $\{[M(AA)_4] \text{ SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}\}$
- GOKWUA01 : $\{[M(AA)_4] \text{ TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}\}$
- MIJYOW : $\{[M(AA)_4] \text{ SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}\}$
- FIDNIP03(1) : $\{[M(AA)_4] \text{ SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}\}$
- FIDNIP03(2) : $\{[M(AA)_4] \text{ SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}\}$

- FIDNIP03(3) : {[M(AA)4] SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}
- PORTAU(1) : {[M(AA)4] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
- PORTAU(2) : {[M(AA)4] SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}
- KOGDIW : {[M(AA)4] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}

Figura 7 — Estruturas diferentes dos estereoisômeros de coordenação do complexo [Eu(DBM)₄]⁻ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pela metodologia de Silva, F. T. (2018)



Fonte: o autor (2022)

Percebe-se que as estruturas reportadas apresentam mais de uma geometria de complexo, muito provavelmente por efeito dos contraíons sobre o arranjo dos ligantes na esfera de coordenação. Entre as estruturas em XIWTUS, em GUVWAW(2), em HAYTUZ(1), e em PORTAU(1) de forma dodecaedro triangular, nota-se uma diferença de grupo pontual entre os estereoisômeros, sendo três do tipo D_{2d} e um do tipo S₄, embora todos sejam aquirais, ao contrário das estruturas de forma

antiprisma quadrado, cujo identificador estereoquímico de uma é o do par enantiomérico da outra.

A Figura 7 mostra as estruturas diferentes de cada um dos estereoisômeros de coordenação diferentes do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]^-$ considerados nesse estudo do caso, com as devidas identificações dos códigos de referências CSD dos seus arquivos cristalográficos ilustrados.

E se substituísse o centro metálico do complexo por outro lantanídeo, como por exemplo o neodímio? Nesse caso, existem quatro arquivos cristalográficos reportados no CSD, cujas especificações dos compostos de coordenação, outros compostos cristalizados presentes na célula unitária, assim como o código de referência e das citações aos artigos originais estão indicadas na Tabela 4.

Para a célula unitária AXIFES verifica-se que o íon-complexo $[\text{Nd}(\text{DBM})_4]^-$ assume uma geometria cúbica, forma pouco comum em complexos de íons lantanídeos. De acordo com DAVIES *et al.* (2004), que sintetizaram o composto, o fato de esse ser o poliedro de coordenação assumido pelo íon-complexo se deve a interações favoráveis de empacotamento com o cátion pseudoesférico (p.1).

Para a célula cristalográfica LOLWEQ, verifica-se a presença de duas unidades do íon-complexo, enquanto para a célula ATEVED há apenas uma unidade do complexo.

O complexo polimérico $[(\text{Cs} \cdot 2\text{HOEt})\text{Nd}(\text{DBM})_4]_n$, presente na célula cristalográfica SIQKEL, contém átomos de oxigênio dos ligantes “DBM” que se coordenam ao átomo de cério, cuja esfera de coordenação também é composta de átomos de oxigênio da molécula de etanol, utilizado como solvente na síntese do polímero (ABAD GALÁN *et al.*, 2018).

Tabela 4 — Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico *tetrakis*(dibenzoilmetano)-neodímio(III), acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD de suas células cristalográficas, e informações de outros compostos presentes na célula unitária

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizado	Referência
AXIFES	$[\text{Nd}(\text{L}^1)_2][\text{Nd}(\text{DBM})_4]$, $\text{L}^1 = \text{Tris}[3-(2\text{-pyridyl})\text{pyrazol-1-yl}]\text{hydroborate}$	—	(DAVIES <i>et al.</i> , 2004)
LOLWEQ	$[\text{TEA}][\text{Nd}(\text{DBM})_4]$, TEA = Trietilamônio	—	(AKERBOOM <i>et al.</i> , 2014)
SIQKEL	$[(\text{Cs} \cdot 2\text{HOEt})\text{Nd}(\text{DBM})_4]_n$, HOEt = Etanol	—	(ABAD GALÁN <i>et al.</i> , 2018)
ATEVED	$[\text{Hex}_4\text{N}][\text{Nd}(\text{DBM})_4]$, Hex ₄ N = <i>N,N,N</i> -trihexylhexan-1-aminium	—	(ZHUO-WU <i>et al.</i> , 2021)

Fonte: o autor (2022)

Aplicando o identificador estereoquímico de Silva, F. T. (2018), retorna-se os seguintes *stereoisomer IDs*:

- AXIFES : $\{[\text{M}(\text{AA})_4] \text{ CU-8 D4h a 8 B [1 4 5 7 2 3 8 6]}\}$
- LOLWEQ(1) : $\{[\text{M}(\text{AA})_4] \text{ TDD-8 S4 a 2 B' [1 2 3 4 6 7 8 5]}\}$
- LOLWEQ(2) : $\{[\text{M}(\text{AA})_4] \text{ TDD-8 D2 c 4 B'' [1 2 3 4 5 6 7 8]}\}$
- SIQKEL : $\{[\text{M}(\text{AA})_4] \text{ TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}\}$
- ATEVED : $\{[\text{M}(\text{AA})_4] \text{ SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}\}$

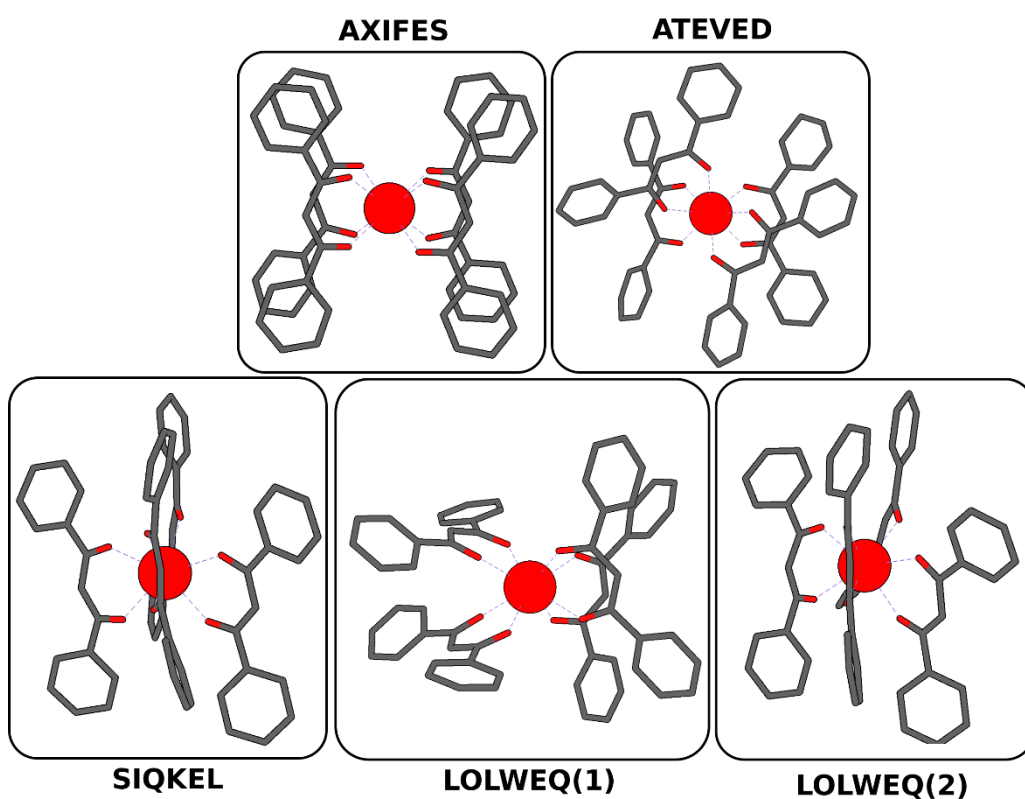
Como há de se perceber, existem ao menos três geometrias de poliedro de coordenação diferentes entre as estruturas reportadas: cúbica, dodecaedro triangular e antiprisma quadrado. Entre aquelas de forma dodecaedro triangular, há três grupos pontuais: S₄, D_{2d} e D₂. Dos cinco estereoisômeros de coordenação, dois deles são identificados como sendo quirais.

A Figura 8 mostra as estruturas de cada um desses estereoisômeros, identificados pelo código de referência CSD.

Como último caso de complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{DBM})_4]^-$, considere que o centro metálico seja o metal disprósio. É possível encontrar seis células cristalográficas reportadas no CSD para esse o complexo $[\text{Dy}(\text{DBM})_4]^-$, das quais seleciona-se as cinco que contém informações de coordenadas dos átomos: QEKHAS, KOGDUI, ATEVON, ATEWAA e ATEVUT, cujas especificações do composto de coordenação, com indicação do contraíon, compostos adicionais cocrystalizados na célula unitária e referências às publicações dos trabalhos originais estão indicadas na Tabela 5.

Figura 8 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[\text{Nd}(\text{DBM})_4]^-$ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pela metodologia de Silva, F. T.

(2018)



Fonte: o autor (2022)

A respeito da célula cristalográfica ATEVON, Zhuo-wu *et al.* (2021), que o sintetizaram, dizem:

there exist two repeat units in the crystal cell of $[\text{But}_4\text{N}][\text{Dy}(\text{DBM})_4]$ which connected by the weak hydrogen-bonding with a 3.4 Å distance between the

edge C1LA of one unit and benzene center of another one [...]. It is worth noting that the coordination geometries of each Dy(III) ions estimated by SHAPE software are very different, Dy1 is close to square antiprism (D4d symmetry) with S(Dy1)= 0.818, however Dy2 is close to triangular dodecahedron with S(Dy2)= 0.457 relating to a D2d symmetry. (ZHUO-WU *et al.*, 2021, p. 4)

A célula cristalográfica KODGUI, representativa do complexo polimérico [KDy(DBM)₄]_n, contém quatro unidades do íon-complexo. Para a célula cristalográfica ATEWAA verifica-se a presença de três pares de íon-complexos distintos, um com alto grau de desordem cristalográfica nos anéis fenilas, ao qual não se aplicou o identificador estereoquímico de Silva, F. T. (2018).

Tabela 5 — Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico *tetrakis*(dibenzoilmetano)-disprósio(III), acrescido das referências aos seus artigos originais e seus códigos de referência CSD, e informações de outros compostos presentes na célula unitária

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizado	Referência
QEKHAS	[Ni(MeOH)(HL)Cu(MeOH)] ₂ [Dy(DBM) ₄] ₂ , [Ni(MeOH)(HL)Cu(MeOH)] ₂ ²⁺ = <i>bis</i> (μ-2-[(hydroxyimino)methyl]-4-methyl-6-[(3-[(5-methyl-2-oxido-3-[(oxidoimino)methyl]benzylidene)amino]propyl]imino)methyl]phenolato)	CH ₃ OH = metanol	(ZHU, Z.-X. <i>et al.</i> , 2017)
KOGDUI	[KDy(DBM) ₄] _n	(CH ₃) ₂ CO = acetona	(SUKHIKH <i>et al.</i> , 2019)
ATEVON	[But ₄ N][Dy(DBM) ₄], But ₄ N ⁺ = Tetra-N-butilamônio	(CH ₃) ₂ CO	(ZHUO-WU <i>et al.</i> , 2021)
ATEWAA	[PhCH ₂ N(CH ₃) ₃][Dy(DBM) ₄], PhCH ₂ N(CH ₃) ₃ = N,N,N-trimetil(phenil)metilamônio	CH ₃ OH	(ZHUO-WU <i>et al.</i> , 2021)

ATEVUT	[Et ₄ N][Dy(DBM) ₄], Et ₄ N ⁺ = Tetraetilamônio	–	(ZHUO-WU <i>et al.</i> , 2021)
--------	---	---	--------------------------------

Fonte: o autor (2022)

Já sobre a estrutura ATEVUT, os autores identificam que a forma assumida pelo íon-complexo é próxima a de um antiprisma quadrado. Entretanto, evidências experimentais indicam que o identificador estereoquímico do estereoisômero de coordenação dessa estrutura não deve ser nem {[M(AA)₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]} ou a de seu par enantiomérico, {[M(AA)₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}, que são os *stereoisomer IDs* normalmente verificados para complexos nessa geometria. Conforme relatado pelos pesquisadores:

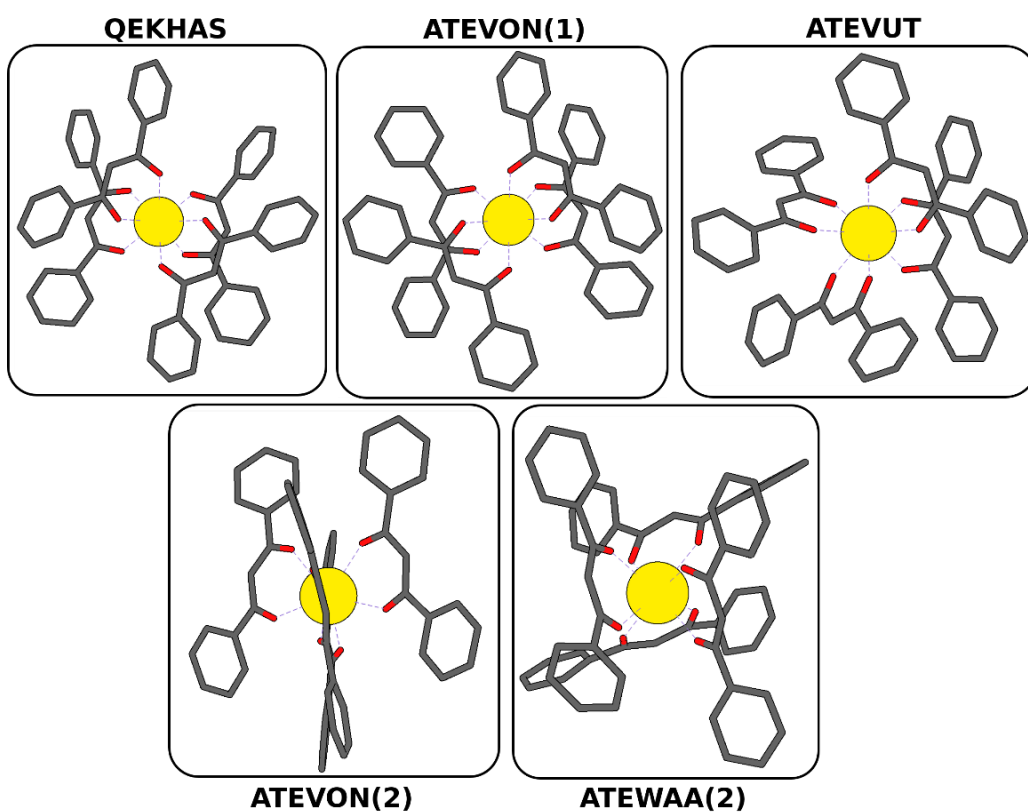
The coordination geometry of Dy(III) is close to SAP [...] However, the two planes are not in a nearly parallel arrangement well with a worse slight tilt angle of 5.8°. More inspection into the coordination SAP of Dy(III) reveals the reason that the oxygen atoms forming the upper and bottom plane of the SAP is different to other Dy analogues. Generally, oxygen atoms of the two plane come from different β-diketonate ligands while, for [Et₄N][Dy(DBM)₄], oxygen O3, O5 of the upper plane and O4, O6 of bottom plane come from the two same β-diketonate ligands, respectively, which is responsible for the worse tilt between two planes. (ZHUO-WU *et al.*, 2021, p. 4-5)

Os *stereoisomer IDs* das estruturas reportadas nas células cristalográficas são, de acordo com o identificador estereoquímico de Silva, F. T. (2018):

- QEKHAS : {[M(AA)₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
- KOGDUI(1) : {[M(AA)₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
- KOGDUI(2) : {[M(AA)₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
- KOGDUI(3) : {[M(AA)₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
- KOGDUI(4) : {[M(AA)₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
- ATEVON(1) : {[M(AA)₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}
- ATEVON(2) : {[M(AA)₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
- ATEWAA(1) : {[M(AA)₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}
- ATEWAA(2) : {[M(AA)₄] TDD-8 S4 a 2 B' [1 2 3 4 6 7 8 5]}
- ATEVUT : {[M(AA)₄] SAPR-8 C2 c 2 A [1 6 4 2 8 7 5 3]}

É de se chamar a atenção que, de fato, o estereoisômero de coordenação da estrutura em ATEVUT é diferente dos comumente reportados em complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{DBM})_4]^-$ na forma antiprisma quadrado, não tendo grupo pontual D_2 , mas sim C_2 , com dois dos ligantes β -dicetonatos coordenando-se ao centro metálico pelas arestas das faces laterais do poliedro e não pelas arestas de suas faces quadradas (Figura 9). Esse estereoisômero, assim como os outros identificados, também é reconhecido pelo identificador de Silva, F. T. (2018) como sendo quiral.

Figura 9 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[\text{Dy}(\text{DBM})_4]^-$ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pela metodologia de Silva, F. T. (2018)



Fonte: o autor (2022)

Na Figura 9 estão ilustradas as estruturas de cada um dos estereoisômeros de coordenação diferentes do complexo $[\text{Dy}(\text{DBM})_4]^-$ considerados nesse estudo de caso, identificados pelos códigos de referências CSD de seus arquivos cristalográficos.

Passe agora para o caso do complexo $[\text{Ln}(\text{hfac})_4]^-$ ($\text{hfac} = 1,1,1,5,5,5$ -hexafluoroacetylacetonate). De acordo com a metodologia de Silva, F. T.; Lins e

Simas (2018), para um complexo do tipo $M(AA)_4$ e forma antiprisma quadrado, existem 6 estereoisômeros de coordenação possíveis, todos eles quirais, divididos em três grupos pontuais: C_2 , D_2 e D_4 .

Primeiramente, considere-se o caso em que o metal lantanídeo é o itérbio, para o qual existem dois arquivos cristalográficos registrados no CSD, indicados na Tabela 6, com os respectivos contraíons, compostos adicionais cocrystalizados na célula unitária e referências de artigos.

Tabela 6 — Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico *tetrakis(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate)-ytterbium(III)*, acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD, e informações de outros compostos presentes na célula unitária

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizado	Referência
ROPHEL	$[Yb(hfac)_2(L)][Yb(hfac)_4]$, L = N,N'-bis(piridina)-1,2-etanodiamina	—	(SUN, O. <i>et al.</i> , 2014)
HAPDIO	$[HL][Yb(hfac)_4]$, HL = 12-methoxy-13-(12-methoxy-8,9-dihydronaphtho[1,2-b][1,10]phenanthrolin-13-yl)-8,9-dihydronaphtho[1,2-b][1,10]phenanthrolin-14-ium	CH_2Cl_2 = diclorometano	(SPEED <i>et al.</i> , 2017)

Fonte: o autor (2022)

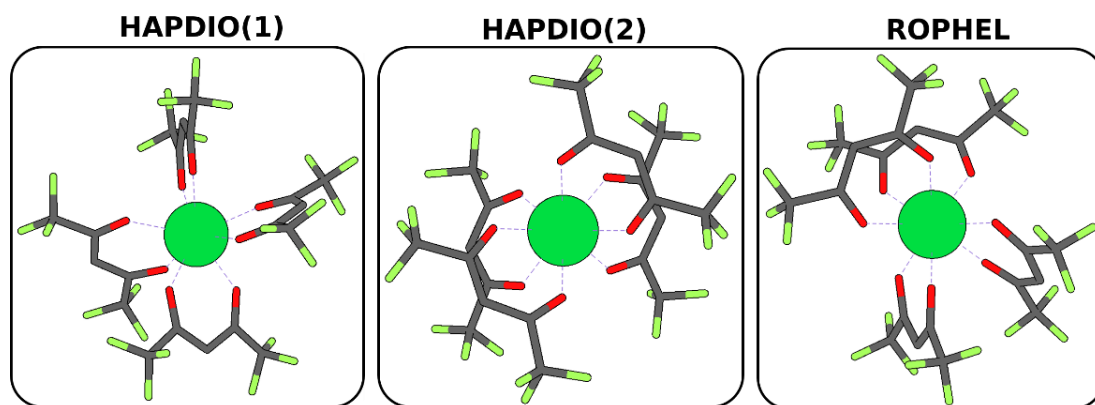
Para a célula cristalográfica HAPDIO há duas unidades independentes encontradas na célula cristalográfica. De acordo com Speed *et al.* (2017), “O arranjo dos ligantes leva a um antiprisma quadrado quase perfeito (SAP, simetria D_{4d}) para o Yb1, enquanto uma geometria intermediária é encontrada para o Yb2 de acordo com a análise do SHAPE (LLUNELL, S. A. M. *et al.*, [s.d.])” (p. 4).

A identificação estereoquímica das unidades pelo algoritmo de Silva, F. T. (2018) retorna os seguintes *stereoisomer IDs*:

- ROPHEL : {[M(AA)4] SAPR-8 C2 c 2 A [1 6 4 2 8 7 5 3]}
- HAPDIO(1) : {[M(AA)4] SAPR-8 D4 c 8 C [1 3 2 5 4 6 8 7]}
- HAPDIO(2) : {[M(AA)4] TDD-8 D2 c 4 B'' [1 2 3 4 5 6 7 8]}

Como a estrutura HAPDIO(1) constitui-se num intermediário e seu desvio para a forma antiprisma quadrado também é baixo, se porventura seu valor fosse maior que o da forma dodecaedro triangular, seu *stereoisomer ID* seria {[M(AA)4] SAPR-8 D4 c 8 C [1 3 2 5 4 6 8 7]}. A Figura 10 mostra as estruturas dos dois estereoisômeros de coordenação da célula HAPDIO.

Figura 10 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[\text{Yb}(\text{hfac})_4]^-$ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pela metodologia de Silva, F. T. (2018)



Fonte: o autor (2022)

Agora, considere que o centro metálico do complexo seja o térbio. Nesse caso, existem oito células cristaográficas no CSD, especificadas na Tabela 7, junto com as especificações dos contraíons dos compostos de coordenação, outros compostos cocrystalizados na célula unitária e as referências aos artigos originais dos autores que reportaram as suas estruturas.

Tabela 7 — Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico *tetrakis(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate)-terbium(III)*, acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD, e informações de outros compostos presentes na célula unitária

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizado	Referência
FUTLEM	[C ₄ mpyr][Tb(hfac) ₄], [C ₄ mpyr] = <i>N</i> -butil- <i>N</i> -metilpirrolidínio	—	(TANG; MUDRING, 2009)
FUTLAI	[C ₄ mim][Tb(hfac) ₄], [C ₄ mim] = 1-butil-3-metilimidazólio	—	(TANG; MUDRING, 2009)
GARPUM	[Et ₄ N][Tb(hfac) ₄], Et ₄ N ⁺ = Tetraetilamônio	—	(DEUN, VAN <i>et al.</i> , 2012)
FILTUR	[Mn(III)L(H ₂ O)] [Tb(hfac) ₄], L = <i>N,N'</i> -ethylene-bis(3-methoxy-salicylideneimine)	CH ₃ Cl = clorofórmio	(TONG <i>et al.</i> , 2013)
WOCQAJ	{[Tb(hfac) ₂ Cu(L)(H ₂ O)] [Tb(hfac) ₄][CuL]}, H ₂ L = <i>N,N'</i> -bis(3-methoxy-salicylidene)ethylene-1,2-diamine)	—	(WANG, K. <i>et al.</i> , 2019)
BOSVUD	[Et- ₄ N][CoL(hfac) ₂][Tb(hfac) ₄], L = 2-(5-bromo-2-oxidophenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxido-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-1-olato	—	(PATRASCU <i>et al.</i> , 2019)
XIRZOQ	[Cu ₂ (hfac) ₃ (TITr ₂ NIT) ₂][Tb(hfac) ₄],	C ₇ H ₁₆ = <i>n</i> -heptano	(SOUZA, DE <i>et al.</i> , 2019)

	TITrzNIT = 1-(<i>m</i> -tolyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazole-4-(4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide)		
BOYNAH	[Cu(hfac)(4-Me-3-NITtrz) ₂][Tb(hfac) ₄], 4-Me-3-Nit-trz = 2-[3-(4-methyl-1,2,4-triazolyl)]-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide	H ₂ O	(SHI, J. Y.; MA, Z. L.; TIAN, L., 2021)

Fonte: o autor (2022)

A célula cristalográfica FUTLAI contém duas unidades do íon-complexo, conforme reportado por Tang e Mudring (2009), assim como a célula cristalográfica WOCQAJ.

Os *stereoisomer IDs* identificados para cada estrutura reportada em cada arquivo cristalográfico são os seguintes:

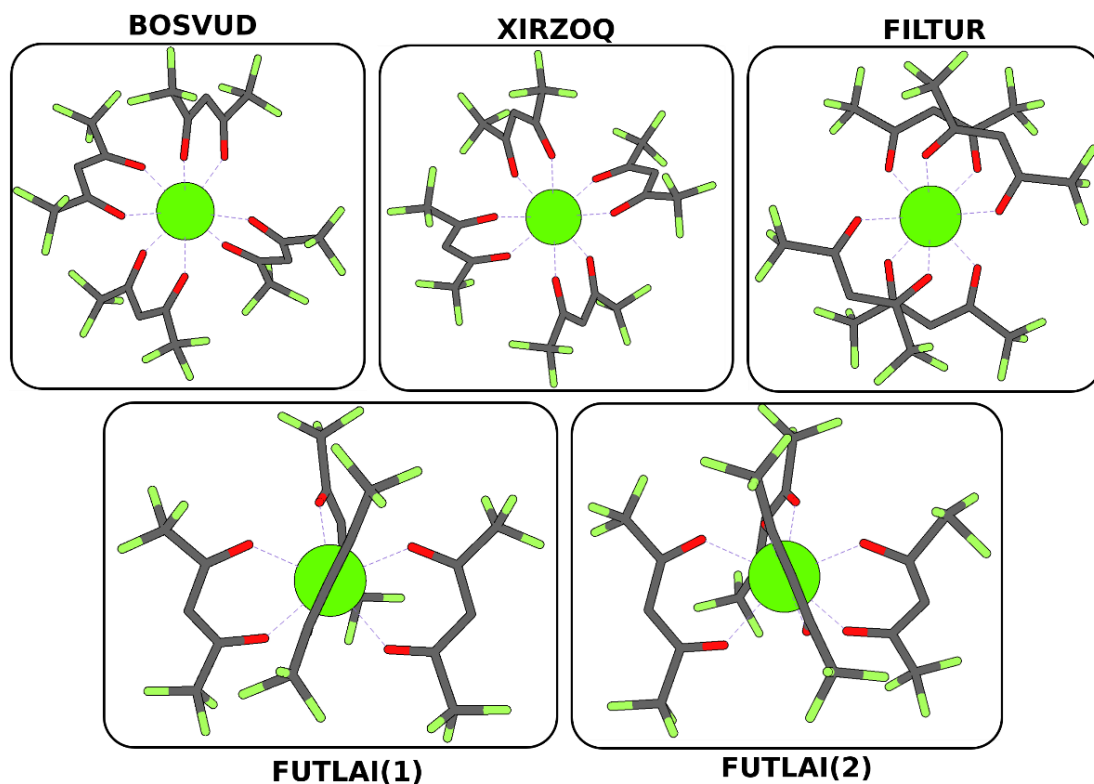
- FUTLEM : {[M(AA)₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 2 3 4 5 6 7 8]}
- FUTLAI(1) : {[M(AA)₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 4 3 2 5 8 7 6]}
- FUTLAI(2) : {[M(AA)₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 2 3 4 5 6 7 8]}
- GARPUM : {[M(AA)₄] SAPR-8 D4 c 8 C [1 2 3 4 5 6 7 8]}
- FILTUR : {[M(AA)₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
- WOCQAJ(1) : {[M(AA)₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 4 3 2 5 8 7 6]}
- WOCQAJ(2) : {[M(AA)₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 2 3 4 5 6 7 8]}
- BOSVUD : {[M(AA)₄] SAPR-8 D4 c 8 C [1 2 3 4 5 6 7 8]}
- XIRZOQ : {[M(AA)₄] SAPR-8 D4 c 8 C [1 3 2 5 4 6 8 7]}
- BOYNAH : {[M(AA)₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 4 3 2 5 8 7 6]}

Perceba, primeiramente, que todos os estereoisômeros são quirais. Os estereoisômeros de coordenação do grupo pontual D₄ e forma antiprisma quadrado em específico formam um par de enantiômeros, de acordo com a metodologia de identificação de Silva, F. T.; Lins e Simas (2018), assim como os estereoisômeros de grupo pontual D₂ de geometria dodecaedro triangular. As estruturas de todos os

estereoisômeros diferentes, acrescidos dos códigos de referências das células cristalográficas CSD onde tais estruturas podem ser encontradas, estão mostradas na Figura 11.

Figura 11 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[\text{Tb}(\text{hfac})_4]^-$ encontrados no CSD e com a estereoquímica identificada pela metodologia de Silva, F. T.

(2018)



Fonte: o autor (2022)

Para o caso em que o centro metálico é o disprósio, existem dez entradas no CSD, mostradas na Tabela 8, com a descrição de seus contraíons, identificação de outros compostos cocrystalizados na célula unitária e a referência a seus artigos de literatura indicadas.

Tabela 8 — Identificação dos compostos contendo o complexo metálico *tetrakis(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate)-dysprosium(III)*, acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD, e informações de outros compostos presentes na célula unitária

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizado	Referência
ROPREV	$\{[Dy(hfac)_2(L)]_2(OAc)\}$ [Dy(hfac) ₄], L = <i>N,N'</i> -bis(piridina)-1,2- etanodiamina, OAc = Acetato	—	(SUN, O. <i>et al.</i> , 2014)
NIZMEQ	[Cs{Dy(hfac) ₄ }]	—	(ZENG <i>et al.</i> , 2014)
NAWJIH	[HL _R][Dy(hfac) ₄], HL _R = (-)-4,5-pineno bipyridina	—	(LI, X.-L. <i>et al.</i> , 2017)
NAWJON	[HL _S][Dy(hfac) ₄], HL _S = (+)-4,5-pineno bipyridina	—	(LI, X.-L. <i>et al.</i> , 2017)
HAPDUA	[HL][Dy(hfac) ₄], HL = 12-methoxy-13-(12-methoxy-8,9-dihydronaphtho[1,2-b][1,10]phenanthroline-13-yl)-8,9-dihydronaphtho[1,2-b][1,10]phenanthroline-14-ium	CH ₂ Cl ₂ = diclorometano	(SPEED <i>et al.</i> , 2017)
MEVJIJ	[Cp ₂ Co][Dy(hfac) ₄], Cp = Ciclopentadienil	—	(DOLINAR <i>et al.</i> , 2018)
SEZJAL	[Dy(hfac) ₂ (4-Me-3-NITtrz) ₂] [Dy(hfac) ₄], 4-Me-3-NITtrz = 2-[3-(4-methyl-1,2,4-triazolyl)]-4,4,5,5-tetramethyl-imidazoline-1-oxyl-3-	CHCl ₃ = clorofórmio	(CHEN, P. Y. <i>et al.</i> , 2018)

	<i>oxido radical</i>		
VIDFIA	[Cu(hfac)(Nit-Ph Pylm)] [Dy(hfac) ₄], Nit-Ph-Pylm = 2-[4-[2-(2-pyridinyl)-1H-imidazol-1-yl]-phenyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide Chart 1	–	(SUN, Juan <i>et al.</i> , 2018)
XIRZUW	[Cu ₂ (hfac) ₃ (TITrzNIT) ₂] [Dy(hfac) ₄], TITrzNIT = 1-(<i>m</i> -tolyl)-1H-1,2,3-triazole-4-(4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide)	C ₇ H ₁₆ = n-heptano	(SOUZA, DE <i>et al.</i> , 2019)
XISBAF	[Co ₂ (hfac) ₃ (TITrzNIT) ₂] [Dy(hfac) ₄]	–	(SOUZA, DE <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: o autor (2022)

Para a célula cristalográfica XISBAF, em específico, são encontradas duas unidades do íon-complexo [Dy(hfac)₄]⁻. Souza, De *et al.* (2019) identificaram quiralidade no contraíon, embora nada digam a respeito das duas unidades do íon-complexo:

*Compound 4 crystallizes in the $P\bar{1}$ space group and the asymmetric unit consists of two pairs of [Co(hfac)-(TITrzNIT)₂][Dy(hfac)₄], denoted as fragments A and B [...] The main difference between the co-crystallized [Co(hfac)(TITrzNIT)₂]⁺ cations (A and B) is related the [sic] their chirality. Molecule A is the right-handed twist of the propeller described by the ligands, the Δ -[Co(hfac)-(TITrzNIT)₂]⁺ isomer, while B is the left-handed twist, the Λ -[Co(hfac)-(TITrzNIT)₂]⁺ one. (SOUZA, DE *et al.*, 2019, p. 6)*

Na célula cristalográfica NIZMEQ o complexo [Dy(hfac)₄]⁻ é balanceado em carga com o átomo de cézio. Zeng *et al.* (2014) descrevem em seu trabalho de síntese do complexo que os átomos de flúor e oxigênio do ligante “hfac” do íon se ligam ao átomo de cézio. Íon e contraíon se intercalam de tal forma que uma estrutura em

cadeia infinita é formada (p. 2). No fragmento dessa cadeia reportado na célula cristalográfica NIZMEQ, dois íon-complexos podem ser identificados.

Para as células cristalográficas NAWJIH e NAWJON, duas unidades do íon-complexo são encontradas. LI, X.-L. *et al.* (2017) reportam em seu artigo que os cristais obtidos em cada célula correspondem a um par de enantiômeros obtidos a partir de um contraíon quirál inicial.

*we synthesized such an enantiomeric pair, (-)/(+)-4,5-pinene bipyridine (L_R/L_S , [...]) as a chiral ligand to react with $Dy(hfac)_3 \cdot 2H_2O$ [...]. Interestingly, when the reactants crystallized at room temperature, a pair of enantiomers with the formula $Dy(hfac)_3 L_R/L_S$ (**R-1** and **S-1** containing L_R and L_S , respectively) was obtained, whereas another enantiomeric pair formulated as $[HL_R/HL_S]^+ [Dy(hfac)_4]^-$ (**R-2** and **S-2** containing protonated L_R and L_S , denoted as HL_R and HL_S , respectively) was isolated upon crystallization at 3 °C. The chiral ligands coordinate to respective $Dy(III)$ ions in **R-1/S-1**, whereas they are protonated as counter-cations to balance the charges of $[Dy(hfac)_4]^-$ moieties in the crystal lattice of **R-2/S-2**. [...] there also exist two homochiral stereoisomers in **R-2**. (LI, X.-L. *et al.*, 2017, p. 1, 2)*

Os stereoisomer IDs de cada uma das estruturas são, respectivamente:

- ROPREV : {[M(AA)4] SAPR-8 C2 c 2 A [1 6 4 2 8 7 5 3]}
- NIZMEQ(1) : {[M(AA)4] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
- NIZMEQ(2) : {[M(AA)4] SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}
- NAWJIH(1) : {[M(AA)4] SAPR-8 C2 c 2 A [1 6 4 2 8 7 5 3]}
- NAWJIH(2) : {[M(AA)4] SAPR-8 C2 c 2 A [1 4 6 8 2 7 3 5]}
- NAWJON(1) : {[M(AA)4] SAPR-8 C2 c 2 A [1 6 4 2 8 7 5 3]}
- NAWJON(2) : {[M(AA)4] SAPR-8 C2 c 2 A [1 4 6 8 2 7 3 5]}
- HAPDUA : {[M(AA)4] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
- MEVJIJ : {[M(AA)4] TDD-8 D2 c 4 B" [1 2 3 4 5 6 7 8]}
- SEZJAL : {[M(AA)4] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
- VIDFIA : {[M(AA)4] SAPR-8 C2 c 2 A [1 4 6 8 2 7 3 5]}
- XIRZUW : {[M(AA)4] SAPR-8 D4 c 8 C [1 3 2 5 4 6 8 7]}
- XISBAF(1) : {[M(AA)4] SAPR-8 C2 c 2 A [1 4 6 8 2 7 3 5]}
- XISBAF(2) : {[M(AA)4] SAPR-8 C2 c 2 A [1 6 4 2 8 7 5 3]}

Perceba que as estruturas de cada íon-complexo em XIFBAF correspondem a esteroeisômeros de coordenação diferentes. Na realidade, eles formam um par de

enantiômeros. Esses pares são os mesmos estereoisômeros presentes em cada célula cristalográfica NAWJIH e NAWJON. Perceba também que o fragmento do polímero na célula unitária NIZMEQ é formado por um par de enantiômeros de grupo pontual D_2 .

É de se chamar a atenção que todos os grupos pontuais previstos para os estereoisômeros de coordenação na forma antiprisma quadrado para um complexo de fórmula geral $M(AA)_4$ são identificados nas estruturas reportadas no CSD para o complexo $[Dy(hfac)_4]^-$, faltando apenas a identificação do par enantiomérico para o estereoisômero de grupo pontual D_4 para que o conjunto para a geometria SAPR-8 seja totalmente identificado. Mas é evidente que tal par possa cocristalizar juntamente com a estrutura reportada no artigo.

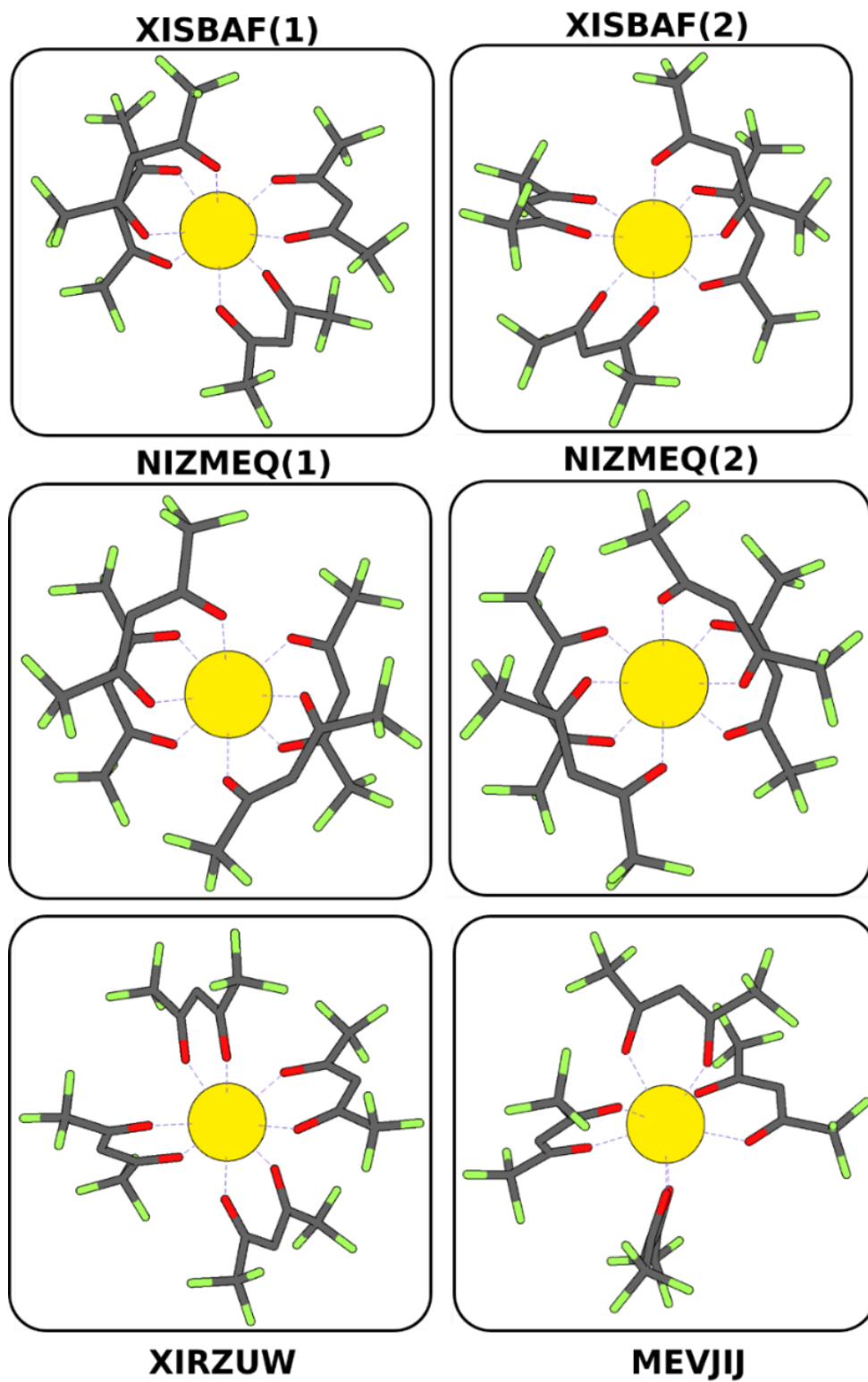
As estruturas de todos os estereoisômeros de coordenação diferentes entre si são mostradas na Figura 12, juntamente com os códigos de referência das células cristalográficas onde tais íon-complexos podem ser encontrados.

Agora, considere o caso de complexos do tipo $[Ln(TTA)_4]^-$ ($TTA = 2$ -tenoiltrifluoroacetona), inicialmente focando no metal cério. Três células cristalográficas podem ser encontradas no CSD para esse íon metálico, especificadas na Tabela 9, junto com seus códigos de referência CSD, identificação de outros compostos cocristalizados na célula unitária, e as referências aos artigos originais dos trabalhos na literatura de suas sínteses.

Para cada uma dessas estruturas, a metodologia de Silva, F. T. (2018) identifica os seguintes *stereoisomer IDs*:

- QFTBCE : $\{[M(AB)_4] \text{ SAPR-8 } C2 \text{ c } 2 \text{ B } [1 \ 4 \ 3 \ 2 \ 8 \ 7 \ 5 \ 6]\}$
- FOQREJ : $\{[M(AB)_4] \text{ TDD-8 } C2 \text{ c } 2 \text{ B } [1 \ 4 \ 3 \ 2 \ 5 \ 8 \ 7 \ 6]\}$
- ZESFOV : $\{[M(AB)_4] \text{ SAPR-8 } C2 \text{ c } 2 \text{ B } [1 \ 3 \ 4 \ 8 \ 2 \ 7 \ 6 \ 5]\}$

Figura 12 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[\text{Dy}(\text{hfac})_4]^-$ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pela metodologia de Silva, F. T. (2018)



Fonte: o autor (2022)

Tabela 9 — Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico *tetrakis*(2-tenoiltrifluoroacetona)-cério(III), acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD de suas células cristalográficas e informações de outros compostos presentes na célula unitária

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizado	Referência
QFTBCE	$[\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}][\text{Ce}(\text{TTA})_4]$, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}^+ = \text{Isoquinolínio}$	—	(MCPHAIL; TSCHANG, 1974)
FOQREJ	$[(\text{CH}_2)_5\text{NH}][\text{Ce}(\text{TTA})_4]$, $(\text{CH}_2)_5\text{NH}^+ = \text{Piperidínio}$	—	(GAI-QING <i>et al.</i> , 2009)
ZESFOV	$[\text{NH}_4][\text{Ce}(\text{TTA})_4]$, $\text{NH}_4^+ = \text{Amônio}$	H_2O	(CARY <i>et al.</i> , 2018)

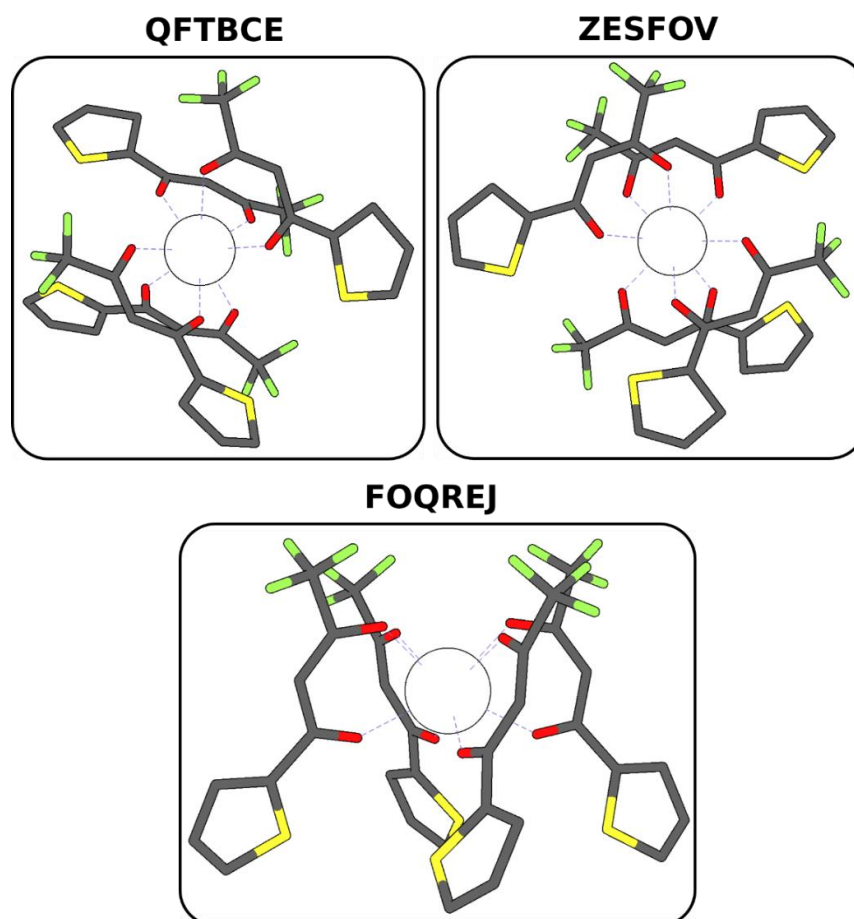
Fonte: o autor (2022)

Perceba que, além dos identificadores estereoquímicos serem divergentes, há, assim como no caso do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]^-$, diferenças também na forma do poliedro de coordenação assumido pelo complexo entre as estruturas, com o estereoisômero em FOQREJ assumindo uma geometria dodecaedro triangular, enquanto os demais assumem uma forma antiprisma quadrado. Portanto, esses complexos não podem ser considerados em hipótese alguma idênticos entre si.

Há de se notar também que de acordo com o identificador estereoquímico de Silva, F. T. (2018) todos os estereoisômeros depositados no CSD para os complexos $[\text{Ce}(\text{TTA})_4]^-$ devem ser quirais. No entanto, um fato interessante é que de acordo com tal metodologia o estereoisômero de identificador $\{[\text{M}(\text{AB})_4] \text{ SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 3 2 8 7 5 6]}\}$ (que nesse caso corresponde à estrutura em QFTBCE) é o par enantiomérico do estereoisômero $\{[\text{M}(\text{AB})_4] \text{ SAPR-8 C2 c 2 B [1 3 4 8 2 7 6 5]}\}$ (nesse caso em específico, a estrutura em ZESFOV).

A Figura 13 ilustra as estruturas de cada um dos estereoisômeros reportados no CSD, identificados com seus respectivos códigos de referência.

Figura 13 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[\text{Ce}(\text{TTA})_4]^-$ encontrados no CSD e com estereoquímica identificada pela metodologia de Silva, F. T. (2018)



Fonte: o autor (2022)

Agora, considere que o centro metálico seja o itérbio. Nesse caso, existem três células cristalográficas registradas no CSD, descritas na Tabela 10.

Duas unidades do íon-complexo são identificadas na célula cristalográfica MOPLUZ. Aplicando o identificador estereoquímico de Silva, F. T. (2018), tem-se os seguintes *stereoisomer IDs*:

- MOPLUZ(1) : {[M(AB)4] SAPR-8 C2 c 2 B [1 2 3 8 4 7 6 5]}
- MOPLUZ(2) : {[M(AB)4] SAPR-8 D2 c 4 C [1 8 7 4 6 5 3 2]}
- HAPFEM : {[M(AB)4] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 2 5 8 3 7 6]}
- ZERXOM : {[M(AB)4] TDD-8 C1 c 1 A [1 2 3 4 6 8 5 7]}

Tabela 10 — Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico *tetrakis*(2-tenoiltrifluoroacetona)-itérbio(III), acrescido das referências aos seus artigos originais, códigos de referência CSD de suas células cristalográficas e informações de outros compostos presentes na célula unitária

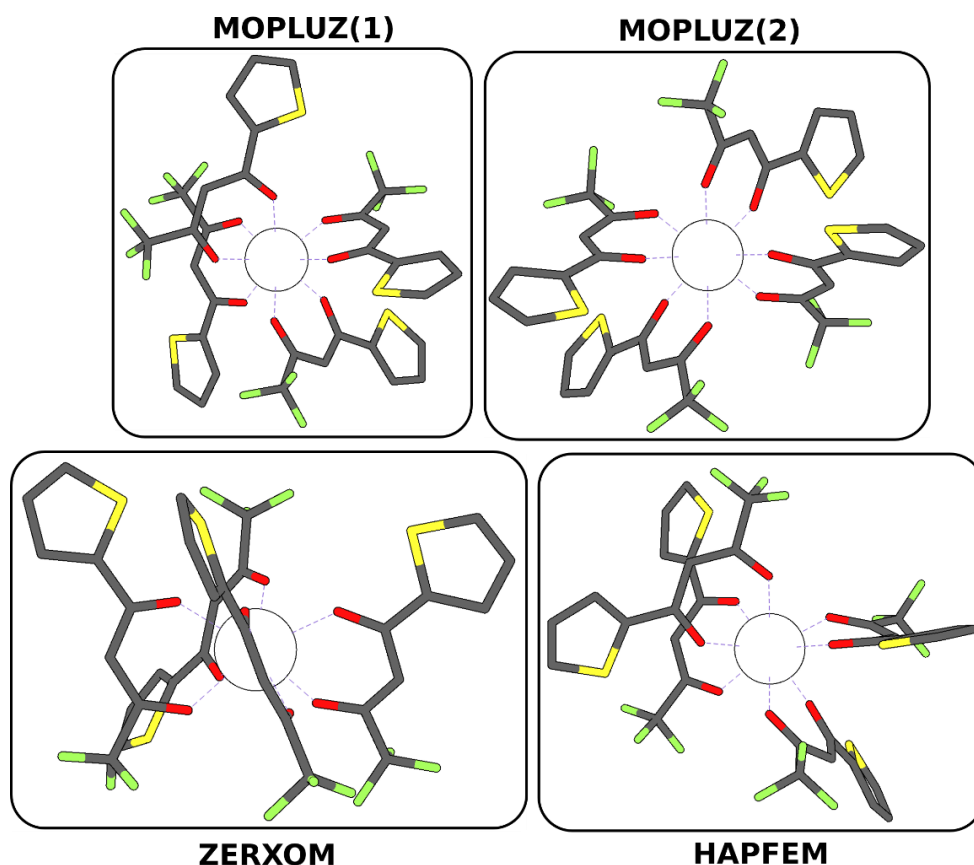
Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocristalizado	Referência
MOPLUZ	[C ₆ mim][Yb(TTA) ₄], C ₆ mim = 1-hexil-3-metilimidazólio	CH ₃ OH = metanol	(LUNSTROOT <i>et al.</i> , 2009)
HAPFEM	[HL][Yb(TTA) ₄], HL = 12-methoxy-13-(12-methoxy-8,9-dihydronaphtho[1,2-b][1,10]phenanthrolin-13-yl)-8,9-dihydronaphtho[1,2-b][1,10]phenanthrolin-14-ium	C ₆ H ₁₄ = n-hexano	(SPEED <i>et al.</i> , 2017)
ZERXOM	[NH ₄][Yb(TTA) ₄], NH ₄ ⁺ = Amônio	H ₂ O	(CARY <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: o autor (2022)

Três estereoisômeros quirais para a geometria antiprisma quadrado são identificados. É interessante notar que os estereoisômeros do grupo pontual C₂ não formam um par enantiomérico, mas são simplesmente dois arranjos permutativos diferentes não-quirais, mas que têm o mesmo grupo pontual. Na realidade, o número total de estereoisômeros desse grupo pontual para esse poliedro de coordenação é 16.

A Figura 14 mostra as estruturas de todos os estereoisômeros de coordenação identificados, assim como os códigos de referência CSD das células cristalográficas onde os estereoisômeros foram reportados:

Figura 14 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[\text{Yb}(\text{TTA})_4]^-$ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pela metodologia de Silva, F. T. (2018)



Fonte: o autor (2022)

E se o centro metálico do complexo for mudado para outro lantanídeo, como o európio? Nesse caso, quinze células cristalográficas contendo esse íon podem ser encontrados no CSD, cada um deles contendo um contraíon diferente. Dessas quinze estruturas, pode-se selecionar doze. A Tabela 11 contém as especificações do código de referência CSD de cada composto, sua fórmula com a especificação do contraíon, outros compostos cocrystalizados na célula unitária e as referências às publicações dos artigos originais associados aos arquivos depositados no banco de dados.

Tabela 11 — Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico *tetrakis*(2-tenoiltrifluoroacetona)-európio(III), acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD de suas células cristalográficas e informações de outros compostos presentes na célula unitária

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizado	Referência
CIRKET	[(4-MePy)H][Eu(TTA) ₄], (4-MePy)H = 4-metilpiridínio	—	(ANZHI <i>et al.</i> , 1983)
YEGYEO	[Epy][Eu(TTA) ₄], Epy = Etilpiridínio	—	(CHUNHUI <i>et al.</i> , 1992)
PUGKIL	[C ₁₇ H ₂₀ IN ₂][Eu(TTA) ₄], [C ₁₇ H ₂₀ IN ₂] ⁺ = 3,6- <i>bis</i> (Dimethylamine) <i>diphenyliodonium</i>	H ₂ O	(CHEN <i>et al.</i> , 1997)
VAQDIA	[DMP][Eu(TTA) ₄], DMP = 1,4-dimetilpiridínio	—	(CHEN, X.-F. <i>et al.</i> , 1998)
JAXBEQ	[C ₆ mim][Eu(TTA) ₄], [C ₆ mim] ⁺ = 1-hexil-3-metilimidazólio	—	(NOCKEMANN <i>et al.</i> , 2005)
CIXDOD	[C ₁₈ min][Eu(TTA) ₄], [C ₁₈ min] ⁺ = 1-octadecil-3-metilimidazólio	—	(GOOSSENS <i>et al.</i> , 2008)
AWILUP	[EA][Eu(TTA) ₄], EA = Etilamônio	—	(YI, S. <i>et al.</i> , 2016)
OXEREQ	[Et ₄ N][Eu(TTA) ₄], Et ₄ N ⁺ = Tetraetilamônio	—	(BUKVETSKII; PETROCHENKO VA; MIROCHNIK, 2015)
YUHRIE	L[Eu(TTA) ₄] ₂ , L = 2,5-dibutóxi-benzeno-1,4-bis(1-metil-4-vinilpiridínio)	—	(LIU, Zhaodi <i>et al.</i> , 2015)
EJULIG	DAS[Eu(TTA) ₄], DAS = <i>trans</i> -4-[4'-(N, N-dimethylamino)styryl]-N-methyl pyridinium	—	(ZHANG, G.-C. <i>et al.</i> , 2016)

DAPYIF	[PMP][Eu(TTA) ₄], PMP = 1,2,2,6,6-pentametilpiperidínio	H ₂ O	(WONG <i>et al.</i> , 2017)
DAPYOL	[TMP][Eu(TTA) ₄], TMP = 2,2,6,6-tetrametilpiperidina	H ₂ O	(WONG <i>et al.</i> , 2017)

Fonte: o autor (2022)

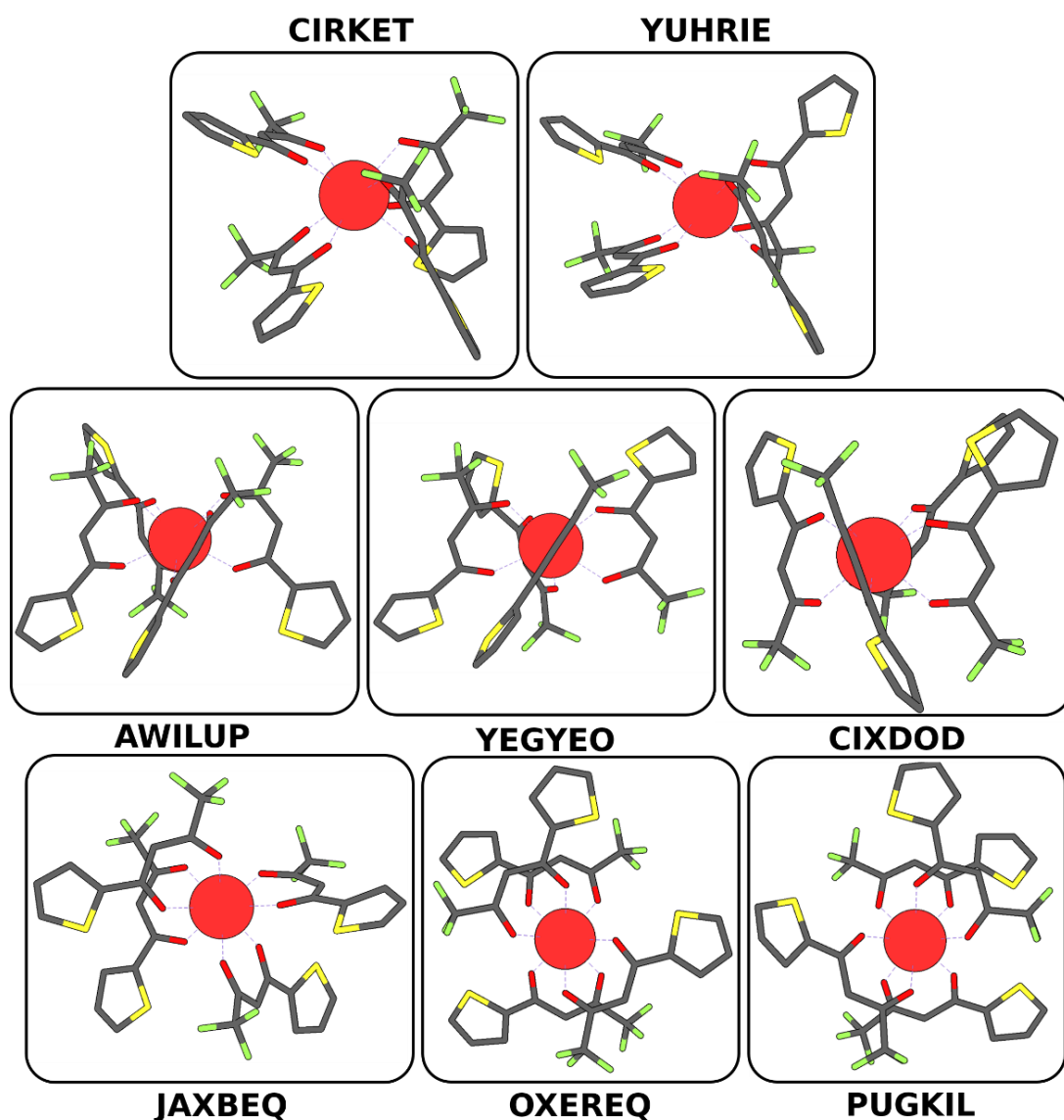
Aplicando o identificador estereoquímico desenvolvido por Silva, F. T. (2018) para as estruturas em cada célula cristalográfica, retorna-se os seguintes *stereoisomer IDs*:

- CIRKET : {[M(AB)₄] TDD-8 C1 c 1 A [1 3 8 4 6 2 5 7]}
- YEGYEO : {[M(AB)₄] TDD-8 C2 c 2 B [2 3 6 7 5 8 1 4]}
- PUGKIL : {[M(AB)₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 3 2 8 7 5 6]}
- VAQDIA : {[M(AB)₄] SAPR-8 C1 c 1 A [1 2 7 8 4 3 6 5]}
- JAXBEQ : {[M(AB)₄] SAPR-8 C1 c 1 A [1 2 7 8 4 3 6 5]}
- CIXDOD : {[M(AB)₄] TDD-8 C1 c 1 A [1 2 3 4 6 8 5 7]}
- AWILUP : {[M(AB)₄] TDD-8 C1 c 1 A [1 4 3 2 6 7 5 8]}
- OXEREQ : {[M(AB)₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 3 4 8 2 7 6 5]}
- YUHRIE : {[M(AB)₄] TDD-8 C1 c 1 A [1 8 3 4 7 5 2 6]}
- EJULIG : {[M(AB)₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 3 4 8 2 7 6 5]}
- DAPYIF : {[M(AB)₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 3 4 8 2 7 6 5]}
- DAPYOL : {[M(AB)₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 3 4 8 2 7 6 5]}

Nota-se, a princípio, que entre as estruturas com forma antiprisma quadrado, as de código de referência VAQDIA e JAXBEQ diferenciam-se por ter grupo pontual C₁, no qual dois dos ligantes “TTA” estão coordenando-se pelas arestas das faces laterais do poliedro. Já as demais estruturas cujo complexo assume essa geometria terão grupo pontual C₂, tendo a predominância do vetor de permutação [1 3 4 8 2 7 6 5], com exceção do íon da estrutura cristalográfica PUGKIL, cujo vetor é o do seu par enantiomérico, [1 4 3 2 8 7 5 6]. As outras estruturas terão complexos que assumem uma forma dodecaedro triangular. Entre elas, a estrutura de código de referência YEGYEO apresenta maior simetria, com grupo pontual C₂, enquanto as demais

apresentam grupo pontual C_1 . Todos os estereoisômeros são, de acordo com o identificador de Silva, F. T. (2018), quirais.

Figura 15 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[Eu(TTA)_4]^-$ encontrados no CSD e com estereoquímica identificada pela metodologia de Silva F. T. (2018)



Fonte: o autor (2022)

A Figura 15 mostra os estereoisômeros de coordenação das seis estruturas do complexo $[Eu(TTA)_4]^-$ anteriormente, com a indicação de seus códigos de referência CSD.

Agora considere como último caso dos complexos do tipo $[Ln(TTA)_4]^-$ o íon-complexo $[Sm(TTA)_4]^-$. Seis arquivos cristalográficos de entrada são encontrados no

CSD, especificados na Tabela 12, junto com suas fórmulas do complexo com seus contraíons, compostos adicionais presentes na célula unitária e referências aos artigos originais devidamente especificados.

Tabela 12 — Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico *tetrakis*(2-tenoiltrifluoroacetona)-samário(III), acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD de suas células cristalográficas e informações de outros compostos presentes na célula unitária

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizado	Referência
FODJAJ	[But ₄ N][Sm(TTA) ₄], But ₄ N ⁺ = Tetra-N-butilamônio	—	(CRIASIA, 1987)
XOGYIB	[C ₇ H ₁₀ N][Sm(TTA) ₄], C ₇ H ₁₀ N ⁺ = 1,2-dimetilpiridínio	—	(CHEN, X.-F. <i>et al.</i> , 2000)
XOGYOH	[C ₈ H ₁₂ N ⁺][Sm(TTA) ₄], C ₈ H ₁₂ N ⁺ = 1,2,6-trimetilpiridínio	—	(CHEN, X.-F. <i>et al.</i> , 2000)
FOTPEK	[C ₆ mim][Sm(TTA) ₄], C ₆ mim = 1-hexil-3-metilimidazólio	—	(LUNSTROOT <i>et al.</i> , 2009)
EJUMIH	DAS[Sm(TTA) ₄], DAS = <i>trans</i> -4-[4'-(N, N-dimethylamino)styryl]-N-methyl pyridinium	—	(ZHANG <i>et al.</i> , 2016)
ZESGAI	[NH ₄][Sm(TTA) ₄] ₂ , NH ₄ ⁺ = Amônio	H ₂ O	(CARY <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: o autor (2022)

A célula cristalográfica XOGYIB, em específico, contém dois íon-complexos [Sm(TTA)₄]⁻ diferentes. Aplicando o identificador estereoquímico de Silva, F. T. (2018), nota-se que nenhuma das estruturas retornam o mesmo *stereoisomer ID*, mas cada

uma delas representa um estereoisômero de coordenação diferente, havendo também diferenças de geometria.

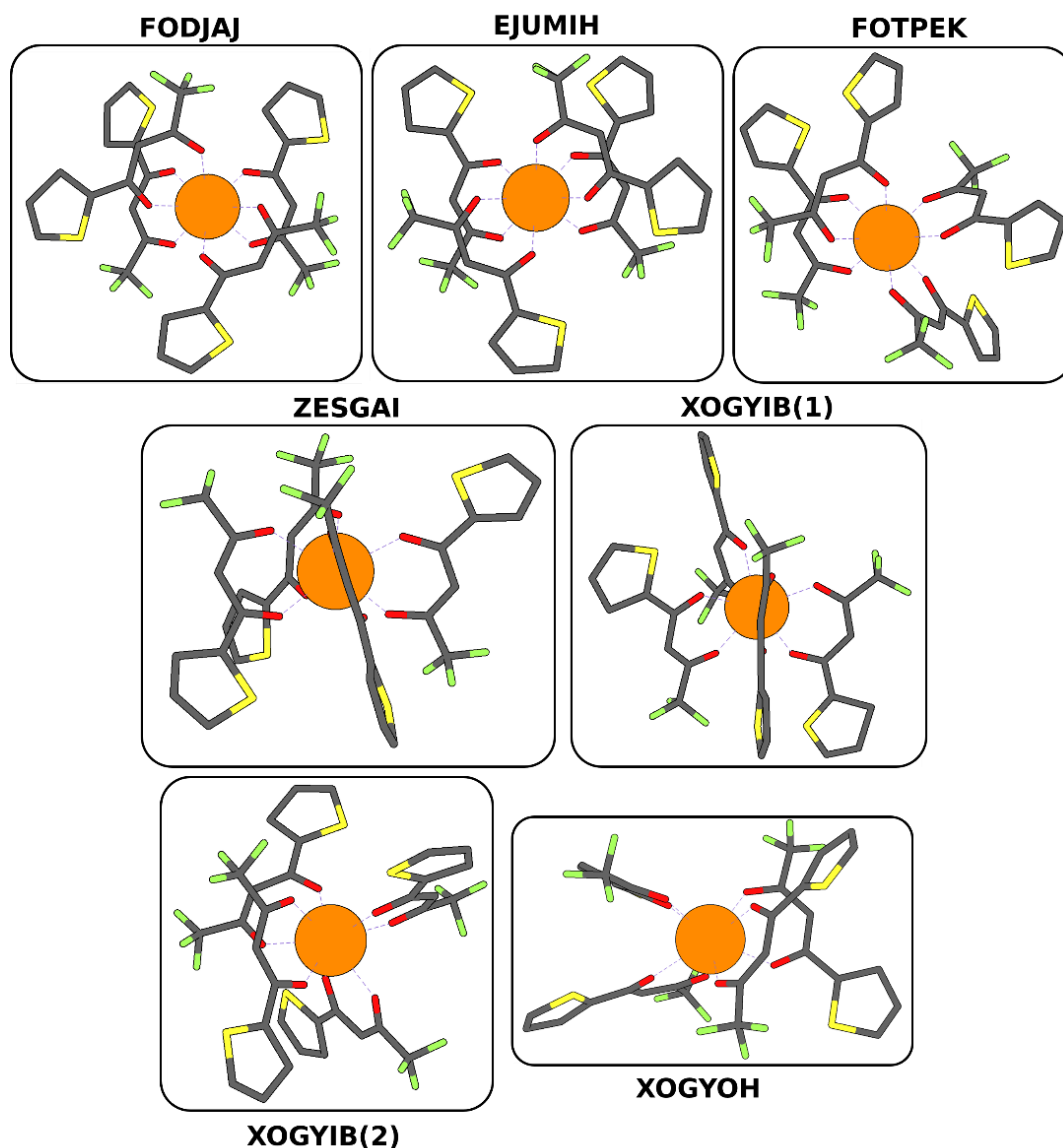
- FODJAJ : {[M(AB)₄] SAPR-8 C₂ c 2 B [1 4 3 2 8 7 5 6]}
- XOGYIB(1) : {[M(AB)₄] TDD-8 C₂ c 2 B [2 5 4 7 3 8 1 6]}
- XOGYIB(2) : {[M(AB)₄] TDD-8 S₄ a 2 D' [1 4 6 7 3 5 8 2]}
- XOGYOH : {[M(AB)₄] TDD-8 S₄ a 2 D' [3 2 8 5 1 7 6 4]}
- FOTPEK : {[M(AB)₄] SAPR-8 C₁ c 1 A [1 2 7 8 4 3 6 5]}
- EJUMIH : {[M(AB)₄] SAPR-8 C₂ c 2 B [1 3 4 8 2 7 6 5]}
- ZESGAI : {[M(AB)₄] TDD-8 C₁ c 1 A [1 2 3 4 6 8 5 7]}

Entre os estereoisômeros da forma antiprisma quadrado, há um par de enantiômeros de grupo pontual C₂, nos quais os quatro ligantes “TTA” estão nos vértices das faces quadradas da forma, e um estereoisômero de grupo pontual C₁, também quiral, no qual dois ligantes estão nos vértices das faces laterais do poliedro, enquanto os outros dois estão nos vértices das faces quadradas. Os demais estereoisômeros são de geometria dodecaedro triangular, havendo três grupos pontuais diferentes: C₁, C₂, sendo estes, portanto, estereoisômeros quirais, e S₄, sendo tais estereoisômeros aquirais.

As estruturas de cada estereoisômero identificado com a metodologia de Silva, F. T. (2018), junto com a especificação de seus códigos de referência CSD, estão mostradas na Figura 16.

Cary *et al.* (2018), que reportaram as células cristalográficas ZESGAI, ZEXROM e ZESFOV, realizaram em seu estudo a síntese e caracterização de compostos do tipo M^{III}(TTA)₄⁻ (M = Ce, Nd, Sm, e Yb) e M^{IV}(TTA)₄ (M = Zr, Hf, Ce, Th, U, Np, e Pu) por difração de raios-X, espectroscopia por RMN do ¹H e ¹⁹F, espectroscopia de absorção de raios-X, espectroscopia UV-vis-NR e espectroscopia IR.

Figura 16 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[\text{Sm}(\text{TTA})_4]^-$ encontrados no CSD e com estereoquímica identificada pela metodologia de Silva, F. T. (2018)



Fonte: o autor (2022)

Os autores identificaram a presença de isômeros nas estruturas cristalográficas. Para o caso dos complexos $\text{M}^{\text{IV}}(\text{TTA})_4$, dizem os autores que os ligantes “TTA” assumem um arranjo na esfera de coordenação próximo ao de um prisma trigonal biencaçado, nos quais os anéis tiofeno dos ligantes estão todos alinhados. Já para o caso dos complexos $\text{M}^{\text{III}}(\text{TTA})_4^-$, duas estruturas são identificadas: uma de forma dodecaedro triangular na qual um dos ligantes “TTA” está desalinhado dos demais e portanto aponta em direção oposta (“*three-up/one-down*”), e outra intermediária de geometria antiprisma quadrado na qual dois anéis tiofenos,

situados numa mesma face quadrada, apontam numa direção, e os outros dois anéis, localizados na outra face quadrada, são desalinhados em relação a esses dois primeiros, e apontam em sentido oposto (“two-up/two-down”). (p. 4)

Ao realizarem a espectroscopia por RMN para ^1H e ^{19}F dos complexos à temperatura ambiente após suas dissoluções em solventes orgânicos (benzeno- d_6 para metais em estado de oxidação +4 e metanol- d_4 para metais em estado de oxidação +3), entretanto, os autores constataram o seguinte:

Although these ^1H and ^{19}F NMR spectra were consistent with $\text{M}(\text{TTA})_4^{x-}$ ($x = 0, 1$) as the primary species present in solution, the data indicated that the solid-state structures were not retained once the compounds dissolved. For example, we would expect two TTA chemical environments for the three-up/one-down $\text{M}^{\text{III}}(\text{TTA})_4^-$ isomers, while only one chemical environment was spectroscopically observed. These results implied that TTA^- fluxionalities were fast on the NMR time scale and highlighted the potential for rapid conformation changes between the “three-up/one-down” $\text{M}^{\text{III}}(\text{TTA})_4^-$ isomers with “two-up/two-down” structures and geometries where TTA ligands were completely aligned. (CARY *et al.*, 2018, p. 6)

Em outras palavras, a solvatação dos complexos $\text{M}^{\text{III}}(\text{TTA})_4^-$ imprime maior flexibilidade permutativa aos ligantes, permitindo novos arranjos estereoquímicos diferentes daqueles identificados no cristal e cuja velocidade de troca de conformação pode estar além da precisão experimental que se pode ter na obtenção dos espectros.

Uma hipótese equivocada que se poderia fazer é que se os complexos fossem neutros e não precisassem de um contraíon, haveria uma maior estabilização da geometria do complexo e, dessa forma, na acomodação dos ligantes na esfera de coordenação, existiria uma preferência por um certo arranjo estereoquímico.

Considere essa hipótese primeiro para o complexo $\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ (TPPO = trifenilfosfinóxido), na qual selecionam-se duas entradas de arquivos cristalográficos do CSD listadas na Tabela 13, com trabalhos originais devidamente referenciados.

Os *stereoisomer IDs* das estruturas de cada célula cristalográfica são:

- TFPOND : $\{[\text{Ma2}(\text{AB})_3] \text{ TDD-8 C1 c 1 A } [2\ 6\ 8\ 1\ 3\ 7\ 5\ 4]\}$
- TFPOND02 : $\{[\text{Ma2}(\text{AB})_3] \text{ TDD-8 C1 c 1 A } [2\ 1\ 8\ 6\ 3\ 4\ 5\ 7]\}$

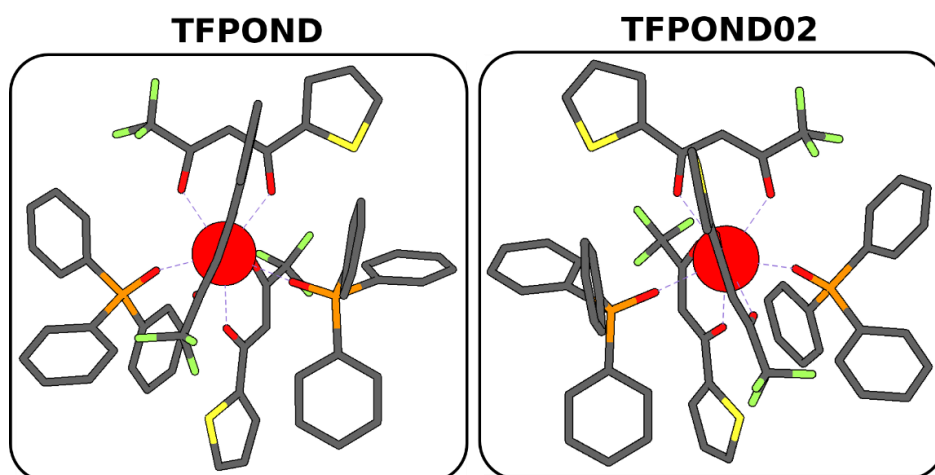
Tabela 13 — Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico *tris*(2-tenoiltrifluoroacetona)-bis(trifenilfosfinóxido)-neodímio(III), acrescido das referências aos trabalhos originais, seus códigos de referência CSD e informações de outros compostos presentes na célula unitária

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizado	Referência
TFPOND	$\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	—	(LEIPOLDT <i>et al.</i> , 1975)
TFPOND02	$\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$	—	(LIU, Q. <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: o autor (2022)

Na realidade, de acordo com a metodologia de Silva, F. T.; Lins e Simas (2018), os dois estereoisômeros de coordenação correspondem a um par de enantiômeros. Suas estruturas são mostradas na Figura 17.

Figura 17 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pelo metodologia de Silva, F. T. (2018)



Fonte: o autor (2022)

Considere agora o complexo $\text{Dy}(\text{DBM})_3(\text{bpy})$. Existem quatro entradas registradas para esse complexo no CSD, listadas na Tabela 14, juntamente com as referências aos artigos originais na literatura que relatam suas estruturas, e indicações de compostos adicionais cocrystalizados na célula unitária.

Os *stereoisomer IDs* das estruturas de cada célula cristalográfica são:

- CURDAW : $\{[\text{M}(\text{AA})_3(\text{BB})] \text{ SAPR-8 C1 c 1 A [1 8 4 2 7 6 5 3]}\}$
- CURDAW01 : $\{[\text{M}(\text{AA})_3(\text{BB})] \text{ SAPR-8 C1 c 1 A [1 8 4 2 7 6 5 3]}\}$

- CURDAW02 : {[M(AA)₃(BB)] TDD-8 Cs a 1 B [3 1 8 7 2 4 5 6]}
- CURDAW03 : {[M(AA)₃(BB)] SAPR-8 C1 c 1 A [1 4 8 7 2 6 3 5]}

Tabela 14 — Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico *tris*(dibenzoilmetano)-(2,2'-bipiridina)-disprósio(III), acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD, e informações de outros compostos presentes na célula unitária

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizado	Referência
CURDAW	Dy(DBM) ₃ (bpy)	—	(DONG, Y. <i>et al.</i> , 2015)
CURDAW01	Dy(DBM) ₃ (bpy)	—	(KLAHN <i>et al.</i> , 2018)
CURDAW02	Dy(DBM) ₃ (bpy)	—	(GAO, C. <i>et al.</i> , 2020)
CURDAW03	Dy(DBM) ₃ (bpy)	—	(GAO, C. <i>et al.</i> , 2020)

Fonte: o autor (2022)

Como há de se notar, ainda que não se tenha um contraíon, nota-se uma possível variação de geometrias, com o complexo cristalizando tanto na forma dodecaedro triangular quanto na forma antiprisma quadrado, forma na qual se verifica a presença de quiralidade de coordenação, com os estereoisômeros identificados formando um par enantiomérico.

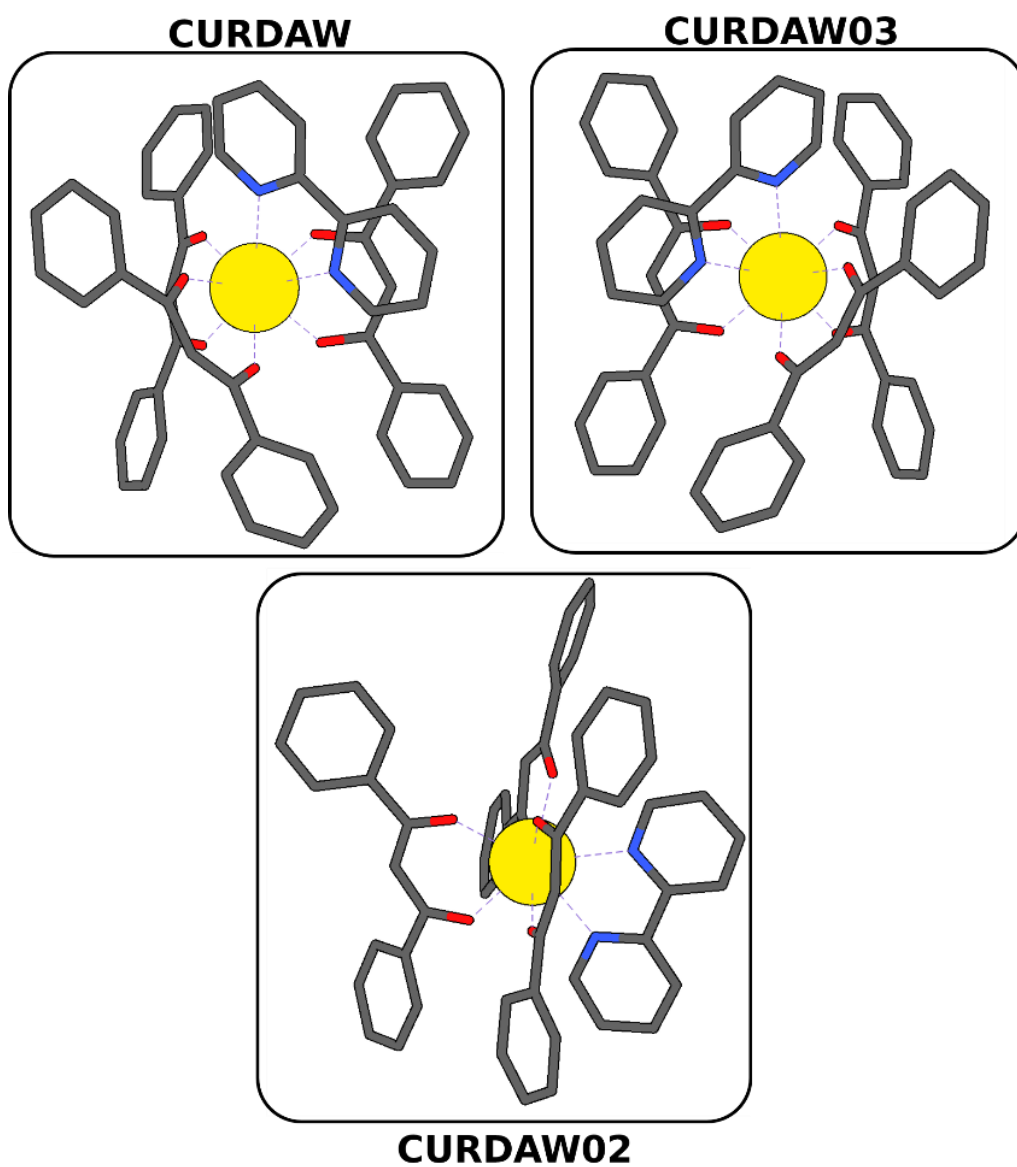
A Figura 18 mostra a estrutura de todos os estereoisômeros diferentes entre si reportados, com a identificação de seus códigos de referência CSD.

Agora, considere o caso do complexo Eu(TTA)₃(phen), para o qual existem três células cristalográficas reportadas: MOYFEL, DAPYAX e DAPYAX01, conforme mostrado na Tabela 15.

Para a célula cristalográfica DAPYAX, Wong *et al.* (2017) dizem em seu artigo original que o processo de recristalização do complexo foi feito com acetona, enquanto a mistura dos ligantes “TTA” e “phen” foi realizada em etanol (p 2). A recristalização do complexo em DAPYAX01 também é feita sob o mesmo solvente, sendo detectadas duas unidades do complexo na célula cristalográfica (VARAKSINA, E. A. *et al.*, 2021). Já para a célula cristalográfica MOYFEL, Mao-lin *et al.* (2010) reportam no seu artigo

que a síntese do complexo foi feita numa mistura 20 mL 1:1 em volume dos solventes acetona e etanol (p. 2).

Figura 18 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo Dy(DBM)₃(bpy) encontrados no CSD e identificados estereoquimicamente pelo metodologia de Silva, F. T. (2018)



Fonte: o autor (2022)

Tabela 15 — Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico (1,10-fenantrolina)-*tris*(2-tenoiltrifluoroacetona)-európio(III), acrescido das referências aos seus artigos originais e seus códigos de referência CSD

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizado	Referência
MOYFEL	Eu(TTA) ₃ (phen)	–	(MAO-LIN <i>et al.</i> , 2010)
DAPYAX	Eu(TTA) ₃ (phen)	(CH ₃) ₂ CO = acetona	(WONG <i>et al.</i> , 2017)
DAPYAX01	Eu(TTA) ₃ (phen)	(CH ₃) ₂ CO	(VARAKSINA, E. A. <i>et al.</i> , 2021)

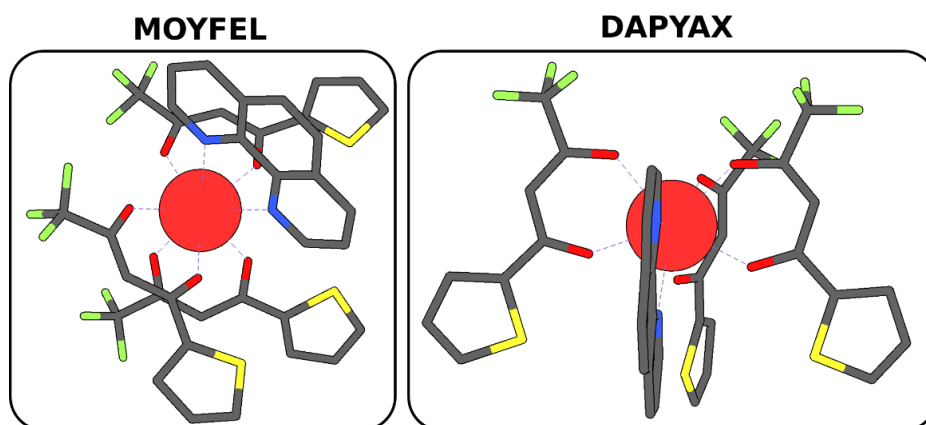
Fonte: o autor (2022)

De acordo com o identificador estereoquímico de Silva, F. T. (2018), os *stereoisomer IDs* das unidades são:

- MOYFEL : {[M(AA)(AB)3] SAPR-8 C1 c 1 A [1 3 4 8 6 7 2 5]}
- DAPYAX : {[M(AA)(AB)3] TDD-8 Cs a 1 B [1 2 6 8 4 3 7 5]}
- DAPYAX01(1) : {[M(AA)(AB)3] TDD-8 Cs a 1 B [1 2 6 8 4 3 7 5]}
- DAPYAX01(2) : {[M(AA)(AB)3] TDD-8 Cs a 1 B [1 2 6 8 4 3 7 5]}

Como se pode notar, encontram-se duas geometrias de poliedro de coordenação diferentes: uma delas associada a um estereoisômero de coordenação quiral de grupo pontual C₁, enquanto a outra está associada a um estereoisômero de coordenação aquiral, de grupo pontual C_s. Uma hipótese a se levantar é que, dada a semelhança entre as duas estruturas, as energias das duas formas devem ser tão próximas que qualquer uma delas poderia ser obtida. A presença do composto acetona nas células unitárias DAPYAX e DAPYAX01 levam ao favorecimento da estrutura de forma dodecaedro triangular. As estruturas desses estereoisômeros, junto com os códigos de referências de suas células cristalográficas, estão ilustradas na Figura 19.

Figura 19 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$ encontrados no CSD e com estereoquímica identificada pela metodologia de Silva, F. T. (2018)



Fonte: o autor (2022)

Agora considere o caso do complexo $\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Quatro células cristalográficas podem ser encontradas no CSD para esse complexo: uma do complexo isolado e três na qual o complexo é cocrystalizado com outro composto de coordenação, conforme indicado na Tabela 16, junto com as indicações dos códigos de referência CSD, as referências aos artigos da literatura que reportaram as estruturas, e informações dos compostos adicionais cocrystalizados.

LI, X.-L. *et al.* (2020) sintetizou o complexo $\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ tanto em sua forma isolada como também o cocrystalizou com o complexo de geometria quadrática plana $\text{Cu}(\text{acac})_2$, também neutro.

Han *et al.* (2012) obtiveram uma série de complexos de disprosio binucleares incorporando o ligante PyNONIT. O composto $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{PyNONIT})]_2[\text{Dy}_{0.5}(\text{hfac})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2]$ em específico contém duas estruturas: o dímero $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{PyNONIT})]_2$ e o complexo $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Já Huang, G. *et al.* (2018) realizaram a reação do complexo $[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ com o radical orgânico TEMPO-CN. De acordo com os autores:

The reaction of $\text{Dy}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the TEMPO-CN radical affords compound Dy-TEMPO-CN, which crystallizes in the C2/c [...] space group. [...] The crystal structure can be described as one $\text{Dy}(\text{hfac})_3$ entity (that involves the Dy1 atom) coordinated by two different TEMPO-CN ligands through their NO groups that host the radical [...]. Such a coordination mode is likely to provide strong radical-Dy coupling. This molecule is surrounded by two uncoordinated $\text{Dy}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ molecules (that involve Dy2 atoms) that interact through hydrogen bonds via one of their water molecules and the CN groups of the TEMPO-CN radicals. The second water molecule is involved in

hydrogen bonding with another $\text{Dy}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ molecule that further hydrogen bonds another TEMPO-CN ligand [...]. Overall, the compounds can be considered as planes where radical-Dy-radical molecules alternate with chains of $\text{Dy}(\text{hfac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ molecules. [...] Dy_2 can be described either by a distorted square antiprism (D4d ; CSM = 0.937) or a triangular dodecahedron (D2d ; CSM = 0.911). (HUANG, G. *et al.*, 2018, p. 3, 5)

Tabela 16— Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico *diaqua-tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonato)-dysprosium(III)*, acrescido das referências aos seus artigos originais, seus códigos de referência CSD e informações dos compostos adicionais cocrystalizados

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizado	Referência
DUNZIY	$\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	H_2O	(LI, X.-L. <i>et al.</i> , 2020)
DUPGUT	$[\text{Cu}(\text{acac})_2][\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, acac = Acetilacetonato	—	(LI, X.-L. <i>et al.</i> , 2020)
VENXUJ	$[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{PyNONIT})]_2[\text{Dy}_{0.5}(\text{hfac})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_2$, PyNONIT = 2-(4-oxidopyridyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl-3-oxide	—	(HAN <i>et al.</i> , 2012)
ZIJHUY	$[\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{TEMPO-CN})_2][\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$, TEMPO-CN = 4-cyano-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl	—	(HUANG, G. <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: o autor (2022)

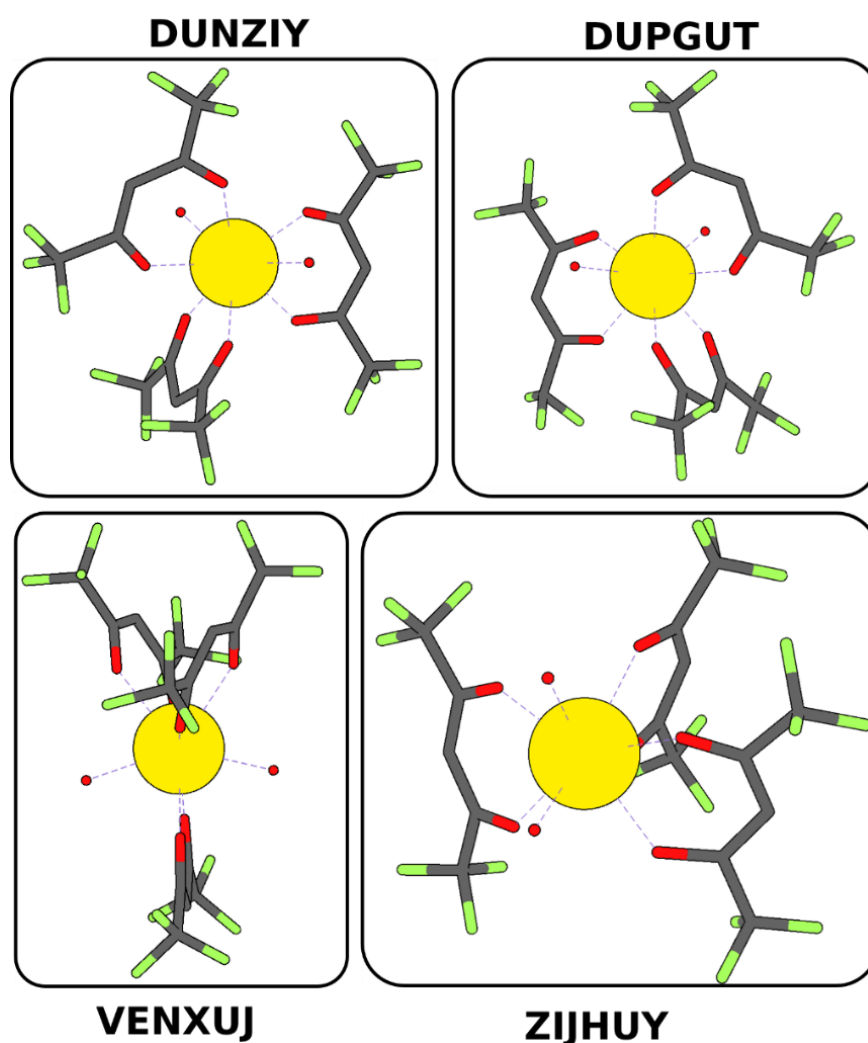
Aplicando o identificador estereoquímico de Silva, F. T. (2018) para o complexo $\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ encontrado em cada célula cristalográfica, retornam-se os seguintes *stereoisomer IDs*:

- DUNZIY : {[Ma2(AA)3] SAPR-8 C2 c 2 B [1 6 4 2 8 5 3 7]}
- DUPGUT : {[Ma2(AA)3] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 6 8 2 5 7 3]}
- VENXUJ : {[Ma2(AA)3] TDD-8 C2 c 2 B' [1 3 7 4 2 6 5 8]}
- ZIJHUY : {[Ma2(AA)3] TDD-8 Cs a 1 B'' [3 1 6 2 7 4 8 5]}

É de se notar que, no caso em questão, os dois estereoisômeros de coordenação de geometria antiprisma quadrado correspondem a um par enantiomérico.

A Figura 20 mostra a estrutura de cada um dos estereoisômeros, com a identificação do código de referência CSD de cada célula cristalográfica onde estes foram reportados.

Figura 20 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $\text{Dy}(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ encontrados no CSD e com estereoquímica identificada pela metodologia de Silva, F. T. (2018)



Fonte: o autor (2022)

Por fim, considere o complexo $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{phen})$ ($\text{NTA} = 4,4,4\text{-trifluoro-1-(2-naphthyl)butane-1,3-dionato}$), para o qual pode-se encontrar quatro arquivos de entrada no CSD, descritos na Tabela 17.

A célula cristalográfica QAMLEX contém duas unidades do complexo, conforme relatado por Yu, J. *et al.* (2011, p. 3). Os cristais da célula QARROR foram obtidos por lenta difusão do solvente éter dietílico (FERNANDES *et al.*, 2005, p. 4), que está cocrystalizado na célula cristalográfica, enquanto para o complexo em GUTXUQ os precursores foram dissolvidos em solvente diclorometano (PETROVA *et al.*, 2015, p. 2), presente na rede cristalográfica juntamente com o complexo.

Tabela 17 — Identificação dos compostos de coordenação contendo o complexo metálico *diaqua-tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonato)-dysprosium(iii)*, acrescido das referências aos seus artigos originais e seus códigos de referência CSD

Cód. Ref. CSD	Fórmula do composto	Cocrystalizados	Referência
QARROR	Eu(NTA) ₃ (phen)	(C ₂ H ₅) ₂ O	(FERNANDES <i>et al.</i> , 2005)
QAMLEX	Eu(NTA) ₃ (phen)	—	(YU, J. <i>et al.</i> , 2011)
QAMLEX01	Eu(NTA) ₃ (phen)	—	(HENLING; MARSH, 2014)
GUTXUQ	Eu(NTA) ₃ (phen)	CH ₂ Cl ₂ = diclorometano	(PETROVA <i>et al.</i> , 2015)

Fonte: o autor (2022)

Aplicando o identificador estereoquímico de Silva, F. T. (2018) a cada uma das estruturas reportadas, obtém-se os seguintes *stereoisomer IDs*:

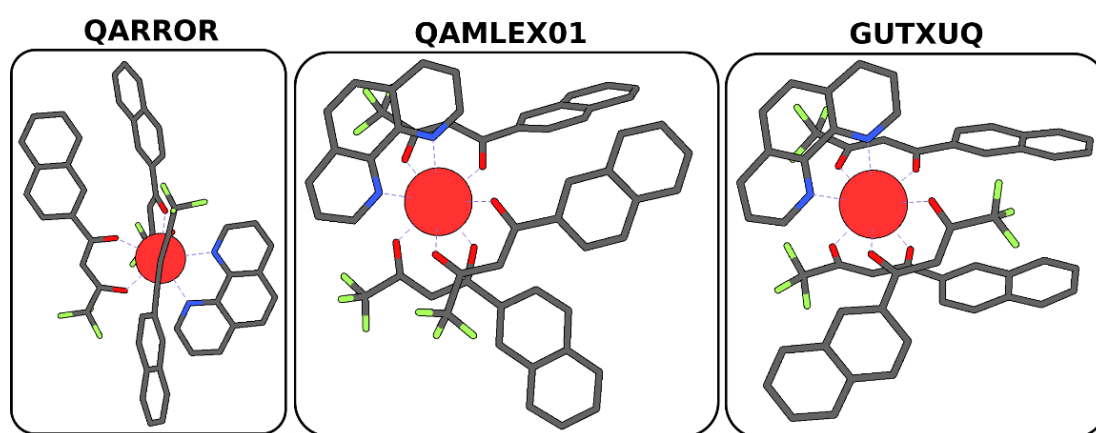
- QARROR : {[M(AA)(AB)₃] TDD-8 C1 c 1 A [3 7 8 1 2 6 5 4]}
- QAMLEX(1) : {[M(AA)(AB)₃] SAPR-8 C1 c 1 A [1 4 3 6 8 7 5 2]}
- QAMLEX(2) : {[M(AA)(AB)₃] SAPR-8 C1 c 1 A [1 4 3 6 8 7 5 2]}
- QAMLEX01 : {[M(AA)(AB)₃] SAPR-8 C1 c 1 A [1 4 3 6 8 7 5 2]}
- GUTXUQ : {[M(AA)(AB)₃] SAPR-8 C1 c 1 A [1 4 5 8 6 2 7 3]}

Os dois estereoisômeros de coordenação da forma antiprisma quadrado, embora sejam ambos do grupo pontual C₁, não formam um par de enantiômeros, mas diferenciam-se quanto a orientação relativa do ligante “NTA” que está no mesmo plano do ligante fenantrolina, numa das faces quadradas do poliedro de coordenação,

embora ambos os estereoisômeros, assim como o estereoisômero de geometria dodecaedro triangular, sejam identificados como quirais.

A Figura 21 mostra as estruturas dos três estereoisômeros de coordenação diferentes identificados, acrescidos dos códigos de referências CSD onde tais estruturas foram encontradas:

Figura 21 — Estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{phen})$ encontrados no CSD e com estereoquímica identificada pela metodologia de Silva, F. T. (2018)



Fonte: o autor (2022)

Ou seja, a neutralidade da carga do complexo e a ausência de um contra-íon na formação do composto de coordenação não são garantias de uma estabilização estereoquímica dos ligantes na esfera de coordenação. A quiralidade de coordenação, a multiplicidade de geometrias com uma baixa diferença de energia entre as formas, ou até mesmo interações intermoleculares com o solvente ou com outro composto cocrystalizado na mesma célula unitária, podem levar a mais de um arranjo dos ligantes ou a outra estereoisomeria daquela normalmente verificada do mesmo complexo em outro meio, embora esses fenômenos não sejam levados em conta na elucidação das estruturas cristalográficas porque não são consideradas informações relevantes para esse fim.

A metodologia de Silva, F. T.; Lins e Simas (2018) permitiu pela primeira vez compreender com maior profundidade os fenômenos da estereoisomeria e quiralidade em compostos de alta coordenação, preenchendo um grande vácuo na sistematização do estudo da estereoisomeria de complexos de íons lantanídeos. A partir dos *templates* disponibilizados pelos autores, pode-se construir um *software* que

permita criar arquivos de entrada pré-otimizados de complexos de íons lantanídeos com total controle estereoquímico, que possam ser submetidos a outros programas de Química Quântica mais sofisticados para novas otimizações.

A Tabela A1 da seção de Apêndice contém o *Stereoisomer ID* de todos os complexos citados nessa seção do trabalho, bem como o de outros que serão comentados mais a frente, nos quais existem arquivos cristalográficos reportados pelos autores. Os códigos de referência no CSD de suas células cristalográficas, ou o número de depósito no Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) estão indicados para cada complexo.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento de um algoritmo para construção de complexos de íons lantanídeos capaz de identificar e diferenciar seus estereoisômeros, incluindo o reconhecimento de pares de enantiômeros, bem como a implementação desta metodologia num *software* de interface gráfica que possibilite a visualização desses múltiplos estereoisômeros e a criação de arquivos de Química Computacional de geometrias dos complexos montados, pré-otimizadas por uma função objetiva, capazes de serem submetidos a outros *softwares* de modelagem molecular ou de Química Quântica, para realização de novos cálculos mais exatos.

3.2 Objetivos Específicos

- Codificação de um *software* de construção de complexos de íons lantanídeos em linguagem de programação Python;
- Desenvolvimento de metodologias de pré-otimização de estruturas capazes de produzir boas geometrias de partida que, quando submetidas, em sequência, a cálculos mais sofisticados, venham a produzir estruturas finais com mínimos locais verdadeiros;
- Possibilitar o mapeamento de estereoisômeros mediante elementos como grupo pontual ou quiralidade de coordenação;
- Construção de uma interface gráfica de fácil uso e intuitiva (ao usuário do Complex Build Software), que permita a construção de seus complexos de interesse e a preparação dos respectivos arquivos de entrada sem muitas delongas;
- Verificação da proximidade das geometrias otimizadas produzidas pelo Complex Build num certo arranjo estereoquímico com aquelas obtidas por cristalografia, em ambos os casos otimizadas por um mesmo modelo quântico, para um certo conjunto amostral de complexos de lantanídeos.

4 METODOLOGIA DESENVOLVIDA

4.1 O algoritmo

O objetivo do Complex Build Software é criar geometrias de partida de complexos de íons lantanídeos do interesse de seus usuários, considerando a estereoisomeria e quiralidade desses compostos. Essas estruturas devem estar prontas para serem submetidas a outros programas para otimizações mais sofisticadas. Contudo, para que essas geometrias sejam minimamente razoáveis, é necessário que na codificação do programa estejam embutidos conceitos relativamente abstratos que vão desde descritores químicos como a fórmula do complexo, a estrutura dos seus ligantes, o reconhecimento dos seus graus de liberdade ou flexibilidade de suas estruturas, e mecanismos de organização das geometrias possíveis para poliedros de números de coordenação mais altos, além da possibilidade de se ter total controle estereoquímico de suas estruturas resultantes.

O refinamento dessas geometrias deve ocorrer mediante uma eficiente função objetiva que leve em conta fatores qualitativos empíricos do que é uma boa estrutura química de partida, e que sejam pareáveis com o que *softwares* de modelagem molecular ou de Química Quântica mais avançados esperariam receber como arquivos de entrada.

Entretanto, para que essa função objetiva consiga ao menos retornar uma geometria, certas restrições devem ser impostas na sua descrição matemática, que trata, em suma, de um problema não-linear de alta dimensionalidade. Se todos os átomos fossem deixados sem restrições e soltos, por exemplo, grande parte do hiperespaço cartesiano conteria um grande número de falsos arranjos de átomos, que não corresponderiam a geometrias viáveis, o que só acrescentaria ruído ao procedimento de minimização de potencial.

Tal otimização tomaria um tempo desnecessariamente longo, e tornaria a questão impraticável, se não inviável, considerando a capacidade computacional das máquinas comuns usadas por pesquisadores. Pois em suma, a exploração desses hiperespaços potenciais teria que ser estendida e repetida para o conjunto completo de todos os estereoisômeros possíveis de um determinado complexo, cujo número pode facilmente chegar à casa de centenas, senão de milhares (ver Tabela 1 na Introdução).

Levando em conta esses fatores, a codificação do Complex Build Software foi realizada em paralelo à criação do algoritmo Complex Build, que consiste num conjunto de diretrizes que delimita características quimicamente relevantes na construção de estruturas de um complexo metálico considerando suas estereoisomeria e quiralidade, algumas já citadas anteriormente.

Dentro deste procedimento, há um cuidado sobretudo aos graus de liberdade acessíveis apenas aos ligantes, tais como a posição dos átomos de coordenação na esfera de coordenação, rotações rígidas de cada ligante em torno de seu baricentro, torções internas de suas estruturas e ângulos de volante e de dobradiça em torno de um eixo.

As estruturas químicas desses ligantes, assim como seus graus de liberdade, são descritas de forma matemática no algoritmo Complex Build. Dessa forma, as mudanças nas coordenadas cartesianas na resolução do problema no hiperespaço potencial citado anteriormente correspondem a transformações ao longo dos graus de liberdade em relação a uma estrutura específica.

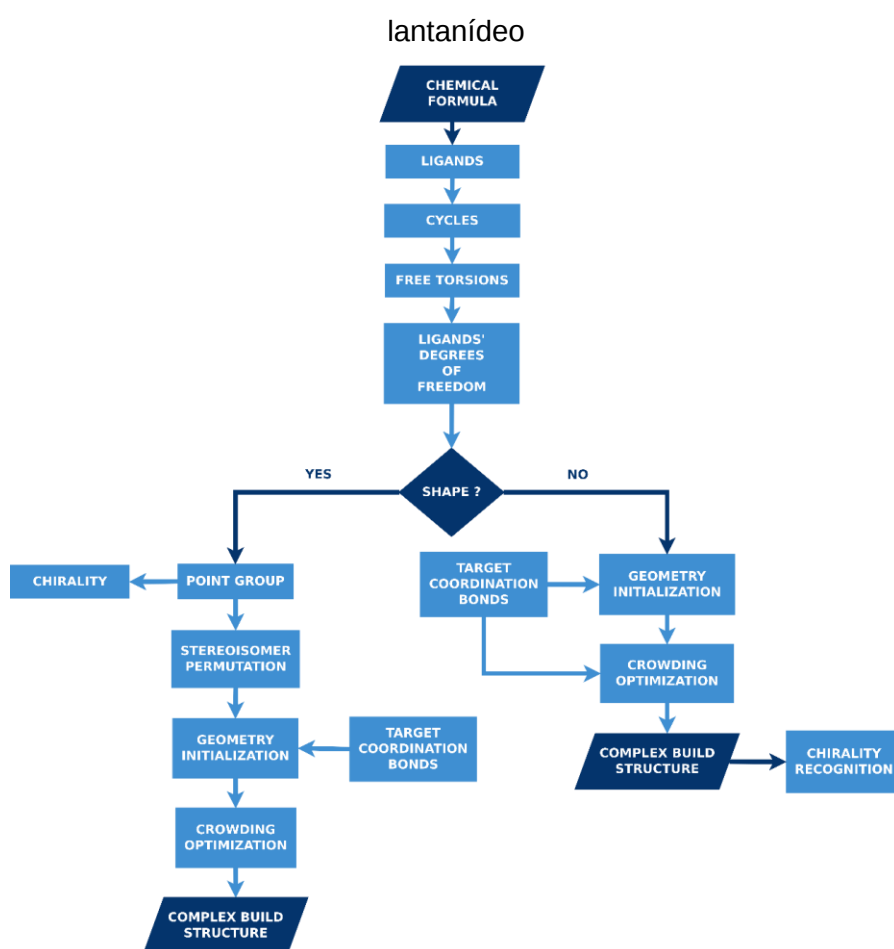
Em princípio, uma primeira estrutura é obtida através de um processo de inicialização de geometria. Essa inicialização, porém, deve ser tal que evite um aprisionamento da geometria otimizada em mínimos locais não-verdadeiros. Para que isso não ocorra, o algoritmo utiliza um conjunto tabelado de valores de distâncias de ligação entre íons lantanídeos e átomos de coordenação frequentemente encontrados em compostos de coordenação, construído a partir de um conjunto de dados representativo de complexos metálicos desses metais. Estes valores são empregados na função objetiva para garantir que os valores inicializados sejam mantidos durante todo o processo de montagem da estrutura de partida.

Por fim, o algoritmo Complex Build deve permitir o controle estereoquímico da estrutura de saída, assim como a identificação de quando há ou não ocorrência de quiralidade de coordenação no complexo estudado. Para isso, uma das alternativas é a utilização dos *templates* disponibilizados por Silva, F. T.; Lins e Simas (2018), que permitem identificar por meio de técnicas matemáticas de combinatória poliedral quando dois estereoisômeros formam um par de enantiômeros. Ao longo desta seção do trabalho, todos esses pontos serão elucidados em detalhes.

A Figura 22 apresenta um fluxograma do algoritmo Complex Build com as etapas sucessivas que o modelo segue para a montagem de um complexo lantanídeo com total controle estereoquímico, para que suas estruturas sejam posteriormente

introduzidas como geometrias de partida efetiva noutro *software* com métodos de otimização mais avançados. Note que, no momento em que se dá a possibilidade de restringir a otimização de geometria para que encontre um mínimo de potencial em uma certa forma de poliedro de coordenação, há uma bifurcação no caminho seguido pelo algoritmo. Isso será explicado mais adiante.

Figura 22 — Fluxograma descrevendo os estágios, organizados hierarquicamente, em vínculos, que o algoritmo Complex Build realiza com o objetivo geral de produzir, a partir de uma fórmula química inicial, estruturas tridimensionais de partida de um complexo



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

As seções a seguir são uma versão estendida da Metodologia do artigo “*The Complex Build Algorithm to set up starting structures of lanthanoid complexes with stereochemical control for molecular modeling*” (2021) de co-autoria do autor deste trabalho.

4.2 Fórmula química

Cada complexo metálico contém uma fórmula química específica. Se o algoritmo Complex Build considerasse cada particularidade dessa fórmula no estudo da estereoisomeria, essa sistematização estereoquímica se tornaria inviável. Para isso, é necessário estabelecer uma notação para uma fórmula química geral para esses complexos, a fim de permitir a classificação dos poliedros de coordenação nas formas que poderiam vir a assumir, bem como dos respectivos estereoisômeros e grupos pontuais que poderiam vir a apresentar.

Pois mesmo que cada complexo metálico tenha uma fórmula química estrutural única, inicialmente precisa-se de uma notação mais simplificada da fórmula molecular para os objetivos deste trabalho. Assim, a notação utilizada foi a mesma da de Silva, F. T. (2018).

Nessa notação, o centro metálico é representado pela letra “M”, e a representação dos ligantes depende do seu tipo. Sabe-se muito bem que ligantes são moléculas, íons moleculares, ou átomos que se coordenam ao centro metálico. Essa coordenação, porém, pode ocorrer por mais de um átomo de um grupo doador do ligante em complexos monometálicos. Ao número de átomos de coordenação de um ligante que se ligam ao centro metálico num complexo dá-se o nome de denticidade. Se o ligante se coordena apenas por um único átomo de coordenação, esse é classificado como sendo do tipo monodentado; se esse se coordena por dois átomos de coordenação, dá-se o nome de bidentado; se o faz por três átomos de coordenação, trata-se de um ligante tridentado; por quatro, tetradentado; e assim por diante.

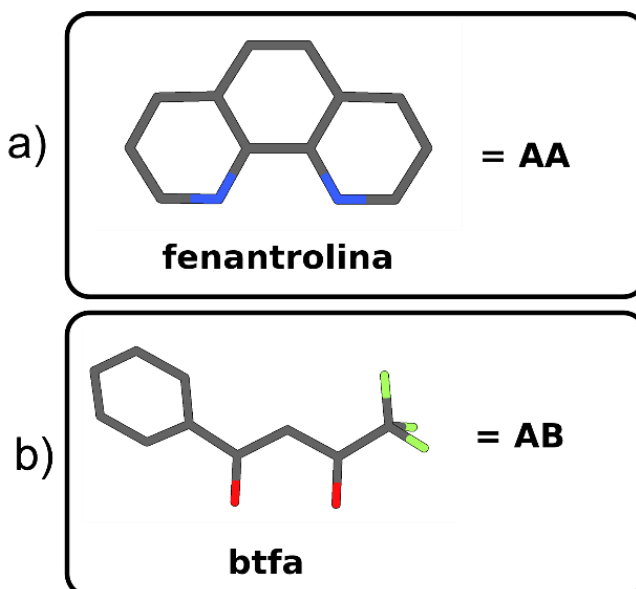
Do ponto de vista da estereoisomeria, duas propriedades são importantes para a construção de uma notação química eficiente na consideração dos ligantes: a denticidade e a simetria de dentição. Esta simetria de dentição, que é a simetria do ligante relativa ao metal ao qual se coordenará, é uma propriedade que deve ser considerada a partir de ligantes bidentados em diante. Em linhas gerais, essa definição de quão simétrico ou assimétrico é um ligante bidentado depende da comparação da estrutura que seria obtida revirando o mesmo, a partir da permutação de seus átomos diretamente coordenados, com a original.

No algoritmo Complex Build, ligantes monodentados são representados por letras latinas em minúsculo, enquanto ligantes polidentados são representados por

letras latinas em maiúsculo. No entanto, para o caso dos ligantes polidentados, as letras devem ser representativas tanto da quantidade de dentes quanto da simetria de suas estruturas.

Considere, primeiramente, o caso dos ligantes bidentados. Pense, por exemplo, no ligante fenantrolina (Figura 23a). Se, pois, não há mudança química quando os átomos diretamente coordenados são trocados revirando o ligante, este se trata de um ligante bidentado simétrico e sua representação na fórmula geral deve ser “AA”. Por outro lado, se se tem um ligante como o “btfa” (Figura 23b), já se nota a ausência de simetria quando se realiza a permuta de seus átomos de coordenação revirando este ligante. Portanto, sua representação na fórmula geral deve ser “AB”. Neste trabalho, por ora, esta notação ficará restrita a ligantes monodentados e bidentados. Cabe ressaltar que um ligante bidentado ser considerado assimétrico em relação ao centro metálico não implica que sua molécula não possa conter outros elementos de simetria.

Figura 23 — Estruturas de ligantes de diferentes denticidades e representações de suas estruturas na notação do algoritmo Complex Build



Fonte: o autor (2022)

Na fórmula geral, os ligantes são ordenados em termos de suas denticidades, com os ligantes monodentados vindo primeiro, seguidos dos ligantes bidentados, e assim por diante. As representações dos ligantes polidentados são colocadas entre parênteses.

Se há ligantes de uma mesma denticidade, mas de simetria diferente, o ligante mais simétrico precede o de menor simetria, de tal forma que, existindo, por exemplo, um ligante bidentado do tipo “AA”, e outro de mesma denticidade mas do tipo “AB”, a sequência de concatenação dos ligantes será (AA) x (AB) y , sendo x e y as quantidades relativas de cada ligante, respectivamente.

Se existirem dois ou mais ligantes diferentes de um mesmo tipo, deve-se representá-los utilizando a partir do segundo ligante as letras latinas seguintes do alfabeto. Para o caso de dois ligantes bidentados simétricos diferentes, por exemplo, o primeiro deles será representado como “AA”, enquanto o outro será representado por “BB”. Já para o caso de dois ligantes bidentados assimétricos, um deles será identificado como “AB”, enquanto o segundo será representado como “CD”. Um terceiro ligante deste mesmo tipo seria identificado como “EF”, e assim por diante.

Desta feita, um complexo como o [La(ACDA) $_4$]⁻ (ACDA = 2-aminocyclopentene-1-carbodithioate), sintetizado por Christian *et al.* (2022), encontrado no CSD nas células cristalográficas de código de referência VAGCAL e VAGBUE, terá na notação de fórmula geral do algoritmo Complex Build sua fórmula química transcrita para M(AB) $_4$, tendo em vista que seu ligante bidentado é do tipo assimétrico (Figura 24a). Sua representação será a mesma da do íon-complexo presente no composto [C₅mim][Eu(btfa) $_4$], sintetizado por Castro *et al.* (2021) (Figura 24b), já que o ligante “btfa” também é um bidentado assimétrico.

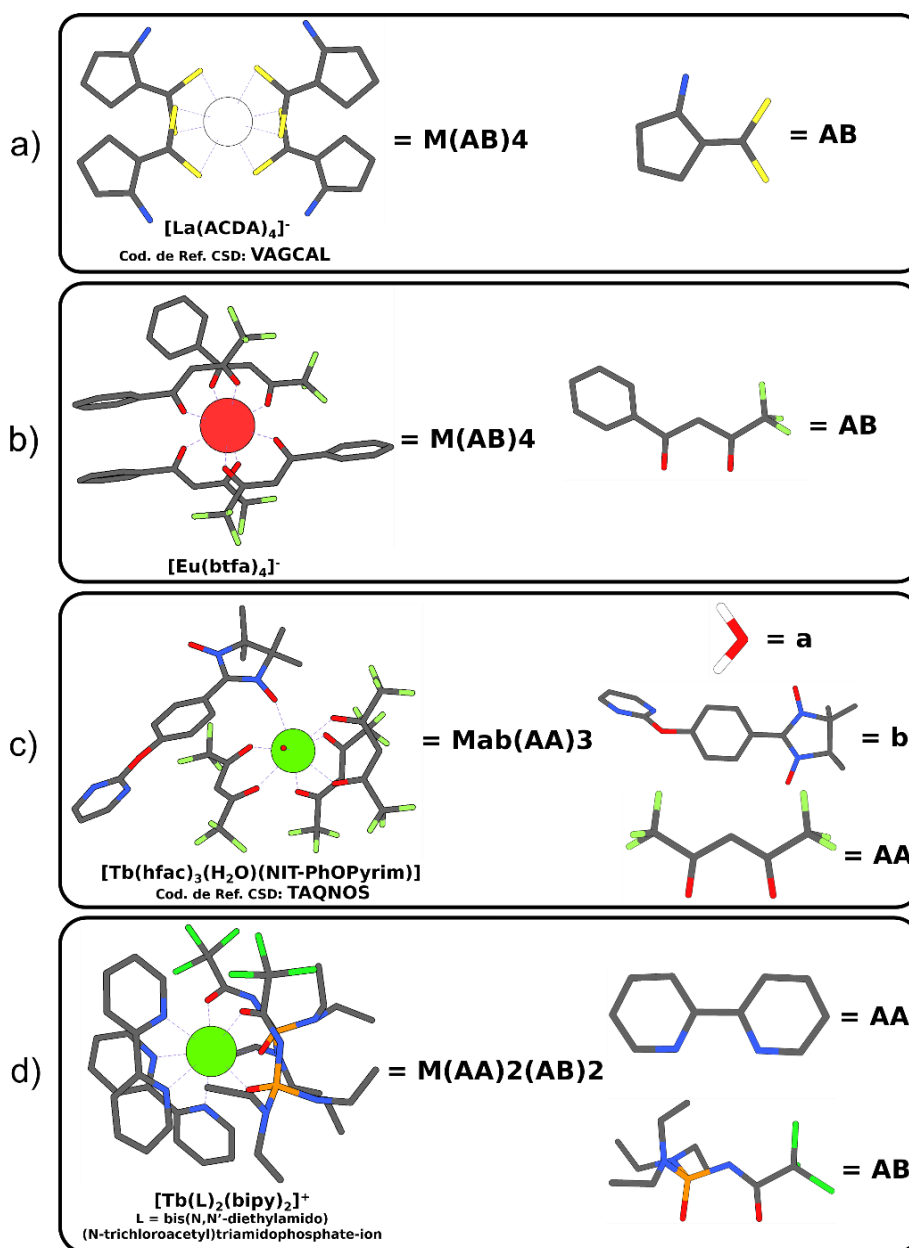
Já um complexo como o [Tb(hfac) $_3$ (H₂O)(NIT-PhOPyrim)] (NIT-PhOPyrim = 2-[4-(pyrimidin-2-yloxy)phenyl]-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide), sintetizado por Dong *et al.* (2022), encontrado na célula cristalográfica de código de referência CSD TAQNOS, terá como fórmula geral Mab(AA) $_3$ (Figura 24c), pois o ligante betadicionato “hfac” é bidentado simétrico, enquanto os demais ligantes do complexo são monodentados.

Por fim, um complexo como o [Tb(L) $_2$ (bpy) $_2$]⁺ (L = *bis*(N,N'-diethylamido)(N-trichloroacetyl)triamidophosphate-ion), sintetizado por Struhatska *et al.* (2022), que tem dois ligantes bidentados simétricos e dois do mesmo tipo, mas assimétricos, terá, portanto, sua representação de fórmula geral na notação do algoritmo Complex Build M(AA) $_2$ (AB) $_2$ (Figura 24d).

A Figura 8 mostra as estruturas de cada um dos complexos utilizados como exemplos citados anteriormente, suas fórmulas químicas, assim como também as

respectivas notações em fórmulas gerais no algoritmo Complex Build. Também são especificadas as representações dos ligantes neste mesmo método.

Figura 24 — Representação em fórmula geral na notação do algoritmo Complex Build de alguns complexos de íons lantanídeos reportados na literatura, acrescidos de indicação da representação dos ligantes na mesma metodologia



Fonte: o autor (2022)

A partir da fórmula geral do complexo pode-se inferir seu número de coordenação, bem como as formas de poliedros de coordenação que pode assumir, no contexto do algoritmo Complex Build.

4.3 Sistemas moleculares

Descrito o conceito de fórmula geral do algoritmo Complex Build a partir da fórmula química de um complexo de íon lantanídeo, pode-se compreender o conceito de sistema molecular. Um sistema molecular ou atômico $\mathcal{M}$ é um conjunto de átomos unidos por ligações químicas. Esse sistema contém três elementos: um conjunto de átomos $\mathcal{A}$, uma função de topologias τ , e uma matriz de geometria $\mathbf{X}$, de tal maneira que:

$$\mathcal{M} = \{\mathcal{A}, \tau, \mathbf{X}\} \text{ (Equação 1)}$$

4.3.1 Matriz de geometria

A matriz de geometria $\mathbf{X}$, de tamanho $|\mathcal{A}| \times 3$, informa em cada linha as coordenadas cartesianas de um átomo em $\mathcal{A}$, de tal forma que o n -ésimo vetor posição dessa matriz pode ser representado como $\mathbf{X}[n] = p_n = (x_n, y_n, z_n)$, sendo x_n , y_n , e z_n as componentes desse vetor ao longo dos eixos x , y , e z , respectivamente. Cada átomo da lista $\mathcal{A}$ está associado, por um índice n , a uma linha em $\mathbf{X}$, que contém seu respectivo vetor posição. Este número de linha é único para cada átomo, de maneira que a estrutura em lista de $\mathcal{A}$, na qual os elementos do sistema molecular estão contidos, pode ser apresentada como uma sequência ordenada.

4.3.2 Função de topologias

A função de topologias τ mapeia as conectividades dos átomos em $\mathcal{A}$ em pares, de acordo com as ordens de ligação permitidas. No algoritmo Complex Build existem cinco representações de ordem de ligação: 0 para quando não há ligação química entre dois átomos, 1 para quando existe uma ligação simples entre eles, 2 no caso de existir uma ligação dupla, 3 para quando houver uma ligação tripla, e 1,5 para quando existir uma ligação dupla deslocalizada.

A notação $\tau(a, b)$ informa a ordem de ligação entre os átomos de ligação a e b . Por definição, o algoritmo Complex Build considera $\tau(a, a) = 0$, pois átomos não podem se conectar com eles mesmos.

4.3.3 Vizinhança de um átomo

A partir da função de topologia τ , é possível determinar a vizinhança $\mathcal{N}$ de um átomo a , definida como $\mathcal{N}[a]$:

$$\mathcal{N}[a] = \{b \in \mathbf{a} \mid \tau(a, b) \neq 0\}, \quad (\text{Equação 2})$$

em que $\mathbf{a}$ é um certo conjunto de átomos. A vizinhança de um átomo é uma propriedade tal que, se $a \in \mathcal{N}[b]$, então $b \in \mathcal{N}[a]$. Como consequência dessa definição, tem-se que:

$$\tau(a, b) = 0 \forall b \notin \mathcal{N}[b]. \quad (\text{Equação 3})$$

4.3.4 Ângulo

A partir do conceito de vizinhança de um átomo, pode-se entender o conceito de um ângulo θ . Um ângulo se refere a um conjunto de três átomos aos quais um deles, v , chamado de vértice do ângulo, está conectado aos outros dois, s_1 e s_2 , que são os lados dos ângulos. Esses dois átomos não precisam necessariamente estar ligados entre si, o que leva à seguinte definição matemática:

$$\theta = \{s_1, v, s_2 \in \mathcal{A} \mid s_1, s_2 \in \mathcal{N}[v] \wedge s_1 \notin \mathcal{N}[s_2]\}. \quad (\text{Equação 4})$$

4.3.5 Diedro

O diedro, por outro lado, é um tipo de ângulo especial que surge quando se tem um conjunto de quatro átomos ligados e_1, i_1, i_2 e e_2 , tal que e_1 está conectado a i_1 , que está conectado a i_2 , que está por fim conectado a e_2 . e_1, i_1 e i_2 formam um plano, assim como i_1, i_2 e e_2 . O ângulo diedral $\emptyset$ é aquele formado pela intersecção desses dois planos, na conectividade que esses têm em comum: i_1 e i_2 . Esses dois átomos serão definidos como os átomos internos do diedro, enquanto os átomos e_1 e e_2 serão os átomos externos. Em notação simbólica, isso é representado como:

$$\emptyset = \{e_1, i_1, i_2, e_2 \in \mathcal{A} | e_1, i_2 \in \mathcal{N}[i_1] \wedge e_1 \notin \mathcal{N}[i_2] \wedge e_2 \in \mathcal{N}[i_2] \wedge e_2 \notin \mathcal{N}[e_1] \cup \mathcal{N}[i_1]\} . \text{ (Equação 5)}$$

Os conceitos de ângulo θ e diedro $\emptyset$ são extremamente importantes no algoritmo Complex Build, pois estão extremamente relacionados à determinação dos graus de liberdade acessíveis aos ligantes⁷, que por sua vez terão impacto na otimização de geometria⁸, naquilo que é a exploração do hiperespaço cartesiano.

Os dois átomos internos do diedro, por exemplo, são definidos como eixos de torção. Quando torsões são aplicadas sobre um certo eixo diedral, quaisquer outros diedros que também compartilhem deste mesmo eixo também serão torcionados na mesma direção. Como todas essas rotações estão correlacionadas, apenas um desses diedros pode representar um grau de liberdade.

Somente os diedros $\emptyset$ que, quando variados simultaneamente, não modificarem nenhum dos ângulos θ de ligação dentro de cada ligante (excluindo os ângulos θ das ligações de coordenação com o centro metálico) poderão ser diedros válidos para formarem graus de liberdade no algoritmo Complex Build.

4.3.6 Ciclos

Outras exceções ao caso são diedros que pertencem a ciclos, os quais assume-se que seu estereoisomerismo permanece o mesmo ao longo do processo

⁷ Ver seção 4.5

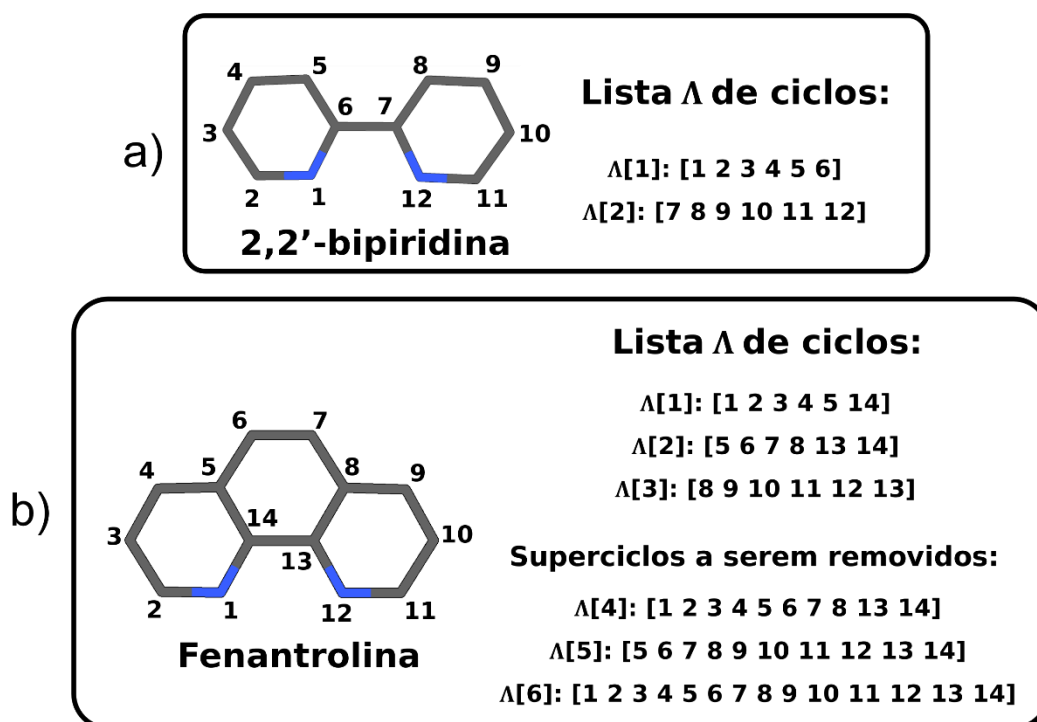
⁸ Ver seção 4.8

de montagem dos complexos, e, dessa forma, também não são considerados graus de liberdade no espaço de busca do algoritmo.

Ciclos podem ser entendidos como sequências de átomos aos quais cada um deles está conectado ao seu predecessor e seu sucessor. O último átomo da sequência estará conectado ao primeiro átomo da lista, e vice-versa. Separando-se o conjunto de diedros pertencentes a ciclos dos demais conjuntos de diedros, pode-se determinar quais destes realmente são válidos para formarem graus de liberdade no algoritmo Complex Build.

Considere, por exemplo, os casos das moléculas 2,2'-bipiridina e fenantrolina, cujas estruturas estão mostradas na Figura 25, com os átomos da cadeia heterocíclica enumerados (átomos de hidrogênio não são levados em conta).

Figura 25 — Listagem dos ciclos das moléculas 2,2'-bipiridina e fenantrolina



Fonte: o autor (2022)

No caso da primeira molécula (25a), a listagem de ciclos retornará dois *arrays*: $[1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6]$ e $[7\ 8\ 9\ 10\ 11\ 12]$, de forma que diedros dentro desses ciclos não podem ser considerados graus de liberdade desse sistema molecular. Assim sendo, o único diedro que atenderia a esse requisito seria aquele formado pelos átomos 1, 6, 7 e 8, pois no algoritmo Complex Build os diedros são computados preferencialmente pela

ordem dos átomos, sendo os átomos 6 e 7 os átomos internos de diedro que definiriam o eixo de torção da molécula, e os átomos 1 e 8 os átomos externos.

Pseudocódigo 1 — Algoritmo para computação da lista Λ de ciclos de um sistema atômico ou molecular

```

função DETECTACICLOSFUNDAMENTAIS( $a, a^*, o \in \mathcal{A}, V = \{\}$ )
   $V \leftarrow \{a\} \cup V$ 
  laço  $b \in \mathcal{N}^*[a, o]$  faça   ► utilizando uma lista ordenada  $\mathcal{N}^*[a, o]$  ciclos
    se  $|N[b]| > 1 \wedge b \neq a$  então   menores fecham primeiro.
      se  $b \in V$  então
         $\Lambda \leftarrow \{V\} \cup \Lambda$ 
        retorna 0
      senão
        retorna DETECTACICLOSFUNDAMENTAIS( $b, a, o, V$ )
      fim se
    fim se
  fim laço
fim função

 $\Lambda \leftarrow \{\}$    ► uma variável global que é atualizada dentro da função
► computa todos os ciclos fundamentais
laço  $a \in \mathcal{A}$  faça DETECTACICLOSFUNDAMENTAIS( $a, a, a, \{\}$ )
fim laço
laço  $\lambda_1 \in \Lambda$  faça
  laço  $\lambda_2 \in \Lambda$  faça
    se  $\lambda_1 \cap \lambda_2 = \lambda_2$  então
       $\Lambda \leftarrow \Lambda - \{\lambda_1\}$    ► remove ciclos que são superciclos de outros ciclos
    fim se
  fim laço for
fim laço

```

Fonte: Adaptado MUNGUBA; URQUIZA-CARVALHO; SILVA, F. T.; SIMAS (2021d, p. 7)

Já no caso da segunda molécula (25b), a listagem de ciclos retornará seis *arrays*, três deles correspondendo aos anéis benzênicos: [1 2 3 4 5 14], [5 6 7 8 13 14] e [8 9 10 11 12 13]. Somado a esses, no entanto, outros três superciclos são computados pelo algoritmo, correspondendo aos caminhos percorridos pelo mesmo quando dois anéis benzênicos, ou mesmos os três, de uma única vez, são considerados como um só ciclo. Como esses falsos ciclos contêm em si ciclos menores verdadeiros, para evitar redundâncias na contagem de ciclos, eliminam-se esses ciclos maiores, mantendo-se os primeiros.

Para que esses ciclos menores sejam contabilizados primeiro, define-se no algoritmo Complex Build uma vizinhança organizada $\mathcal{N}^*[a, o]$, na qual uma lista de elementos é ordenada de forma ascendente a partir de suas distâncias $r_{ao} = |\mathbf{X}[a] - \mathbf{X}[o]|$.

Ao final, determina-se que para o sistema molecular em questão (25b) não existe nenhum diedro válido para formar um eixo de torção.

O pseudocódigo 1 mostra o princípio básico para a computação da lista Λ de ciclos de um sistema molecular ou atômico.

4.4 Ligantes e complexos

Agora que um sistema molecular foi devidamente conceituado, é possível definir um ligante ℓ e um complexo $\mathcal{C}$ na metodologia do algoritmo Complex Build. Um ligante ℓ pode ser entendido como um tipo de sistema molecular $\mathcal{M}$. O conjunto de átomos $\mathcal{A}$ deste ligante contém um subconjunto especial de átomos $\mathbf{t}$, tal que $\mathbf{t} \subset \mathcal{A}$, inclui os dentes do ligante.

Um complexo $\mathcal{C}$ também é um tipo de sistema molecular $\mathcal{M}$, que tal como um ligante, também contém um tipo de átomo especial $\text{Me} \in \mathcal{A}$, neste caso chamado de centro metálico, definido no algoritmo Complex Build para estar localizado na origem do sistema de coordenadas cartesianas, de tal forma que $\mathbf{X}[\text{Me}] = \mathbf{0}$.⁹ O conjunto $\mathcal{L} = \{\ell_n\}$ é definido como aquele contendo todos os ligantes do complexo $\mathcal{C}$.

Seja então $\mathcal{A}_n$ o conjunto de átomos, τ_n a topologia, e $\mathbf{t}_n$ o conjunto de átomos de denteção - todos esses conjuntos referentes ao enésimo ligante do complexo $\mathcal{C}$. O conjunto de átomos $\mathcal{A}$ deste complexo é definido como:

$$\mathcal{A} = \{\text{Me}\} \cup \left[\bigcup_n^{|\mathcal{L}|} \mathcal{A}_n \right] \quad (\text{Equação 6})$$

Considere então a topologia τ do centro metálico Me. Essa topologia é especial, pois este átomo em específico só se conecta a átomos de denteção dos ligantes. Desta feita, tem-se que:

⁹ A metodologia do algoritmo Complex Build é válida, até o momento, apenas para complexos monometálicos.

$$\Pi = \mathcal{N}[\text{Me}] = \bigcup_n^{\mathcal{L}} \tau_n, \text{ (Equação 7)}$$

em que Π é o sistema de coordenação do complexo. Essas ligações mapeadas pela vizinhança do centro metálico, Π , correspondem justamente às ligações de coordenação do complexo. O número de elementos deste conjunto, isso é, sua cardinalidade, $|\Pi|$, corresponderá ao número de coordenação do complexo. Essa disposição dos átomos de denticção do sistema de coordenação Π define o poliedro de coordenação do complexo $\mathcal{C}$, que será objeto de atenção mais a frente nessa seção do trabalho.

Por definição, as ligações de coordenação têm ordem de ligação 1, o que leva à seguinte notação:

$$\tau(\text{Me}, b) = 1 \forall b \in \mathcal{N}[\text{Me}]. \text{ (Equação 8)}$$

Um complexo $\mathcal{C}$ também conterà na metodologia do algoritmo Complex Build uma função $c : \Pi \rightarrow \mathbb{N}$, chamada de *cor* de cada átomo de coordenação. Essa função terá importantes correlações com a simetria estrutural do complexo, pois a *cor* de cada átomo de coordenação do ligante diz respeito ao seu ambiente químico. Dois dentes que tenham uma mesma *cor* estão conectados a um mesmo conjunto de átomos, numa mesma ordem de ligação. Isso terá a ver, por exemplo, com a identificação de múltiplas instâncias de um mesmo tipo de ligante num certo complexo.

Uma outra função associada à *cor* é a função $T_n : \mathcal{L} \rightarrow \mathbb{N}^{|\tau_n|}$, chamada de *tipo* de ligante, que consiste numa tupla na qual cada elemento é a *cor* de um dos átomos de denticção do ligante. Cada tupla é ordenada de acordo com a ordem dos índices em que cada dente aparece na estrutura do ligante.

Os ligantes em $\mathcal{L}$ podem com esses parâmetros apresentados anteriormente, então, ser ordenados. No algoritmo Complex Build, essas estruturas são organizadas por ordem ascendente de suas denticidades e, dentro de uma mesma denticidade, por ordem descendente do número de *cores* iguais em seus *tipos*.

O ordenamento dos ligantes em $\mathcal{L}$ determinará a matriz de geometria $\mathbf{X}$ do complexo $\mathcal{C}$, de tal forma que $\mathcal{L} \in \mathcal{C}$. A matriz de geometria do complexo pode ser compreendida como uma concatenação em coluna das matrizes de geometria de

cada um dos ligantes, $\ell \in \mathcal{L}$, acrescido do vetor posição do centro metálico, centrado na origem, $\mathbf{X}[\text{Me}] = \vec{0}$.

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} \vec{0} \\ \mathbf{X}_1 \\ \mathbf{X}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{X}_m \\ \vdots \\ \mathbf{X}_{|\mathcal{L}|} \end{bmatrix} \quad (\text{Equação 9})$$

Para cada átomo de um sistema molecular só existe um único índice, como explicitado na seção 4.3.1. Como um ligante e um complexo são, cada um deles, sistemas moleculares distintos, um mesmo átomo pertencente a ambos poderá ser referenciado por dois índices diferentes. Um destes índices se refere à matriz de geometria do complexo e o outro se refere à matriz de geometria do ligante ao qual o átomo pertence. A relação entre os dois sistemas moleculares é estabelecida pela equação abaixo:

$$j = i + \sum_{n < m}^{|\mathcal{L}|} |\mathcal{A}_n|, \quad (\text{Equação 10})$$

em que j é o índice de um átomo no sistema molecular do complexo $\mathcal{C}$ e i é o índice do átomo no sistema molecular do ligante m .

4.5 Graus de liberdade do ligante

Os graus de liberdade acessíveis aos ligantes determinam o espaço de matrizes de geometrias acessíveis ao algoritmo Complex Build, o qual buscará aquela que corresponderá à geometria pré-otimizada final desejada. Ao contrário das posições cartesianas, porém, os graus de liberdade podem ser compreendidos como formas independentes que o ligante tem de se posicionar em torno de seu centro metálico sem que isso afete os comprimentos de ligação ou os ângulos de ligação internos às estruturas destes ligantes. Esses graus de liberdade podem ser de dois tipos: internos ou externos aos ligantes.

4.5.1 Graus de liberdade internos aos ligantes

Os graus de liberdade internos aos ligantes consistem no conjunto Φ das torções livres, que são os diedros próprios que não estão dentro de ciclos¹⁰. O pseudocódigo 2 mostra um algoritmo para a computação do conjunto Φ de um ligante.

Pseudocódigo 2 — Algoritmo para computação da lista Φ de torções livres de um ligante

```

 $\Phi \leftarrow \{\}$ 
laço  $a \in \mathcal{A}$  faça
  laço  $b \in \mathcal{N}[a]$  faça
    se  $a$  e  $b$  formam um diedro próprio então
      laço  $\phi' \in \Phi$  faça
        se  $\phi' \neq \Phi \wedge \tau(a, b)$  e  $a$  e  $b$  não estão num ciclo então
           $\Phi \leftarrow \Phi \cup \{\phi'\}$ 
        fim se
      fim laço
    fim se
  fim laço
fim laço

```

Fonte: Adaptado MUNGUBA; URQUIZA-CARVALHO; SILVA, F. T.; SIMAS (2021d, p. 7)

Transformações nesses graus de liberdade levam a mudanças em diferentes partes da geometria de um ligante, mas somente dentro de sua estrutura.

Dada uma certa torção Φ , define-se um vetor unitário $\mathbf{u}_\Phi$ ao longo de seu eixo de torção livre Φ como:

$$\mathbf{u}_\Phi = \frac{\mathbf{x}[i_1] - \mathbf{x}[i_2]}{|\mathbf{x}[i_1] - \mathbf{x}[i_2]|}, \text{ (Equação 11)}$$

em que i_1 e i_2 são os átomos internos ao diedro, conforme explicitado na seção 4.3.5.

Seja então $\mathcal{A}$ um conjunto de átomos do ligante. Ignorando-se o eixo de torção livre Φ , divide-se este conjunto em duas subunidades: $\mathcal{A}_1$ e $\mathcal{A}_2$, sendo $\mathcal{A}_1$ o conjunto de todos os átomos que permanecem conectados ao átomo interno i_1 , e $\mathcal{A}_2$ o conjunto de todos os átomos que permanecem conectados ao átomo interno i_2 .

A aplicação da torção Φ e as mudanças das posições relativas que lhe são esperadas envolvem a aplicação de uma matriz de rotação $\mathbf{R}_\Phi(\varphi)$ de φ graus em um

¹⁰ Ver seções 4.3.5 e 4.3.6 para esclarecimentos.

dos subconjuntos, no caso do algoritmo Complex Build, o menor deles, $\mathcal{A}_\Phi$. O pseudocódigo 3 ilustra o algoritmo para a computação desse conjunto $\mathcal{A}_\Phi$ ao qual será aplicada a matriz de rotação $\mathbf{R}_\Phi(\varphi)$.

Essa matriz de rotação é construída a partir da combinação de uma série de transformações algébricas. O vetor unitário $\mathbf{u}_\Phi$ é primeiramente projetado no plano xz pela transformação $\mathbf{T}_{xz}$; depois, alinhado com o eixo z pela operação $\mathbf{T}_z$. Nesse eixo que é efetuado a rotação de φ graus, $\mathbf{R}_z(\varphi)$. Após isso, realiza-se o procedimento de retorno do vetor à sua orientação original, desfazendo-se primeiramente o alinhamento com o eixo z, e, em sequência, com o plano xz, através das transformações inversas $\mathbf{T}_z^T$ e $\mathbf{T}_{xz}^T$, respectivamente.

Seja o vetor unitário do eixo de torção $\mathbf{u}_\Phi$ podendo ser representado como $\mathbf{u}_\Phi = (s, t, w)$, com s , t e w sendo as suas coordenadas em cada eixo cartesiano. Define-se também as seguintes relações: $d = \sqrt{s^2 + t^2}$, $\mu = \frac{s}{d}$ e $v = \frac{t}{d}$. Com isso, as matrizes $\mathbf{T}_{xz}$, $\mathbf{T}_z$ e $\mathbf{R}_z(\varphi)$ podem ser definidas como:

$$\mathbf{T}_{xz} = \begin{bmatrix} \mu & v & 0 \\ -v & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{Equação 12})$$

$$\mathbf{T}_z = \begin{bmatrix} w & 0 & -d \\ 0 & 1 & 0 \\ d & 0 & w \end{bmatrix} \quad (\text{Equação 13})$$

$$\mathbf{R}_z(\varphi) = \begin{bmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) & 0 \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (\text{Equação 14})$$

Pseudocódigo 3 — Algoritmo para computação de rede de átomos $\mathcal{A}_\Phi$ que sofre uma transformação de suas coordenadas geométricas por uma matriz de rotação aplicada a um eixo de torção livre Φ

```

função REDECONNECTADA( $a, a^*, \mathcal{H}, \mathcal{M} = \{\}$ )
     $\mathcal{M} \leftarrow \mathcal{M} \cup \{a\}$ 
    laço  $b \in \mathcal{N}[a]$  faça
        se  $b \neq a^* \wedge b \notin \mathcal{H} \cup \mathcal{M}$  então
            retorna REDECONNECTADA( $b, a, \mathcal{H}, \mathcal{M}$ )
        fim se
    fim laço
fim função

laço  $\Phi \in \Phi$  faça
     $(e_1, i_1, i_2, e_2) \leftarrow \Phi$ 
     $\mathcal{A}_1 \leftarrow \text{REDECONNECTADA}(i_1, -1, \{i_2\}, \{\})$ 
     $\mathcal{A}_2 \leftarrow \text{REDECONNECTADA}(i_2, -1, \{i_1\}, \{\})$ 
    se  $|\mathcal{A}_1| \geq |\mathcal{A}_2|$  então
         $\mathcal{A}_\Phi \leftarrow \mathcal{A}_2$ 
    senão
         $\mathcal{A}_\Phi \leftarrow \mathcal{A}_1$ 
    fim se
     $\overline{\mathcal{A}}_\Phi \leftarrow \mathcal{A} - \mathcal{A}_\Phi$ 
     $\triangleright \overline{\mathcal{A}}_\Phi$  é o conjunto complementar à  $\mathcal{A}_\Phi$ 
fim laço

```

Fonte: Adaptado Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021d, p. 8)

A rotação $\mathbf{R}_\Phi(\varphi)$ ao longo do eixo de torção livre Φ por um ângulo de φ graus é definida, então, como o produto das operações descritas acima e suas inversas, de acordo com a equação abaixo:

$$\mathbf{R}_\Phi(\varphi) = \mathbf{T}_{xz}^\top \cdot \mathbf{T}_z^\top \cdot \mathbf{R}_z(\varphi) \cdot \mathbf{T}_z \cdot \mathbf{T}_{xz} \quad (\text{Equação 15})$$

A matriz de geometria do complexo é atualizada após a rotação $\mathbf{R}_\Phi(\varphi)$ em $\mathbf{X}[\mathcal{A}_\Phi] = \mathbf{R}_\Phi(\varphi) \cdot \mathbf{X}[\mathcal{A}_\Phi]$, em que $\mathbf{X}[\mathcal{A}_\Phi]$ se refere às linhas da matriz de geometria $\mathbf{X}$ correspondentes aos átomos do subconjunto $\mathcal{A}_\Phi$ que são transformados pela torção Φ .

4.5.2 Graus de liberdade externos

Os graus de liberdade externos são aqueles que levam a mudanças na geometria do ligante em relação ao centro metálico e, por consequência, a outros ligantes. Esses graus de liberdade podem ser subdivididos em duas categorias: intrínsecos e extrínsecos.

4.5.2.1 Graus de liberdade externos intrínsecos

Os graus de liberdade externos intrínsecos são aqueles relacionados a orientações relativas dos ligantes em relação ao centro metálico. Esses graus de liberdade não alteram as distâncias dos centros geométricos desses ligantes ao íon central metálico.

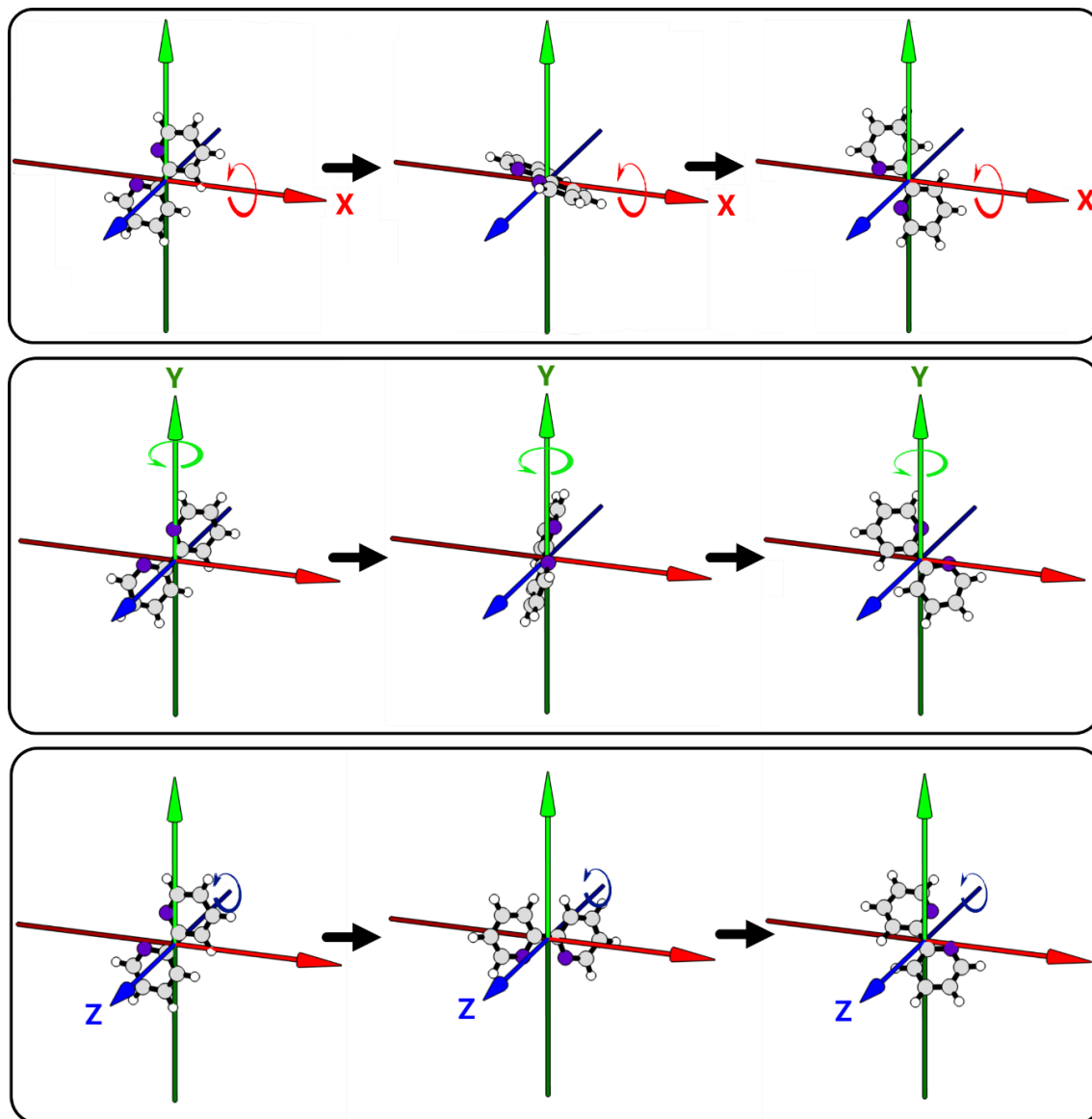
Esses graus de liberdade podem se apresentar de duas formas: os ângulos de Euler, ou um subconjunto destes: os ângulos de graus de liberdade próprios. Os ângulos de Euler se referem a rotações do ligante em torno de seu baricentro. O baricentro é posicionado na origem do sistema de coordenadas, e o ligante rotacionado em torno de seu próprio centro geométrico. A Figura 26 mostra as rotações produzidas por esses graus de liberdade para o ligante 2,2'-bipiridina.

Os ângulos de graus de liberdade próprios, por sua vez, são graus de liberdade que dependem do tipo de ligante, e que são categorizados em dois tipos: os ângulos de volante e os ângulos de dobradiça.

Os ângulos de volante são graus de liberdade próprios de ligantes monodentados e são definidos como o ângulo de rotação ao longo do eixo que passa através do átomo de dentição do ligante e o centro metálico do complexo, conforme mostrado na Figura 27, utilizando o ligante amônia como exemplo.

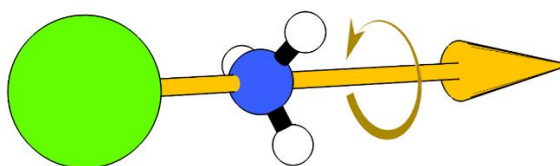
Já os ângulos de dobradiça são graus de liberdade definidos para ligantes bidentados, no que se compreende como uma rotação ao longo do eixo que passa por ambos os átomos de dentição. O conceito de ângulo de dobradiça é semelhante ao de um ângulo definido por ambos os planos de um caderno aberto, conforme mostrado na Figura 28, no qual o ligante 2,2'-bipiridina é utilizado como exemplo.

Figura 26 — Exemplificação dos ângulos de Euler para a molécula 2,2'-bipiridina. Átomos de nitrogênio estão pintados de roxo para não confundir com a cor azul do eixo z



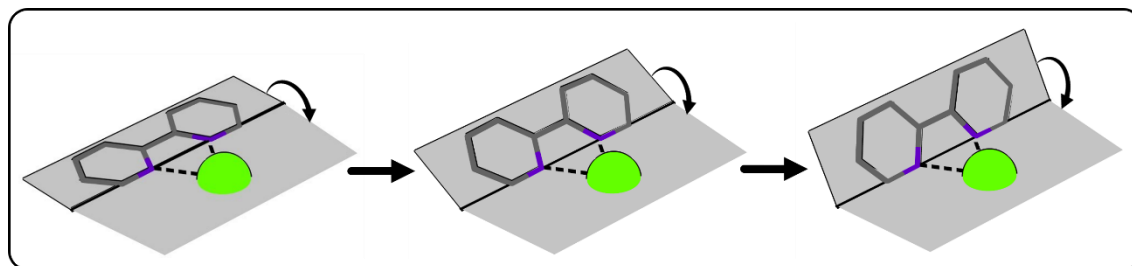
Fonte: o autor (2022)

Figura 27 — Exemplo de um ângulo de volante para o ligante monodentado amônia num complexo



Fonte: Adaptado de MUNGUBA; URQUIZA-CARVALHO; SILVA, F. T.; SIMAS (2021d, p. 9)

Figura 28 — Exemplo de um ângulo de dobradiça para o ligante bidentado 2,2'-bipiridina num complexo



Fonte: o autor (2022)

4.5.2.2 Graus de liberdade externos extrínsecos

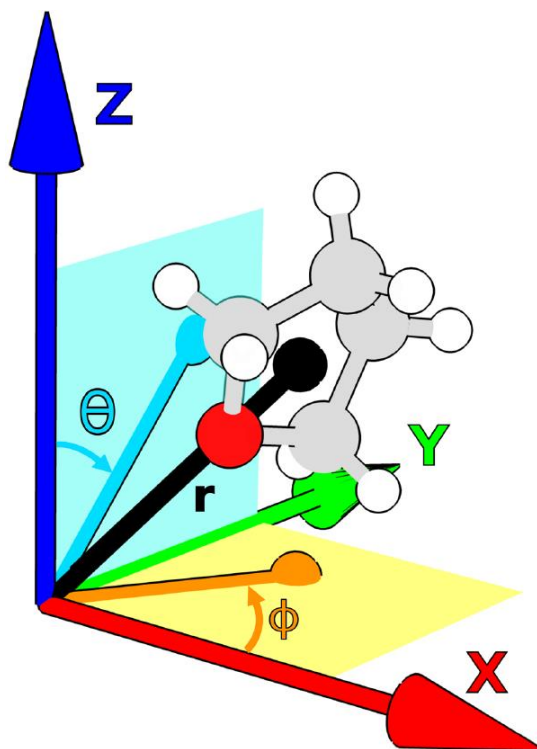
Os graus de liberdade externos extrínsecos se referem àqueles que alteram as posições relativas do centro geométrico, ou baricentro, do ligante em relação ao centro metálico. Para esses graus de liberdade utiliza-se, ao invés do sistema cartesiano (x, y, z) , o sistema de coordenadas esféricas (r, θ, φ) , no qual r é a distância radial de um ponto $P(x, y, z)$ à origem, θ o ângulo de inclinação deste ponto entre o eixo z e a projeção de seu vetor posição no plano yz , e φ é o ângulo azimutal, definido como a projeção do vetor posição do ponto no plano xy e o eixo x . Esses graus de liberdade podem ser divididos em dois tipos: o radial e o posicional.

No primeiro caso, grau de liberdade radial, fixa-se os componentes angulares esféricos e varia-se a componente radial do ligante ao longo do raio de coordenação, como um grau de liberdade próprio. O raio de coordenação é a meia linha que parte do centro metálico até o baricentro do ligante.

Já no segundo caso, posicional, varia-se tanto a componente radial quanto as componentes angulares azimutal φ e de inclinação θ ao longo do espaço de coordenação. Esse espaço é todo o espaço contínuo em torno do centro metálico disponível para o ligante, representado por um conjunto de coordenadas esféricas em três dimensões. Variar o ligante em torno do espaço de coordenação significa, portanto, movimentar o ligante num espaço tridimensional em relação ao centro metálico.

A Figura 29 mostra as componentes esféricas determinantes para esses dois graus de liberdade, tal como exemplificado para o ligante tetraidrofurano, também conhecido pela abreviação “THF”. O raio de coordenação é mostrado pela linha preta.

Figura 29 — Coordenadas esféricas representando a posição do ligante tetraidrofurano ao longo do espaço de coordenação. O ponto preto ao centro da cadeia heterocíclica é o baricentro do ligante, enquanto a linha preta saindo da origem do sistema de coordenadas até o baricentro do ligante é o seu raio de coordenação



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021d, p. 10)

Essas duas classes de graus de liberdade exteriores extrínsecos: radial e posicional se interferem entre si de tal forma que variar a posição do ligante no espaço de coordenação produz mudanças na coordenada radial e vice-versa. Dessa maneira, no algoritmo Complex Build, essas duas categorias de graus de liberdade não podem ser alteradas ao mesmo tempo.

4.6 Função objetiva

No centro do algoritmo Complex Build reside a pré-otimização da matriz de geometria $\mathbf{X}$ do complexo $\mathcal{C}$. O propósito do modelo é que a geometria da estrutura final sirva como uma estrutura de partida válida para cálculos de modelagem molecular ou mecânica quântica posteriores que, sob uma nova otimização, produzam estruturas que convergem rapidamente para um mínimo verdadeiro local na superfície

de potencial; isto é, um mínimo ausente de modos normais de vibração interna com constantes de força negativas.

Para se chegar à geometria desejada, o algoritmo Complex Build busca na sua pré-otimização a minimização de uma quantidade chamada *Crowding*, representada pela letra Ξ . *Crowding* pode ser entendida como uma função de energia potencial simplificada, e, portanto, semelhante a um campo de força mecânico quântico.

Entretanto, diferente de um campo de força deste tipo, *Crowding* não imitará a função de energia potencial real do complexo e as interações que lhe são associadas. Sua função objetiva não considera, por exemplo, interações favoráveis que possam ocorrer entre ligantes. Somado a isso, *Crowding* também não apresenta parâmetros numéricos. Sua função de potencial é a mesma, qualquer que seja o complexo.

Isso naturalmente conduzirá a estruturas menos “empacotadas” do que seria experimentalmente esperado, tornando-as incomparáveis. Mas esse não é o objetivo da função. O propósito do *Crowding*, pelo contrário, é estabelecer um parâmetro de quão boa a estrutura de partida do algoritmo Complex Build está para que esta seja submetida a outros *softwares* com métodos de Química Computacional mais avançados.

Inicialmente, a minimização do *Crowding* ocorrerá mediante a separação, o máximo possível, de todos os ligantes um dos outros, através de um potencial exclusivamente repulsivo do tipo $+1/r$, com pesos diferentes de acordo com os tipos de interação átomo-átomo.

No entanto, se a função objetiva fosse composta apenas desse potencial, a minimização do *Crowding* ocorreria quando os ligantes estivessem infinitamente distantes um dos outros. Para evitar isso, um segundo potencial é imposto a esse potencial repulsivo, com o propósito de manter as distâncias de ligação de coordenação dentro de uma ordem razoável.

Desta feita, *Crowding* é definido matematicamente como a soma de dois termos: a congestão estérica S , e a distorção de coordenação W .

4.6.1 Congestão estérica

A congestão estérica S representa a tendência dos ligantes de se evitarem, uns aos outros, numa formulação matemática a mais simples possível, embora retendo grande parte das características de uma função potencial e, portanto, com uma boa quantidade de realismo. Essa função potencial verifica, dessa forma, quão longe um do outro cada átomo do ligante está. Assim, quão longe estes átomos podem ficar dependerá dos graus de liberdade acessíveis ao ligante.¹¹

Matematicamente, a congestão estérica é definida como a soma do inverso das distâncias entre todos os pares de átomos:

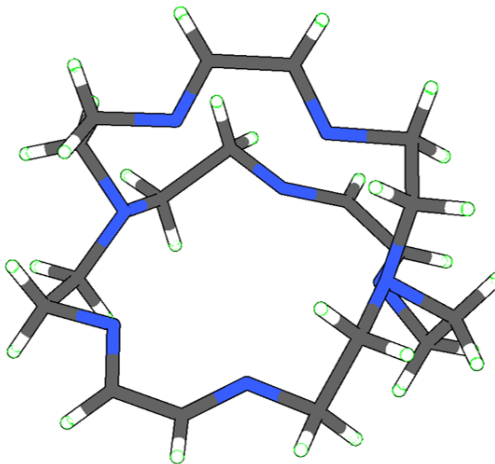
$$S = \sum_n^{|A|} \sum_{m < n}^{|A|} \frac{1}{|X[n] - X[m]|} \quad (\text{Equação 16})$$

Experimentos numéricos realizados durante a construção do algoritmo demonstraram que para evitar estruturas deformadas e minimamente realistas, pesos diferentes devem ser atribuídos às contribuições de cada par, levando-se em conta se se trata de interações com átomos de hidrogênio.

Átomos de hidrogênio são os menores e, geralmente, os mais numerosos em moléculas orgânicas. Somado a isso, como estes formam apenas uma ligação sigma, normalmente são encontrados nas periferias das moléculas ao invés de estarem localizados mais internamente, conforme mostrado na Figura 30 para o caso do ligante *1,4,7,10,13,16,21,24-hexa-azabicyclic(8.8.8)hexacosane-4,6,13,15,21,23-hexaene*, também conhecido pela abreviação imBT.

¹¹ Ver seção 4.5 para esclarecimentos.

Figura 30 — Estrutura do ligante *1,4,7,10,13,16,21,24-hexa-azabicyclic(8.8.8)hexacosane-4,6,13,15,21,23-hexaene*, abreviado como imBT. Átomos de hidrogênio na periferia da molécula destacados com contorno verde



Fonte: o autor (2022)

Como resultado, sua contribuição à repulsão interligante é maior e desproporcional a de outros átomos, enquanto sua contribuição à tensão intraligante é baixa.

Levando-se em conta tais fatores, o conjunto de átomos $\mathcal{A}$ é particionado em dois subconjuntos: o dos átomos de hidrogênio, $\mathcal{A}_H$, e o dos átomos remanescentes, $\mathcal{A}_J$. A congestão estérica total é entendida como o somatório de três termos, $S = S_{HH} + S_{HJ} + S_{JJ}$, em que S_{HH} trata da repulsão entre átomos de hidrogênio, S_{HJ} da repulsão de átomos de hidrogênio com átomos que não são o hidrogênio, e S_{JJ} trata somente da repulsão entre átomos que não o hidrogênio. Às interações entre átomos que não são o hidrogênio é dado um peso 4; interações entre átomos de hidrogênio e átomos que não são o hidrogênio recebem peso 2; já interações entre átomos de hidrogênio têm peso 1 no algoritmo Complex Build. Isso é justificado devido ao menor raio atômico dos átomos de hidrogênio.

Dessa forma, a formulação matemática de cada uma das congestões estéricas S_{HH} , S_{HJ} e S_{JJ} é definida como:

$$S_{HH} = \sum_n^{|\mathcal{A}_{HH}|} \sum_{m < n}^{|\mathcal{A}_{HH}|} \frac{1}{|\mathbf{x}[n] - \mathbf{x}[m]|} \quad (\text{Equação 17})$$

$$S_{HJ} = 2 \sum_n^{|\mathcal{A}_{HJ}|} \sum_{m < n}^{|\mathcal{A}_J|} \frac{1}{|\mathbf{x}[n] - \mathbf{x}[m]|} \quad (\text{Equação 18})$$

$$S_{JJ} = 4 \sum_n^{|\mathcal{JJ}|} \sum_{m < n}^{|\mathcal{JJ}|} \frac{1}{|\mathbf{X}[n] - \mathbf{X}[m]|} \quad (\text{Equação 19})$$

4.6.2 Distorção de coordenação

A distorção de coordenação W simula as interações entre os átomos de coordenação e o centro metálico que dão origem às ligações de coordenação. Em suma, trata-se de um potencial que modela a força com que as ligações de coordenação conseguem manter o complexo junto.

Pode-se pensá-lo como um conjunto de molas que está segurando o sistema molecular no seu lugar. A distorção de coordenação W , dessa maneira, é uma medida de quanta energia potencial elástica é armazenada nessas molas.

Seus posicionamentos, entretanto, vão depender de se a otimização do *Crowding* é conduzida com uma forma de poliedro de coordenação pré-definida ou não. Em caso positivo (*Fixed shape*), as molas são colocadas nas arestas do poliedro (Figura 31a), como forma de manter os átomos de coordenação nas posições tridimensionais que lhe foram atribuídas. Neste caso, a distorção de coordenação W é calculada como:

$$W = \sum_n^{|\Pi|} (|\mathbf{X}[n] - \mathbf{Z}[n]|)^2, \quad (\text{Equação 20})$$

em que $\mathbf{X}[n]$ é o vetor posição do n -ésimo átomo de denticção do complexo e $\mathbf{Z}[n]$ o n -ésimo vértice da matriz de geometria do poliedro de coordenação de referência. A distorção de coordenação é mínima quando os átomos se alinham perfeitamente com a geometria de referência $\mathbf{Z}$.

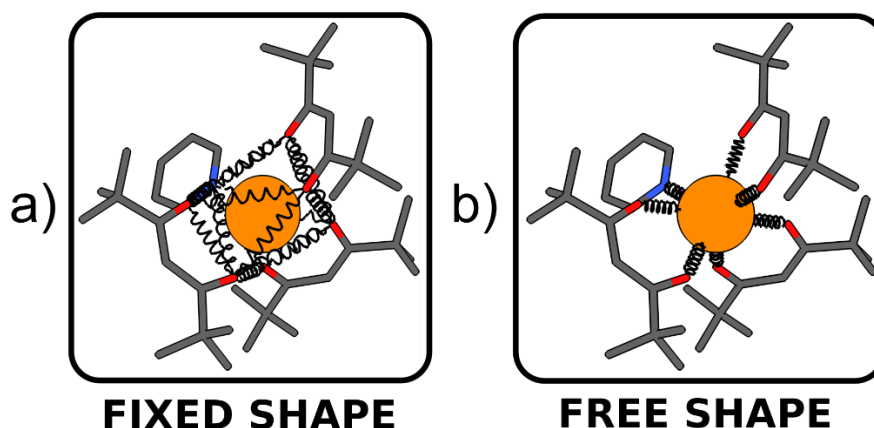
Já numa otimização sem um poliedro de coordenação pré-definido (*Free shape*), as molas são posicionadas entre o centro metálico e os átomos de denticção dos ligantes (Figura 31b), com o objetivo de manter as ligações de coordenação nas distâncias apropriadas. Os ligantes, neste caso, podem se espalhar lateralmente durante a minimização do *Crowding*. A formulação de W será nessa situação dada como:

$$W = \sum_n^{|\Pi|} (|\mathbf{X}[n] - \mathbf{r}_\theta[n]|)^2, \quad (\text{Equação 21})$$

em que $r_0[n]$ se refere ao comprimento padrão de ligação de coordenação enésimo dente e o íon central metálico. A distorção de coordenação é mínima quando os comprimentos de ligação são perfeitamente iguais a seus valores de referência r_0 . No caso de uma minimização do *Crowding* livre de um poliedro de coordenação pré-definido, portanto, a disposição angular dos ligantes em torno da esfera de coordenação é livre e controlada exclusivamente pela congestão estérica S .

A Figura 31 ilustra o posicionamento das molas na distorção de coordenação W nos dois tipos de minimização do *Crowding* possíveis no algoritmo Complex Build, exemplificado para o complexo $[\text{Eu}(\text{py})(\text{thd})_3]$ (py = piridina, thd = 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione), de geometria octaedro monoencapuçado, de símbolo de forma poliédrica COC-7.

Figura 31 — Posicionamento das molas na distorção de coordenação W nos casos em que a otimização de geometria é conduzida a) com um poliedro de coordenação pré-definido, e b) sem uma forma fixa, aplicado para o complexo $[\text{Eu}(\text{py})(\text{thd})_3]$ na geometria COC-7



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Perceba que a congestão estérica S e a distorção de coordenação W são duas influências opostas na minimização do *Crowding*. A estrutura final do complexo $\mathcal{C}$ será, portanto, encontrada justamente no balanço entre esses dois potenciais. Todavia, como o valor absoluto da congestão estérica S é muito maior que a distorção de coordenação W , tendo em vista que se trata de uma soma sobre uma quantidade muito maior de termos, W deve ser multiplicado por um parâmetro α para que não se torne negligenciável. Desta feita, a função objetiva do *Crowding* pode ser definida como:

$$\Xi = S + \alpha W \text{ (Equação 22)}$$

O parâmetro α , por sua vez, foi determinado após sucessivos testes experimentais, de forma que possibilite um equilíbrio razoável entre S e W , como:

$$\alpha = 100 \frac{|\mathcal{L}|}{\sqrt{|\Pi|}} \text{Å}^{-3} \text{ (Equação 23)}$$

Cabe ressaltar que o fato de o parâmetro α depender do número de átomos do complexo $|\mathcal{L}|$ e de seu número de coordenação $|\Pi|$ não contradiz a ideia apresentada no início da seção de que a função de potencial *Crowding* não contém parâmetros numéricos. De fato, este parâmetro será o mesmo para uma grande quantidade de complexos, os quais podem ter uma grande quantidade de átomos e de átomos diretamente coordenados.

A otimização do *Crowding* ocorre dentro do espaço definido dos graus de liberdade acessíveis aos ligantes. Cabe notar que os ângulos de volante e de dobradiça descritos na seção 4.5.2.1 e 4.5.2.2, respectivamente, são próprios de uma otimização com forma poliedral pré-definida, pois permitem flexibilidade de movimento ao ligante apenas se o átomo de coordenação já estiver em um posicionamento em relação ao centro metálico e num certo arranjo tridimensional.

Atualmente, o algoritmo Complex Build utiliza em sua minimização do potencial um método de região de confiança (CONN; GOULD; TOINT, 2000), junto com um limite de convergência para a função objetiva de 10^{-4} Å^{-1} .

4.7 Distâncias de ligação de coordenação padrão

Qualquer que seja o tipo de otimização de geometria, com ou sem restrições quanto à fixação do poliedro de coordenação, o algoritmo Complex Build necessita, para o cálculo da distorção de coordenação W , de valores de referência para as ligações de coordenação entre o íon metálico e o subconjunto de átomos que são capazes de formar ligações estáveis com um metal, neste caso, íons lantanídeos em estados de oxidação +2 e +3.

Para obter valores razoáveis desses comprimentos de ligação de coordenação, foi utilizado o banco de dados utilizado no processo de parametrização do modelo Sparkle/RM1 (FILHO *et al.*, 2013; ROCHA *et al.*, 2006), contendo 815 estruturas de complexos de lantanídeos trivalentes de alta resolução cristalográfica obtidos do Cambridge Structural Database (CSD), e otimizadas sob um mesmo modelo quântico, cuidadosamente selecionadas para que fossem representativos de cada metal desta série. Somadas a essas estruturas também foram incluídas 14 estruturas adicionais de complexos de európio divalentes.

Para cada tipo de ligação de coordenação presente neste conjunto amostral, especificados para o estado de oxidação do centro metálico, foram calculadas a mediana x e o desvio padrão absoluto da mediana $DPAM$.

O valor $x + DPAM$ foi escolhido como o comprimento de ligação de coordenação padrão r_0 para cada lantanídeo. Essa escolha foi realizada sob o argumento de que um átomo de coordenação mais distante do centro metálico pode ser ajustado para uma distância mais curta por um método de modelagem molecular ou mecânico quântico posterior, enquanto um átomo mais próximo do íon metálico poderia gerar uma estrutura densa e mais empacotada que aprisionaria uma função objetiva de otimização de geometria posterior num falso mínimo local, dificultando a resolução de sua estrutura.

Os valores dos comprimentos padrão das ligações de coordenação entre diferentes átomos e os metais lantanídeos para os estados de oxidação +3 e +2 em picômetros (pm) estão sumarizados nas tabelas 18 e 19, respectivamente.

Como nem todas as combinações lantanídeo-átomo de coordenação poderiam ser obtidas a partir dos dados de distâncias de ligação de coordenação disponíveis no banco de dados, um método de estimação desses comprimentos a partir de outros lantanídeos foi desenvolvido.

Tabela 18 — Distâncias padrão de ligação de coordenação em picômetros (pm) entre diferentes átomos de coordenação e íons lantanídeos no estado de oxidação +3. Valores em negrito e itálico foram calculados diretamente do banco de dados de estruturas do algoritmo Complex Build, enquanto os demais valores foram obtidos por interpolação das distâncias calculadas para outros lantanídeos

	O	N	S	F	Cl	Br	I	P
La	269	280	297	260	274	290	331	304
Ce	263	270	296	259	273	289	330	303
Pr	262	275	293	256	270	286	327	300
Nd	260	268	296	255	287	293	326	299
Pm	254	273	314	254	264	283	325	298
Sm	253	264	293	253	283	305	324	297
Eu	251	265	289	252	266	282	322	296
Gd	247	270	288	251	264	282	322	295
Tb	248	263	287	249	273	280	320	293
Dy	245	266	290	248	261	287	319	292
Ho	243	260	300	247	263	277	318	291
Er	245	251	285	246	272	285	317	290
Tm	242	257	282	245	259	275	316	289
Yb	241	260	281	244	258	274	315	288
Lu	241	252	280	243	257	273	314	287

Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021d, p. 12)

Seja o raio iônico efetivo de um íon X representado por $\varrho[X]$, e o comprimento de ligação de coordenação padrão entre um íon M^{+m} e um átomo de coordenação t obtido a partir do banco de dados denotado por $r_0[M^{+m}, t]$. Seja então $r_0[N^{+m}, t]$ a distância padrão entre o íon N^{+m} e o mesmo átomo de coordenação que se deseja obter, mas cujo valor é indefinido, pois não há instâncias de uma ligação deste tipo no banco de dados. Esse valor pode ser estipulado a partir da relação abaixo:

$$r_0[N^{+m}, t] = r_0[M^{+m}, t] - \varrho[N^{+m}] + \varrho[M^{+m}] , \text{ (Equação 24)}$$

em que $\varrho[N^{+m}]$ é o raio iônico efetivo do íon cujo comprimento de ligação se conhece, e $\varrho[M^{+m}]$ o raio iônico efetivo do íon cuja distância se deseja estimar.

Tabela 19 — Distâncias padrão de ligação de coordenação em picômetros (pm) entre diferentes átomos de coordenação e íons lantanídeos no estado de oxidação +3. Valores em negrito e itálico foram calculados diretamente do banco de dados de estruturas do algoritmo Complex Build, enquanto os demais valores foram obtidos por interpolação das distâncias utilizando o metal európio como íon de argumento de entrada

	O	N	P
La	295	304	342
Ce	289	298	336
Pr	284	293	331
Nd	278	287	325
Pm	274	283	321
Sm	271	280	318
Eu	266	275	313
Gd	262	271	309
Tb	259	268	306
Dy	256	265	303
Ho	255	264	302
Er	253	262	300
Tm	252	261	299
Yb	251	260	298
Lu	250	259	297

Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021d, p. 14)

Para que essa estimativa retorne um bom valor de comprimento de ligação, o íon de argumento de entrada deve conter uma boa quantidade de ligações do tipo $M^{+m} \dots t$ no banco de dados para que o valor final possa ser considerado confiável. Na

maioria dos casos, a distância obtida para o íon Eu^{3+} foi utilizado como *input*, haja vista uma maior quantidade de complexos de seus metais no banco de dados do que quaisquer outros lantanídeos.

Tabela 20 — Raios iônicos efetivos, em picômetros (pm), para ambos os estados de oxidação, utilizados nos métodos de interpolação para o cálculo dos comprimentos padrão das ligações de coordenação. Valores em negrito e itálico foram obtidos por ajuste quadrático

Lantanídeo	Estado de oxidação	
	+2	+3
La	146	103.2
Ce	140	101.0
Pr	135	99.0
Nd	129	98.3
Pm	125	97.0
Sm	122	95.8
Eu	117	94.7
Gd	113	93.5
Tb	110	92.3
Dy	107	91.2
Ho	106	90.1
Er	104	98.0
Tm	103	88.0
Yb	102	86.8
Lu	101	86.1

Fonte: Adaptado de Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021d, p. 13)

Os raios iônicos efetivos utilizados em ρ para os cálculos das distâncias padrão mostradas nas tabelas 18 e 19 são mostradas na Tabela 20. Os valores de referência da literatura utilizados foram os fornecidos por Winter (2016).

Como nem todos os raios para metais lantanídeos no estado de oxidação +2 estavam tabelados originalmente, um ajuste quadrático aos valores disponíveis foi realizado, levando à função:

$$\rho[Ln^{+2}] = 0,2097Z^2 - 30,043Z + 1177,2, \text{ (Equação 25)}$$

em que $\rho[Ln^{+2}]$ é o raio iônico efetivo do lantanídeo divalente e Z é o seu número atômico. A expressão apresenta um fator $R^2 = 0,995$ ao longo de toda série dos lantanídeos, o que permitiu completar a tabela 5 para o estado de oxidação +2.

Para o caso deste estado de oxidação, as distâncias padrão de ligação de coordenação foram computadas para os átomos de coordenação fósforo, oxigênio e nitrogênio, que foram aqueles encontrados no banco de dados de estruturas de complexos de európio (II). Todos os comprimentos padrão para os demais lantanídeos para esses átomos de coordenação foram estimados utilizando a (Equação 24) a partir do raio iônico efetivo do európio e suas respectivas distâncias obtidas no banco de dados como argumentos de entrada.

4.8 Formas de Poliedro de Coordenação

No algoritmo Complex Build, uma forma Q é representada como uma tupla, de tal forma que

$$Q = \{Z, \mathbf{Z}, \mathcal{S}, c, T\}, \text{ (Equação 26)}$$

em que Z é o seu conjunto de vértices e $\mathbf{Z}$ é a sua matriz de geometria, da mesma forma em que num sistema molecular $\mathcal{A}$ é o conjunto de átomos e $\mathbf{X}$ é a matriz de geometria associada. Uma forma Q , porém, é particionada em sítios, cujo conjunto $\mathcal{S}$ segue a definição abaixo:

$$\forall s_1, s_2 \in \mathcal{S} \quad s_1 \cap s_2 = \emptyset \wedge s_1, s_2 \in Z, \text{ (Equação 27)}$$

em que s_1 e s_2 são dois sítios do conjunto $\mathcal{S}$ da forma $\mathcal{Q}$. Todo vértice de uma forma estará num sítio, nem que o sítio seja composto apenas por esse vértice, de tal forma que:

$$\bigcup_{s \in \mathcal{S}} s = \mathcal{Z} \quad (\text{Equação 28})$$

O particionamento da forma $\mathcal{Q}$ deve ser correspondente ao conjunto de ligantes do complexo. Isso é, para cada tipo de ligante, deve existir um sítio de tamanho igual à sua denticidade. Ou, dado um conjunto de sítios, os ligantes devem ser escolhidos de tal forma que preencham os sítios sem que sejam deixadas vacâncias. Isso leva à seguinte definição:

$$\forall \ell \in \mathcal{L} \exists s \in \mathcal{S} ||s| = |\tau \subset \ell| \quad (\text{Equação 29})$$

Assim como os átomos de denticidade de um ligante ℓ , os vértices de uma forma também recebem um índice de identificador de *cor* $c : \mathcal{Z} \rightarrow \mathbb{N}$ que informa em qual sítio s um ligante abstrato pode ser alocado. A *cor* do sítio indica a identidade química do átomo de coordenação permitido. Assim, dada uma forma $\mathcal{Q}$ com vértices coloridos, e um complexo $\mathcal{C}$ contendo ligantes com dentes coloridos, pode-se associar cada ligante a cada sítio, sendo $\mathcal{S}^n$ o sub-conjunto de $\mathcal{S}$ contendo apenas sítios com n elementos, e $\mathcal{L}^n$ o sub-conjunto de $\mathcal{L}$ contendo apenas ligantes de denticidade n .

Em semelhante modo a um ligante, um sítio $s \in \mathcal{S}^n$ também tem uma função $T : \mathcal{S}^n \rightarrow \mathbb{N}^n$, que informa o seu tipo. $T(s)$ será uma tupla em que cada item será a cor de cada um de seus vértices.

Pode-se definir também um conjunto $\mathcal{S}$ de sítios cujos ligantes já foram alocados, associando-se, a partir do pseudocódigo 4, cada ligante a um sítio. Um ligante do tipo $\ell \cup s$ é dito no algoritmo Complex Build como um ligante conectado. Para uma sequência de ligantes conectados $\{\ell_n\}$, seus respectivos sítios são designados por s_n .

Uma vez que os ligantes são conectados aos sítios e determina-se o posicionamento específico de cada átomo de coordenação ao longo dos vértices da forma $\mathcal{Q}$, pode-se ordenar as linhas da matriz de geometria $\mathbf{Z}$, uma por uma, com as linhas da matriz de geometria do poliedro de coordenação $\mathbf{X}[\mathbf{I}]$ que lhe é associado.

Pseudocódigo 4 — Algoritmo para mapear uma lista ordenada de ligantes sobre uma lista ordenada de sítios

```

 $\overline{\mathcal{S}} \leftarrow \{\}$ 
 $f: \mathcal{D} \rightarrow \mathcal{R}$       ►  $\mathcal{D}$  é o espaço de tipos de ligantes e  $\mathcal{R}$  é o de tipo de sítios
laço  $n \in \{1, \dots, N\}$  faça
  laço  $\ell \in \mathcal{L}^n$  faça
    laço  $s \in \mathcal{S}^n$  faça
      se  $s \in \overline{\mathcal{S}}$  então
        se  $f(T(\ell)) = 0$  então
           $f(T(\ell)) \leftarrow T(s)$       ► Essa notação significa que os valores de  $f$ 
                                     estão sendo atualizados
           $\ell \leftarrow \ell \cup s$ 
           $\overline{\mathcal{S}} \leftarrow \overline{\mathcal{S}} \cup s$ 
        senão
          se  $f(T(\ell)) = T(s)$  então
             $\ell \leftarrow \ell \cup s$ 
             $\overline{\mathcal{S}} \leftarrow \overline{\mathcal{S}} \cup s$ 
          fim se
        fim se
      fim se
    fim se
  fim laço
fim laço
fim laço

```

Fonte: Adaptado de Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021d, p. 14)

Uma vez pareadas cada matriz, reescalonar-se os “comprimentos de ligação” de cada vértice, o que equivale a reescalonar os vetores de posição da matriz. Esse processo é necessário para que se possa dimensionar o tamanho da forma do poliedro de coordenação padronizado, tornando-o compatível com as distâncias dos átomos de coordenação.

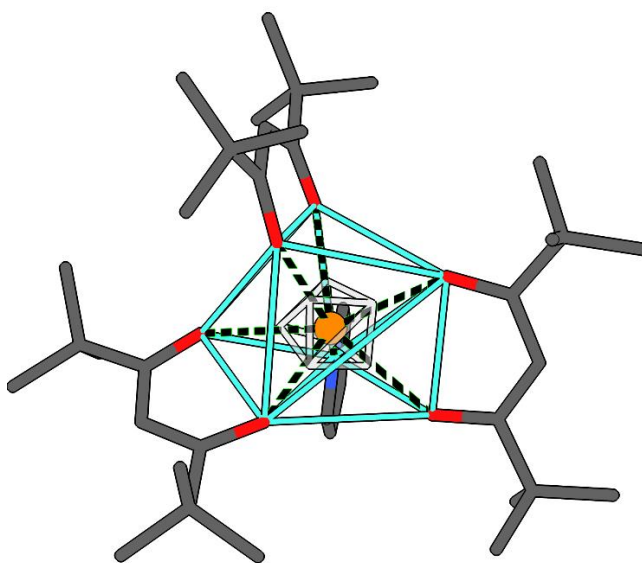
Para um dado par vértice e átomo de coordenação (v, t) , a matriz de geometria $\mathbf{Z}$ da forma $\mathcal{Q}$ é atualizada através da seguinte ação:

$$\mathbf{Z}[v] = \begin{bmatrix} r_0[\text{Me}, t] & 0 & 0 \\ 0 & r_0[\text{Me}, t] & 0 \\ 0 & 0 & r_0[\text{Me}, t] \end{bmatrix} \cdot \mathbf{Z}[v] \text{ , (Equação 30)}$$

em que $r_0[\text{Me}, \text{t}]$ é a distância padrão entre o átomo de coordenação e o centro metálico em certo estado de oxidação¹², mostradas nas Tabelas 3 e 4. Após o reescalamento, tanto a forma $\mathcal{Q}$ quanto o conjunto de ligantes tornam-se alinhados e equivalentes quanto às distâncias.

A Figura 32 mostra um comparativo entre as distâncias padrão do poliedro de coordenação octaedro monoencapuçado e os comprimentos que os vértices da forma $\mathcal{Q}$ adquirem quando suas distâncias são reescaladas para os mesmos comprimentos de ligação de coordenação entre o átomo de oxigênio e o íon metálico európio trivalente, e entre o átomo de nitrogênio e este mesmo íon lantanídeo, fornecidas na Tabela 18, para o mesmo complexo da Figura 31.

Figura 32 — Reescalamento das distâncias padrão do poliedro de coordenação octaedro monoencapuçado para os comprimentos de ligação de coordenação O-Eu(III) e N-Eu(III) tabelados no algoritmo Complex Build para o complexo $[\text{Eu}(\text{py})(\text{thd})_3]$



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

O conjunto completo de formas de poliedro de coordenação presente no algoritmo Complex Build está apresentado na Tabela A2 do Apêndice. Enquanto uma otimização de geometria de um complexo $\mathcal{C}$ é realizada mantendo-se uma forma $\mathcal{Q}$ fixa, a função *Crowding*¹³ buscará minimizar a diferença $\mathbf{X}[\mathbf{I}] - \mathbf{Z}$ o máximo possível

¹² Ver seção 4.7 para esclarecimentos.

¹³ Ver seção 4.6.

para que possa preservar tanto o arranjo especial quanto os comprimentos de ligação de coordenação do complexo na geometria final otimizada.

4.9 Estereoisomeria de coordenação

Centros metálicos podem ser coordenados a diferentes ligantes, o que pode levar a uma estereoquímica muito rica e intrincada de se tratar. No algoritmo Complex Build, cada estereoisômero de coordenação é codificado como uma permutação nas linhas da matriz $\mathbf{Z}$ de uma forma $\mathcal{Q}$, e nos vértices que compõem os seus sítios.

No entanto, nem todas as permutações nas linhas da matriz $\mathbf{Z}$ poderiam ser contabilizadas como um estereoisômero de coordenação diferente ou válido. Muitas dessas permutações poderiam gerar o mesmo estereoisômero, apenas rotacionado noutra orientação. Para evitar isso, o algoritmo Complex Build utiliza os *templates* disponibilizados por Silva, F. T.; Lins e Simas (2018), publicados até número de coordenação 9, no qual os autores identificaram exaustivamente, mediante técnicas matemáticas de combinatória poliedral aplicadas à programação, quais permutações de fato correspondem a estereoisômeros distintos.

O algoritmo Complex Build foi desenvolvido para ser totalmente compatível com esse banco de dados e pode utilizar suas informações como forma, permutação e sítios para construir suas estruturas de partida. Torna-se evidente, diante do exposto, que tal modelo necessita de uma forma $\mathcal{Q}$ e uma respectiva matriz de geometria $\mathbf{Z}$ para construir complexos com total controle de sua estereoisomeria.

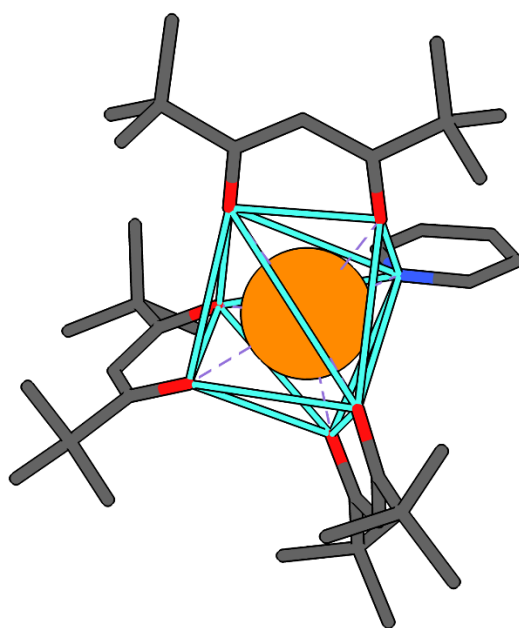
4.10 Inicialização de geometria

A otimização de geometria do algoritmo Complex Build é um processo local, e que, portanto, requer uma inicialização de geometria. Essa inicialização, entretanto, será diferente se a minimização do *Crowding* for ou não dependente da fixação de uma forma de poliedro de coordenação.

4.10.1 Inicialização de geometria com poliedro de coordenação

Para este tipo de otimização, a inicialização de geometria é feita alocando-se cada ligante no seu sítio no poliedro de coordenação, de acordo com a permutação especificada, conforme mostrado na Figura 33, exemplificado para o mesmo complexo $[\text{Eu}(\text{py})(\text{thd})_3]$ e geometria octaedro monoencapuçado da Figura 31.

Figura 33 — Alocação dos ligantes do complexo $[\text{Eu}(\text{py})(\text{thd})_3]$ de geometria octaedro monoencapuçado para um determinado estereoisômero



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

Ora, uma vez que o vetor de permutação do estereoisômero de coordenação foi determinado, a informação sobre qual ligante $\ell \in \mathcal{L}$ conecta-se em qual sítio $s \in \mathcal{S}$ da forma $\mathcal{Q}$ é precisada inequivocamente. Dessa maneira, cada ligante pode ser rotacionado e translacionado de sua configuração inicial para ocupar seu(s) vértice(s) específico(s) em torno do centro metálico.

No entanto, tanto para ligantes monodentados quando para bidentados, o algoritmo Complex Build necessita de uma informação adicional, que é um ponto suplementar, para que se saiba a orientação correta dos ligantes na alocação no respectivo sítio da forma $\mathcal{Q}$.

Simplesmente posicionar o(s) átomo(s) de coordenação de um ligante no seu respectivo sítio não é suficiente para garantir sua orientação relativa correta ao centro

metálico de coordenação. Por exemplo, um ligante bidentado poderia, por conta de seu grau de liberdade de ângulo de dobradiça¹⁴, ser rotacionado para qualquer orientação, sem mudar a posição de seus dentes. Isso poderia fazer com que partes volumosas fossem posicionadas dentro do metal, tornando a estrutura irrealista.

O ligante precisa ser posicionado de tal maneira que os dentes apontem em direção ao centro metálico, e suas regiões volumosas estejam localizados radialmente distante dele. Para se obter essa orientação específica, necessita-se um ponto chamado de ponto de referência, que é calculado de forma diferente dependendo do tipo de ligante.

Para ligantes monodentados, como no caso da piridina, o ponto de referência é computado como o centróide do vetor posição de cada átomo ligados diretamente ao átomo de coordenação.

$$\mathbf{p}^* = avg(\mathbf{X}[\mathcal{N}[\mathbf{t}]]) , \text{ (Equação 31)}$$

em que $\mathbf{p}^*$ é o ponto de referência do ligante $\mathcal{L}$.

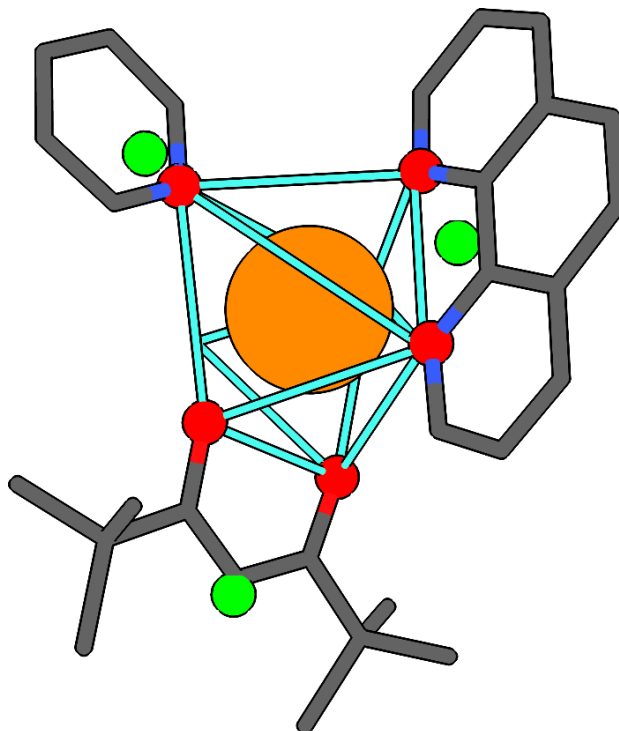
Para ligantes bidentados, um ponto de referência parcial é obtido para cada dente separadamente, e o ponto de referência final é calculado como o centroide desses dois pontos parciais.

Entretanto, a computação desses pontos de referência parciais dependerá do ambiente químico de cada dente. Se o átomo de coordenação está conectado a múltiplos átomos, como ocorre no ligante fenantrolina, o ponto de referência parcial é o centróide desses átomos. Se o átomo de coordenação está ligado a apenas um átomo, porém, como ocorre no ligante “thd”, o ponto de referência parcial é o centróide dos átomos conectados a este único átomo vicinal.

A Figura 34 mostra o posicionamento final dos pontos de referência, em verde, dos três ligantes citados como exemplo, considerando as particularidades dos tipos de ligantes e do ambiente químicos dos seus átomos de coordenações, num caso em que esses estão num complexo de európio.

¹⁴ Ver seção 4.5.2.2 para esclarecimentos.

Figura 34 — Ilustração dos pontos de referência, em verde, dos ligantes piridina, fenantrolina e “thd”, ligados a um complexo de európio

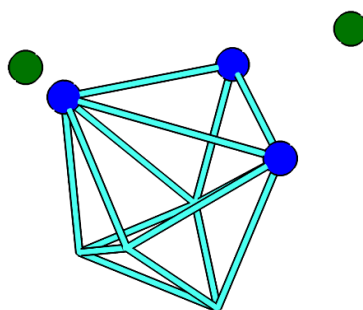


Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

Junto aos pontos de referência, define-se para os ligantes um conjunto $t^* = t \cup \{p^*\}$, chamado de conjunto de dentes efetivos.

Assim como para os ligantes, pontos de referência de contraparte também são definidos para os vértices da forma Q , conforme mostrado na Figura 35.

Figura 35 — Pontos de referência definidos para diferentes sítios da forma Q



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

A computação do ponto de referência p^* de um sítio s se dá através da equação:

$$\mathbf{p}^* = \begin{bmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & d \end{bmatrix} \cdot \mathbf{p}, \text{ (Equação 32)}$$

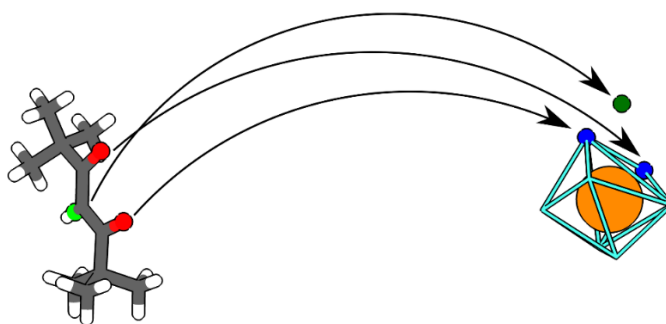
em que $\mathbf{p}$ é o centroide dos vetores posição dos vértices do sítio, e d é um parâmetro numérico, cujo valor é 1,7. Junto aos pontos de referências, define-se para a forma Q um conjunto $s^* = s \cup \{\mathbf{p}^*\}$, chamado de conjunto de sítios efetivos.

Uma vez que conjunto dos dentes efetivos t^* dos ligantes o conjunto e dos sítios efetivos s^* da forma Q são definidos, os ligantes podem ser alocados, na orientação apropriada, de acordo com o vetor de permutação representativo do estereoisômero.

O alinhamento dos dois conjuntos é feito utilizando-se o algoritmo de Kearsley (1989), que produz uma matriz de rotação que superpõe ambos os conjuntos de pontos. A matriz, então, é utilizada para rotacionar todos os átomos do ligante, de maneira que seus dentes e seu ponto de referência coincidirão com os vértices e com o ponto de referência do sítio apropriado da forma Q , respectivamente. O procedimento é repetido para todos os ligantes até que todos estejam apropriadamente alocados nos sítios.

A Figura 36 mostra esse processo para o ligante “thd”.

Figura 36 — Alocação do ligante “thd” no sítio do poliedro de coordenação octaedro monoencapuçado, pareando-se os átomos de coordenação com os vértices da forma Q e o ponto de referência do ligante com o ponto de referência do sítio



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

Torna-se dessa forma evidente como os pontos de referência são necessários para que o dock dos ligantes seja feito na orientação apropriada.

Isso termina a inicialização de geometria para o caso em que a otimização da estrutura contém uma forma de poliedro de coordenação fixa.

4.10.2 Inicialização de geometria sem poliedro de coordenação

Quando a inicialização de geometria é feita sem uma forma Q de poliedro de coordenação fixo, o processo é conduzido de uma maneira diferente, já que não há sítios específicos aos quais os ligantes devem se alocar, e dos quais a função *Crowding* buscará minimizar o máximo possível a distorção de coordenação W^{15} alinhando o posicionamento dos ligantes com a geometria de referência Z .

Nesse caso, o algoritmo Complex Build deve gerar posições para que os ligantes sejam alocados em torno do centro metálico. Esses pontos de inicialização são idealizados para estarem os mais distantes possível, uns dos outros, na superfície de uma esfera.

No entanto, ao contrário de uma inicialização de geometria com uma forma Q de poliedro de coordenação fixa, o(s) ponto(s) de *dock* dos ligantes nesses pontos não corresponde(m) ao(s) seus átomos de coordenação, mas sim aos seus baricentros em torno do centro metálico, conforme ilustrado na Figura 37, utilizando o exemplo do complexo $[Eu(py)(thd)_3]$.

Em suma, a inicialização de geometria sem uma forma de poliedro de coordenação específica consiste no espalhamento dos ligantes o máximo possível em torno do centro metálico. Ora, o trabalho de espalhar pontos numa superfície esférica é um problema matemático conhecido que não contém uma solução única, já que há diferentes critérios igualmente válidos que podem ser considerados para se chegar aos pontos resultantes.

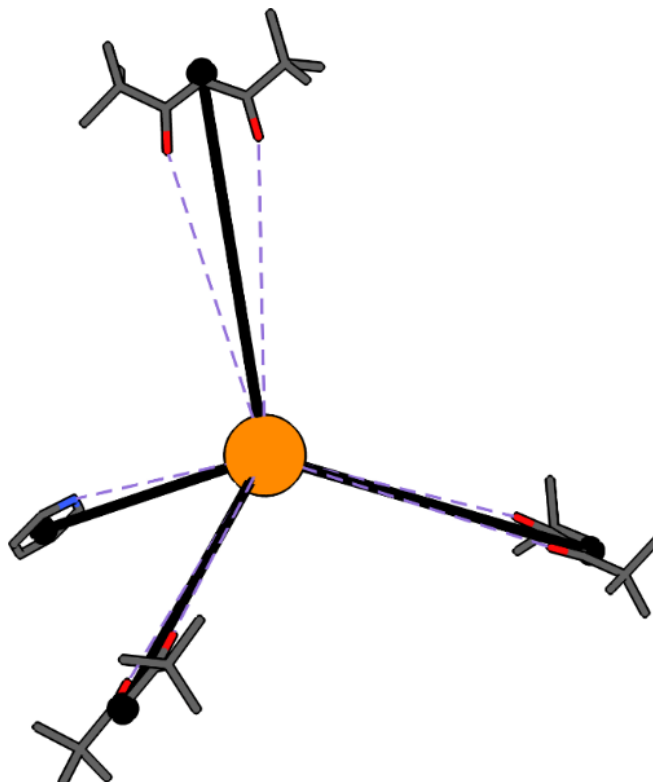
No algoritmo Complex Build, a solução utilizada envolve a projeção da rede de Fibonacci na superfície de uma esfera. Uma rede de Fibonacci de N pontos num disco quadrado unitário é definida matematicamente pela equação abaixo:

$$t_n = (x_n, y_n) = \left[\left(\frac{n}{\phi} \right) \% 1, \frac{n}{N} \right] \forall 0 \leq n \leq N, \text{ (Equação 33)}$$

em que o termo $(.) \% 1$ é a parte fracional do argumento e ϕ é chamado de Proporção Áurea.

¹⁵ Ver seção 4.6.2.

Figura 37 — Espalhamento dos pontos de inicialização em torno da superfície da esfera de coordenação e alocação dos baricentros dos ligantes nestes pontos



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

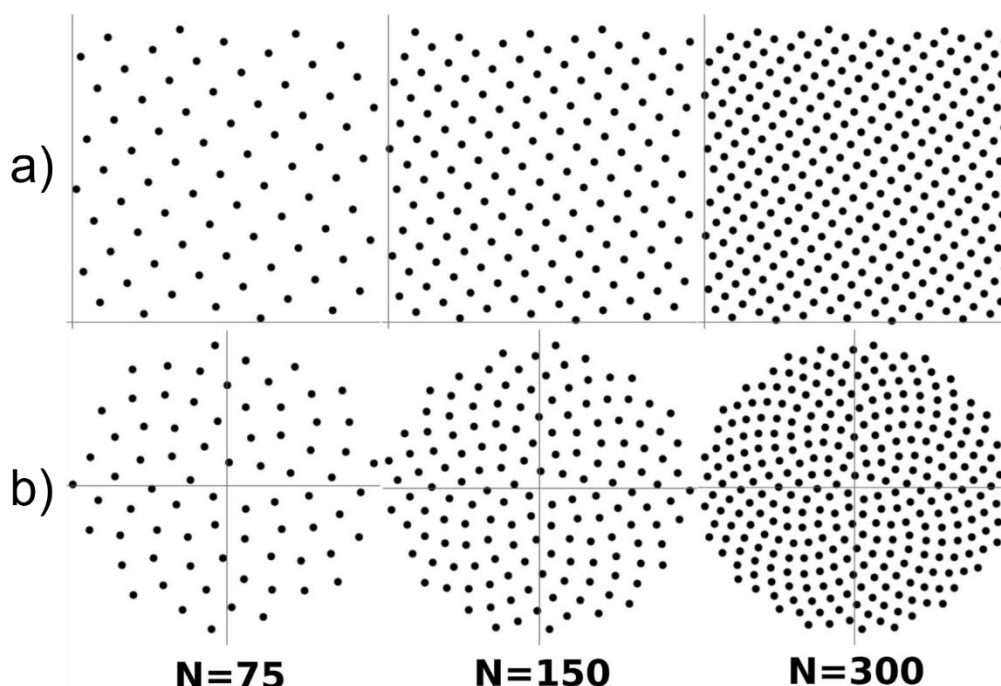
Esses pontos podem ser projetados num círculo unitário, fornecendo uma distribuição razoável de pontos igualmente espaçados. Essa transformação pode ser feita preservando-se a área do disco através da seguinte relação:

$$(x, y) \rightarrow (\theta, r) : (2\pi x, \sqrt{y}), \text{ (Equação 34)}$$

em que θ e r são as coordenadas polares e x e y são as coordenadas cartesianas.

A Figura 38 compara os padrões produzidos no disco unitário quadrado a) em coordenadas cartesianas com os produzidos em coordenadas polares b) para diferentes números de pontos.

Figura 38 — Comparativo entre os padrões dos pontos de Fibonacci produzidos pelo disco quadrado unitário a) para $N = 75, 150$ e 300 pontos, respectivamente, e para a mesma quantidade de pontos num círculo unitário b) em coordenadas polares



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c, p. 16)

Note que à medida que o número de pontos do círculo unitário aumenta o padrão produzido pelos pontos de Fibonacci aproxima-se ao de uma espiral. Esse padrão é o mesmo, por exemplo, que se encontra na propagação das sementes de girassol no topo de suas flores, conforme mostrado na Figura 39.

Essa é uma estratégia de sobrevivência dos girassóis. Utilizando as espirais de Fibonacci para posicionar suas sementes no topo de sua flor, o processo evolutivo da planta a levou a alcançar a melhor disposição espacial possível.

Assim como uma projeção na superfície de um círculo unitário, os pontos de Fibonacci também podem ser projetados na superfície de uma esfera unitária, e então para um espaço cartesiano tridimensional, a partir das relações a seguir:

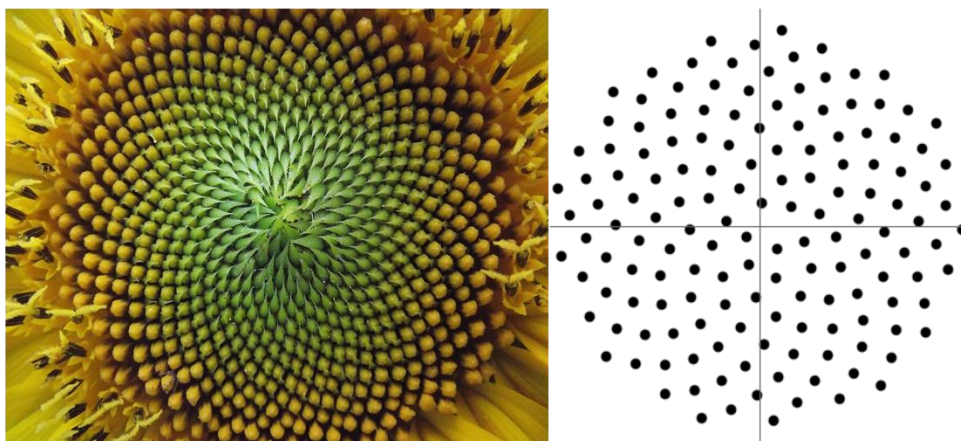
$$(x, y) \rightarrow (\theta, r) : (2\pi x, \arccos(1 - 2y)) \text{ (Equação 35)}$$

$$(\theta, r) \rightarrow (x, y, z) : (\cos\varnothing \sin\theta, \sin\varnothing \sin\theta, \cos\theta), \text{ (Equação 36)}$$

em que $\theta \in [0, \pi]$, no contexto de coordenadas esféricas, é o ângulo de inclinação, enquanto $\varnothing \in [0, 2\pi]$ é o ângulo azimutal. Isso também dá origem a uma rede de

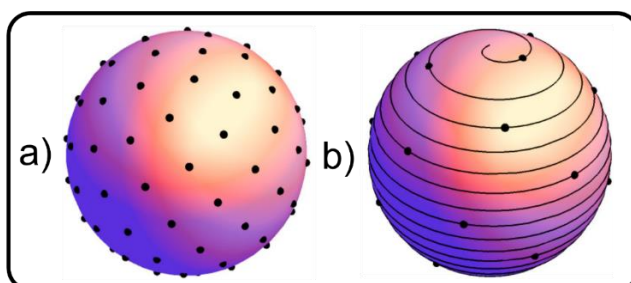
pontos espalhados (Figura 40a). Essa malha pode ser produzida pelas espirais de Fibonacci (Figura 40b), conforme mostrado na Figura 40.

Figura 39 — Semelhanças entre o padrão de propagação das sementes de girassol no topo de suas flores e o padrão de espiral de Fibonacci da projeção dos seus pontos no círculo unitário



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

Figura 40 — Rede de Fibonacci projetada na superfície de uma esfera (a) e uma das espirais de Fibonacci que a gerou (b)



Fonte: Adaptado Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021d, p. 17)

No algoritmo Complex Build, a rede de Fibonacci é construída para conter $N = 30$ pontos. Após sua projeção na esfera unitária, sua lista de pontos é ordenada de tal forma que o item seguinte é aquele que maximiza a distância ao item predecessor, conforme mostrado no pseudocódigo 5.

Pseudocódigo 5 — Algoritmo para ordenação de uma lista de pontos $\mathcal{E}$ tal que o item seguinte da lista é aquele que maximiza a distância do seu predecessor

```

 $\mathcal{E}^* \leftarrow \{\}$ 
enquanto 1 = 1 faça
  laço  $p \in \mathcal{E}$  faça
     $q^* \leftarrow \emptyset$ 
     $d_{max} \leftarrow 0$ 
     $d \leftarrow 0$ 
    laço  $q \in \mathcal{E}^*$  faça
       $r \leftarrow |p - q|$ 
       $d \leftarrow d + r$ 
    fim laço
    se  $d > d_{max}$  então
       $p^* \leftarrow p$ 
    fim se
  fim laço
   $\mathcal{E}^* \leftarrow \mathcal{E} \cup \{p^*\}$ 
  se  $|\mathcal{E}^*| = |\mathcal{E}|$  então
    interrompe enquanto
  fim se
fim enquanto
retorna  $\mathcal{E}^*$ 

```

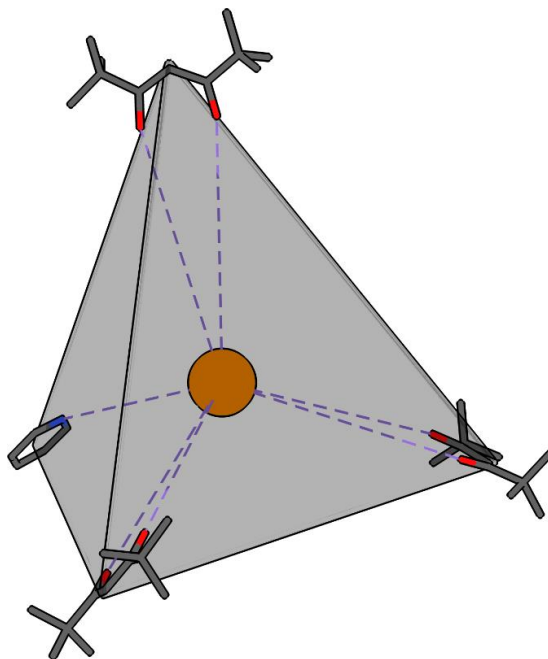
Fonte: Adaptado Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021d, p. 16)

Uma vez obtida essa lista ordenada, os primeiros $|\mathcal{L}|$ pontos são escolhidos como as posições iniciais do baricentro do ligante. Dessa forma, é garantido pelo algoritmo o espalhamento dos ligantes, o máximo possível, pelo conjunto de pontos da rede.

Através desse método, pode-se conseguir soluções canônicas conhecidas. Como se sabe, para alguns vértices, a solução do problema de espalhamento de pontos na superfície de uma esfera são os sólidos platônicos. Por exemplo, o complexo [Eu(py)(thd)₃] utilizado como exemplo na Figura 37, que tem quatro ligantes, produz um padrão próximo a um tetraedro, conforme ilustrado na Figura 41.

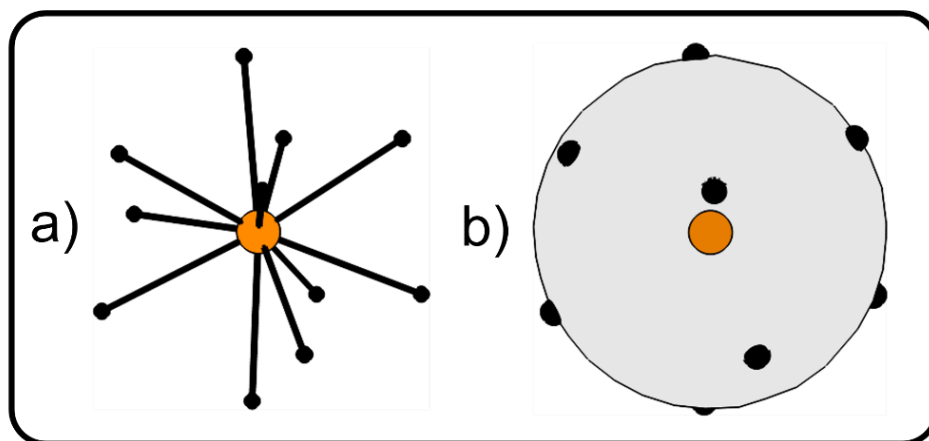
O método, porém, também funciona para os casos nos quais soluções canônicas não existem, como num caso hipotético de um complexo com 11 ligantes (Figura 42a), para o qual não existe um sólido platônico. Conforme mostrado na Figura 42, mesmo em situações como essa, um bom espalhamento dos pontos ao longo da esfera (Figura 42b), e consequentemente dos ligantes, pode ser encontrado por esse método.

Figura 41 — Padrão próximo a um tetraedro produzido pelos pontos da rede de Fibonacci no espalhamento dos ligantes do complexo $[\text{Eu}(\text{py})(\text{thd})_3]$



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

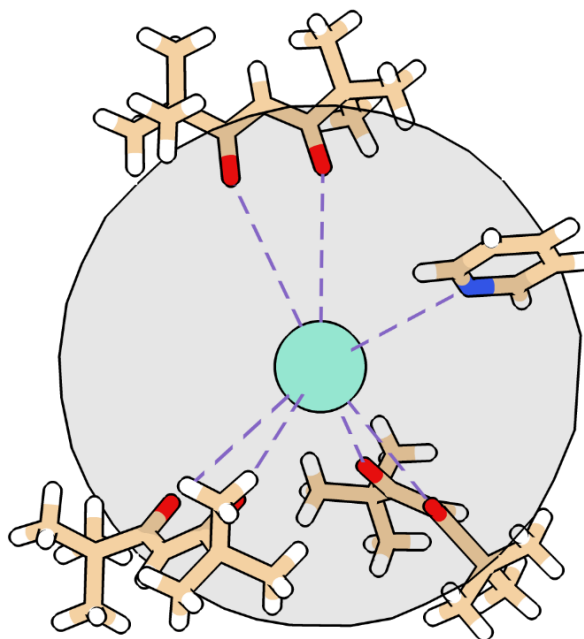
Figura 42 — Exemplo de um complexo hipotético contendo onze ligantes (a) e solução do padrão de espalhamento de onze pontos na superfície de uma esfera utilizando a rede de Fibonacci (b)



Fonte: Adaptado Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

Inicialmente, os ligantes são posicionados irrealisticamente distantes um dos outros, conforme mostrado na Figura 43 para o complexo $[\text{Eu}(\text{py})(\text{thd})_3]$, para evitar que a esfera de coordenação se torne desordenada com o que poderia ser um empilhamento dos ligantes uns sobre os outros durante a fase de inicialização.

Figura 43 — Posicionamento dos ligantes do complexo $[\text{Eu}(\text{py})(\text{thd})_3]$ na inicialização de geometria. Note que os ligantes estão de forma não natural distantes um dos outros



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

Uma vez alocados na esfera de coordenação, os ligantes são rotacionados para que estejam orientados com o lado contendo seus átomos diretamente coordenados virados para o centro metálico.

Inicializada a geometria, a otimização do *Crowding* em relação aos graus de liberdade acessíveis aos ligantes toma lugar.

4.11 Quiralidade de coordenação

A quiralidade de um objeto é uma característica que não depende exclusivamente de sua composição química, mas também de sua simetria no que se refere à reflexão de sua estrutura, independentemente de quaisquer outros aspectos internos de sua geometria.

Uma vez que se tem a geometria final de uma estrutura de complexo metálico, por uma otimização com ou sem poliedro de coordenação definido, a quiralidade de coordenação da estrutura pode ser reconhecida pelo algoritmo Complex Build.

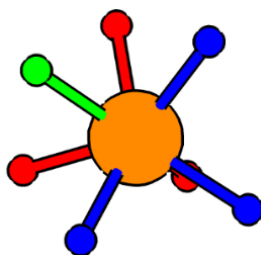
Para complexos com uma forma Q fixa, a informação sobre a quiralidade de um estereoisômero é conhecida *a priori* pelo seu *stereoisomer ID*, a partir dos *templates* disponibilizados por Silva, F. T.; Lins e Simas (2018) em seu banco de dados, os quais

o algoritmo Complex Build utiliza. Todavia, para complexos sem uma forma Q pré-definida, a quiralidade de coordenação pode ser determinada, mesmo que não se saiba qual o poliedro de coordenação e o vetor de permutação da estrutura obtida, a partir de um algoritmo separado.

A metodologia utilizada para a determinação da quiralidade do complexo não considera toda a estrutura da molécula, mas leva em conta apenas o seu centro de coordenação, isso é, somente os átomos coordenados ao íon metálico, conforme ilustrado na Figura 44. Isso porque, não importa quão complicada seja a estrutura um complexo, sua quiralidade de coordenação é uma característica referente apenas ao poliedro de coordenação e não uma propriedade da molécula inteira, embora, havendo quiralidade de coordenação, necessariamente a molécula inteira é quiral.

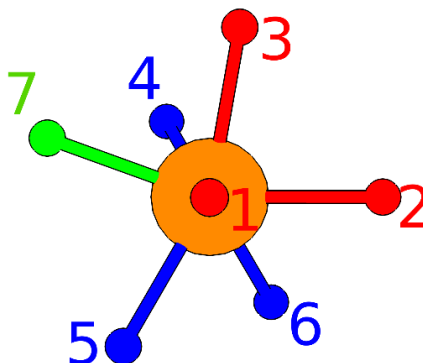
Inicialmente, é realizado um mapeamento da similaridade química dos átomos de coordenação, o que permite estabelecer um índice de ordem de precedências semelhante àqueles utilizados nas regras de Cahn-Ingold-Prelog para a nomenclatura de estereoisômeros do carbono tetraédrico. Dessa maneira, cada átomo do poliedro de coordenação receberá um índice que representa o conjunto de seu ambiente químico, como mostrado na Figura 45.

Figura 44 — Exemplo de centro de coordenação de um complexo que o algoritmo Complex Build utiliza para verificar se é quiral, ou seja, se há quiralidade de coordenação



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

Figura 45 — Índice de ordem de prioridades dos átomos do centro de coordenação do complexo da Figura 44



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

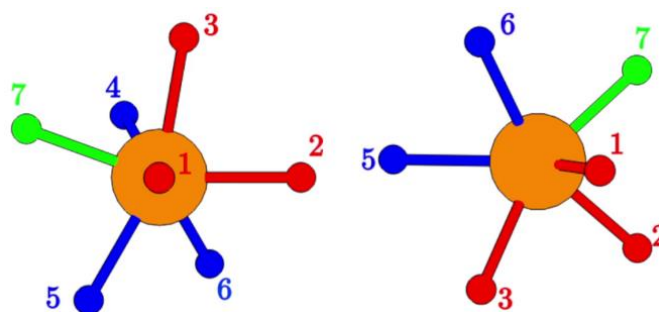
Estabelecer esses índices é extremamente importante na determinação da quiralidade da estrutura, uma vez que muitos átomos podem ser equivalentes uns aos outros. Por exemplo, considere o caso da molécula de metano, em que cada átomo de hidrogênio é equivalente entre si. Se se tentasse sobrepor sua estrutura com sua imagem especular, qualquer átomo de hidrogênio de uma estrutura poderia ser posicionado no topo do hidrogênio de outra para que essa fosse considerada superponível e equivalente. Se por outro lado não se levasse em conta essa similaridade entre os átomos de hidrogênio na molécula de metano e, expandido, entre os vários átomos ou ligantes conectados a um centro metálico num complexo, então cada átomo só seria considerado equivalente a si mesmo, e a molécula de metano seria erroneamente reconhecida pelo algoritmo como quiral.

Uma vez estabelecido o índice de precedências dos átomos do centro de coordenação, normaliza-se as distâncias dos dentes e realiza-se o procedimento de testagem da quiralidade de coordenação. O método mais exaustivo para verificação de um centro estereogênico seria aquele que tentaria superpor as estruturas espelhadas e não-espelhadas de acordo com cada correspondência bijetora. Escolhendo-se uma bijeção entre os átomos da estrutura não-espelhada com os daquela refletida, os dois conjuntos seriam superpostos utilizando o algoritmo de Kearsley (1989). Poder-se-ia comparar cada uma das estruturas resultantes medindo-se a dissimilaridade geométrica entre elas, como através do desvio médio quadrático (RMSD), estipulando-se um limite para decidir quando essas seriam idênticas. Evidentemente, o valor de similaridade entre duas estruturas idênticas seria em geral muito distinto do valor encontrado para duas estruturas não-superponíveis.

O problema de tal metodologia estaria que, à medida em que o número de coordenação aumenta junto com o número de átomos quimicamente equivalente no centro de coordenação, o número de combinações escalonaria muito rápido, tornando essa abordagem computacionalmente impraticável.

No algoritmo Complex Build optou-se por utilizar o algoritmo desenvolvido por Marques *et al.* (2010), no qual em cada iteração a estrutura espelhada é rotacionada numa orientação aleatória, como apresentado na Figura 46 e, dessa orientação, estabelece-se uma associação bijetora entre os átomos da estrutura espelhada e os da estrutura não-espelhada.

Figura 46 — Rotação da estrutura espelhada do complexo da Figura 44 numa orientação aleatória pelo algoritmo de Marques *et al.* (2010)



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

Como é possível existir diferentes combinações desses átomos, a construção dessa associação é feita a partir de uma matriz que determina quão custoso será conectar os átomos da estrutura não-espelhada com os átomos da estrutura espelhada. O custo de unir átomos de igual precedência é igual à distância que os separa, de tal forma que o algoritmo buscará associar átomos que estejam preferencialmente próximos. Já o custo de se associar átomos de precedência diferentes será da ordem de 10^{10} maior que a distância que os separa, de forma a garantir que eles nunca sejam unidos, não importa quão próximos estejam.

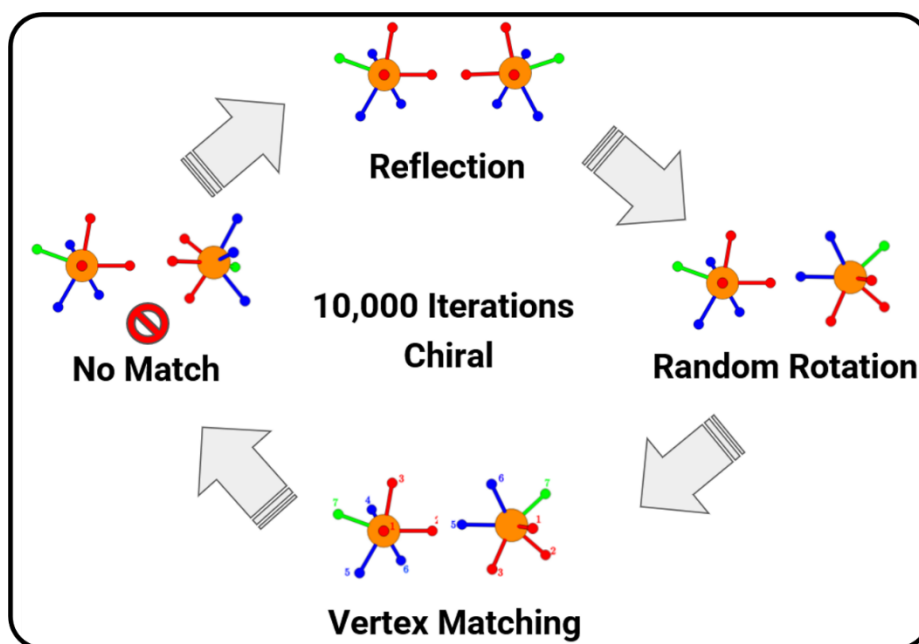
Uma vez que matriz de custo é construída, a associação bijetora entre as estruturas não-espelhada e espelhada é realizada a partir do Método Húngaro (*sum linear assignment*) (CROUSE, 2016), e o algoritmo de Kearsley (1989) utilizado para verificar se as estruturas são ou não superponíveis.

O algoritmo funciona em ciclos, repetindo esse mesmo procedimento de produzir orientações aleatórias da estrutura espelhada, computar associações

bijetoras entre os átomos de cada estrutura e testagem da superposição a cada iteração. Muitas das associações produzirão superposições ruins, mesmo para complexos que são aquirais, devido à natureza estocástica do algoritmo.

Se após um número máximo iterações não for possível superpor as estruturas espelhadas com as não-espelhadas, o complexo é considerado quiral, conforme mostrado no esquema da Figura 47. Quando, pelo contrário, o algoritmo consegue superpor perfeitamente as duas estruturas em determinada iteração, o ciclo se encerra e o centro de coordenação é classificado como aquiral, como ilustrado no infográfico da Figura 48. Essa superposição ocorrerá quando o RMSD entre a geometria original e sua imagem especular for menor que um certo limite, definido no algoritmo de Marques *et al.* (2010) como 0,14.

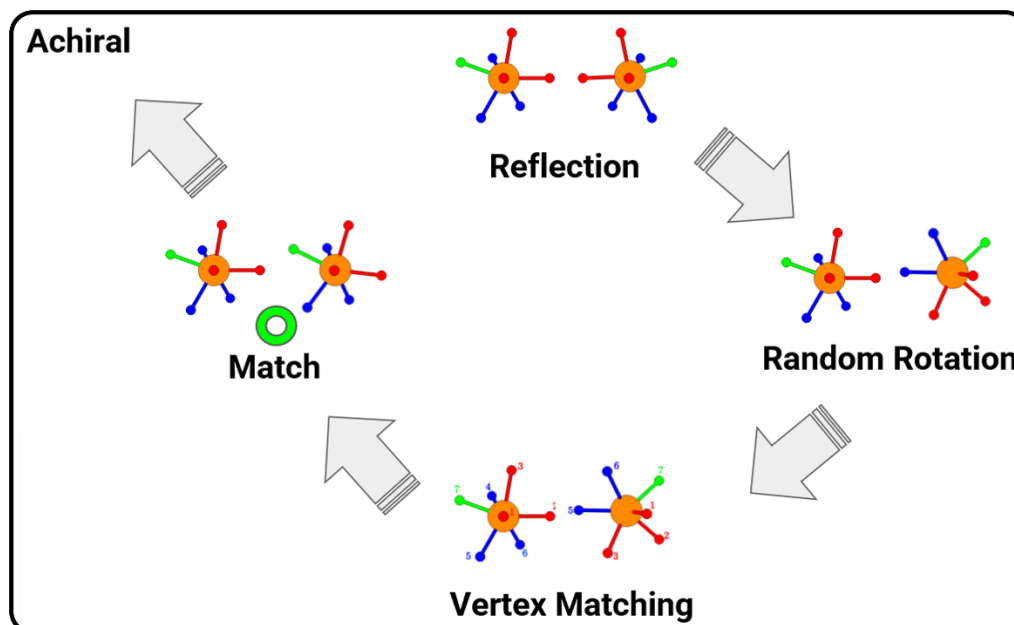
Figura 47 — Esquemática do ciclo de iterações do algoritmo de Marques *et al.* (2010) para determinação de um complexo como quiral



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

Devido à forma como algoritmo é construído, isso é, estocasticamente, só se pode ter certeza se um complexo é quiral assintoticamente, ou seja, se se completar o número máximo de interações. Baseado em resultados de Marques *et al.* (2010), como também em verificações experimentais no algoritmo Complex Build, determinou-se um número máximo de 10.000 iterações.

Figura 48 — Esquemática do ciclo de iterações do algoritmo de Marques *et al.* (2010) e interrupção deste para determinação de um complexo como aquiral



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021c)

4.12 O software

Explicitados os meandros do algoritmo Complex Build, pode-se falar agora da implementação de sua metodologia no Complex Build Software, um programa totalmente brasileiro desenvolvido em linguagem de programação Python.

A codificação do Complex Build Software foi seccionada em duas partes: uma sessão *front-end* de interface gráfica, no qual há a interação do *software* com o usuário para que este forneça parâmetros de entrada para o programa para que este possa construir um complexo de íon lantanídeo e uma sessão *back-end*, na qual há o gerenciamento do controle estereoquímico das estruturas e o cálculo de suas geometrias. Esses dois núcleos foram idealizados de tal forma que há um fluxo de informações entre eles durante o funcionamento do *software*.

A interface gráfica do Complex Build Software foi concebida para conter em primeiro plano somente elementos como botões, *dropdown lists*, painéis, visualizadores, gráficos e menus, sem que seja obrigatório ao usuário preencher campos de *input* por digitação manual, o que poderia fazer com que valores de entradas incorretos ou confusos de interpretar pelo programa fossem fornecidos.

Desta maneira, a dinâmica do *software* seria semelhante à de jogos *point-and-click*, onde o usuário apenas clica sobre ícones, sem que seja necessário digitar comandos de entrada. Essa escolha, se por um lado limitaria a liberdade do usuário, tenderia a evitar problemas quanto a dificuldades de entendimento do programa.

Para auxiliar os passos que deveriam ser seguidos, delimitou-se também que o programa seria munido de frases indicativas quanto aos passos que deveriam ser seguidos pelo usuário, assim como efeitos de *flash* sobre ícones, mostrando-lhe onde clicar para prosseguir na construção do complexo metálico.

Em segundo plano, isso é, à parte da interface gráfica, o programa calcularia as estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo, identificando particularidades de seus ligantes, seus graus de liberdades acessíveis, como também reconhecendo a presença ou não de quiralidade de coordenação na estrutura final.

Baseado no fluxograma da Figura 22, estabeleceu-se esse conjunto de diretrizes sequenciais que o Complex Build Software deveria ter para produzir as estruturas de partida de um complexo de íon lantanídeo com total controle estereoquímico. Em suma, os procedimentos são:

1. Receber um elemento metálico Me como centro atômico do complexo de coordenação;
2. Receber um conjunto de ligantes $\mathcal{L}$ que se coordenarão a esse metal, obtendo assim uma fórmula química do complexo;
 - a. Analisar os ligantes selecionados para determinar quais são os seus graus de liberdade, torsões livres, como também a presença de ciclos aromáticos.
3. Receber um protocolo de otimização da(s) estrutura(s) do complexo, o qual pode ou não depender da escolha adicional de um poliedro de coordenação:
 - a. Otimização com forma $\mathcal{Q}$ de poliedro de coordenação:
 - i. Escolha da forma $\mathcal{Q}$;
 - ii. Especificação de um dos grupos pontuais da estrutura;
 - iii. Seleção de um vetor de permutação que corresponda a um dos estereoisômeros de coordenação cuja estrutura contém o grupo pontual escolhido anteriormente.
 - iv. Inicializar a geometria do complexo atendo-se ao poliedro de coordenação e vetor de permutação fornecidos.

- b. Otimização sem poliedro de coordenação:
 - i. Inicializar a geometria do complexo sem se ater a nenhum poliedro de coordenação ou vetor de permutação;
- 4. Coordenar os ligantes em torno do metal de acordo com os valores de distância de ligação metal-átomo doador tabelados (Tabelas 18 e 19);
- 5. Minimização da função de potencial *Crowding*;
- 6. Obtenção de uma estrutura pré-otimizada do estereoisômero de coordenação;
- 7. Identificação da existência de quiralidade de coordenação no estereoisômero de coordenação;
- 8. Construção da molécula num visualizador de estruturas;
- 9. Produção do(s) arquivo(s) de Química Computacional numa das extensões disponíveis:
 - a. apenas do estereoisômero de coordenação calculado;
 - b. de todos os estereoisômeros de coordenação do complexo para certo(s) grupo(s) pontual(is);

A implementação do algoritmo Complex Build no Complex Build Software foi feita em mais de 20 mil linhas em linguagem de programação Python, particionados em diferentes códigos, cada um deles contendo classes e funções, isso é, sub-rotinas específicas de código implementadas para executar determinado comando quando chamadas. A divisão do algoritmo em diferentes códigos, e este em classes, permitiu um melhor controle sobre o fluxo de informações, como também o estabelecimento de uma hierarquia sobre eles.

Além desses recursos, a codificação do Complex Build Software também se valeu da utilização de módulos dessa linguagem de programação direcionados para álgebra linear, manipulação de matrizes e vetores (NumPy), computação científica e numérica (SciPy), plotagem gráfica e de imagem (Matplotlib), interface gráfica (tkinter), análise de estruturas de dados (pandas), manipulação do sistema operacional (os), entre muitos outros.

Tendo em vista que muitos desses módulos contêm diferentes versões que nem sempre apresentam compatibilidade entre si, foi de grande utilidade nesse processo de pareamento das bibliotecas o pacote de distribuição do Anaconda, uma plataforma aberta voltada para o desenvolvimento da programação científica em

linguagens Python e R, e que já contém em sua instalação um conjunto de importantes módulos compatíveis entre si. Dentro dessa plataforma, utilizou-se o Ambiente de Desenvolvimento Integrado (IDE) do Spyder para edição do código-fonte do Complex Build Software.

4.13 Banco de dados

Para o funcionamento do Complex Build Software, delimitou-se a necessidade de quatro bancos de dados.

4.13.1 *StereofindDatabase*

Esse banco de dados constitui-se num conjunto de arquivos .csv zipados organizados por pastas de forma hierárquica pelo número de coordenação de complexo, símbolos de forma de poliedro de coordenação e fórmula geral, respectivamente. Dentro de cada arquivo estão tabelados os *stereoisomer IDs* de todos os estereoisômeros de coordenação possíveis para um complexo com ligantes mono e bidentados daquela fórmula geral e poliedro de coordenação especificada, de acordo com os *templates* de Silva, F. T.; Lins e Simas (2018), de números de coordenação 1 até 10.¹⁶

4.13.2 *LigandsDB*

Esse outro banco de dados foi idealizado para conter arquivos em formato .mol2 de ligantes que podem ser lidos pelo Complex Build Software. Em cada arquivo estão especificadas as coordenadas geométricas dos átomos de um ligante, assim como informações de sua topologia, isso é, quais átomos estão conectados a quem, fornecidas em pares.

¹⁶ Embora o trabalho publicado pelos autores de 2018 considere o estudo da estereoisomeria e quiralidade de coordenação até número de coordenação 9, na versão publicada do Complex Build Software obteve-se para um conjunto de geometrias de coordenação 10, utilizando os mesmos métodos de combinatória poliedral matemática, o conjunto completo de estereoisômeros de coordenação possíveis e *stereoisomer ID* para complexos com ligantes monodentados e bidentados simétricos e assimétricos.

Além desses arquivos, o LigandsDB também contém arquivos .csv nos quais esses ligantes estão tabelados sistematicamente de acordo com as informações: nome (preferencialmente IUPAC) do ligante, código SMILES, simetria de denticção, índice dos átomos de coordenação, composição elementar, abreviação comum, vértices dos eixos de rotação interna, índice dos átomos a serem rotacionados e carga.

4.13.3 *TeethBonds*

Esse banco de dados foi idealizado para conter as distâncias padrão entre os átomos de coordenação e o centro metálico lantanídeo para os estados de oxidação +2 e +3, mostradas na Tabela 3 e 4, e que o Algoritmo Complex Build utiliza para o cálculo da distorção de coordenação W . Dada a simplicidade desse banco, esse foi concebido como um código em formato .py, contendo dois dicionários - tipos de estrutura de dados do tipo coleção (HILL, 2015, p. 110-111) - um para cada estado de oxidação, em que a primeira chave é o íon lantanídeo. Essa chave retorna como valor um outro dicionário em que cada chave é o átomo de coordenação que se coordena a esse metal. O valor retornado por essa segunda chave é o comprimento tabelado da distância de ligação.

4.13.4 *OrcaLnLib*

Este último banco de dados é próprio para produção de arquivos de química computacional para os *softwares* ORCA e Gamess. Em suma, esse banco contém informações de pseudopotenciais de caroço dos metais lantanídeos, chamados *Effective Core Potentials* (ECP). Sem esses pseudopotenciais, tais programas de química quântica teriam que modelar todos os elétrons f e o que estivesse entre eles e os orbitais de valência. Portanto, os ECPs reduzem o tempo de cálculo. Tais informações são necessárias para cálculos DFT e *ab initio*.

5 RESULTADOS ADICIONAIS E DISCUSSÃO

Uma vez delimitadas as diretrizes do algoritmo Complex Build e dos componentes necessários para sua implementação no Complex Build Software, foi possível realizar sua codificação valendo-se de todos os recursos disponíveis. Cabe ressaltar mais uma vez que o propósito do programa é produzir arquivos de entrada de geometrias de complexos de íons lantanídeos considerando suas estereoisomerias e quiralidade de coordenação para cálculos posteriores por modelos mais sofisticados, e não emular estruturas experimentais.

Conforme já comentado anteriormente, a função de potencial *Crowding* não considera interações atrativas entre os ligantes, mas simplesmente tenta espalhá-los tanto quanto seja quimicamente possível. É claro que isso causará discordâncias entre uma estrutura cristalográfica e uma produzida pelo algoritmo Complex Build, mesmo se ambas corresponderem a um mesmo estereoisômero. Da mesma forma, também é esperado que a estrutura cristalográfica possa ser distinta de uma geometria pré-otimizada e novamente otimizada por um modelo mecânico quântico, pois esse considera apenas o complexo isolado, enquanto a estrutura cristalográfica normalmente está numa rede sólida.

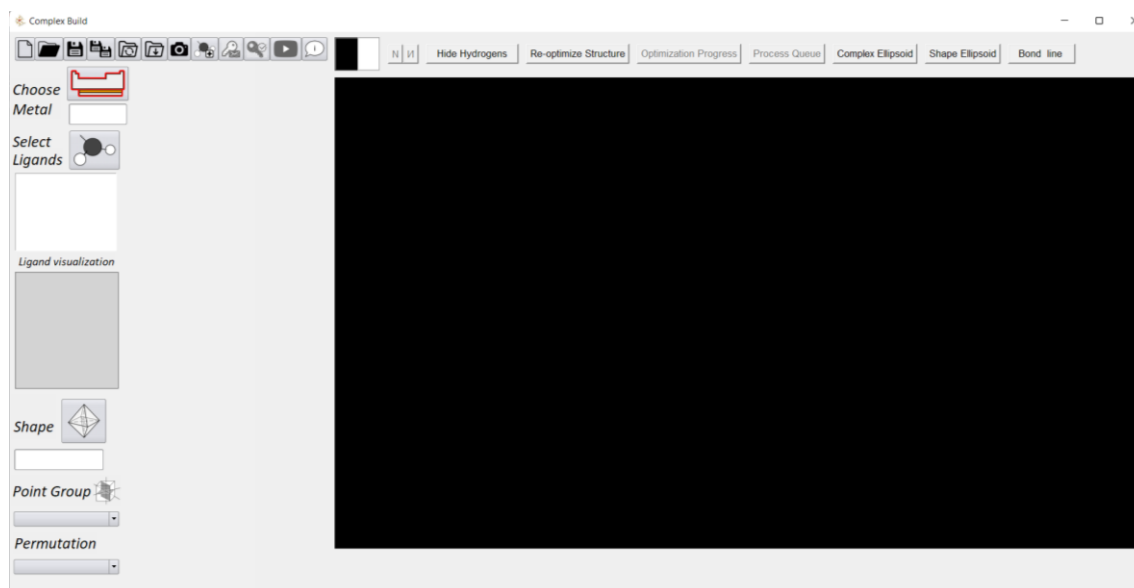
5.1 Interface gráfica

Tomada a diretriz de particionar tanto o algoritmo Complex Build quanto o código do Complex Build Software em sub-rotinas para o processo de construção direcionada de um complexo de íon lantanídeo com total controle estereoquímico, a interface gráfica do programa também é dividida, contendo seções, ou *widgets*, cada uma com diferentes funcionalidades específicas. A Figura 49 mostra a interface da seção principal Menu do *software* assim que o programa abre para o usuário.

Ao centro da figura é mostrado o visualizador de estruturas do Complex Build Software, enquanto numa coluna à esquerda estão: 1) um campo onde será informado o símbolo do centro metálico Me escolhido junto com um botão; 2) um quadro onde estarão a lista dos ligantes selecionados $\mathcal{L}$ (com a estrutura de um deles mostradas num visualizador abaixo), junto com outro botão; 3) um campo onde estará mostrado o símbolo da forma $\mathcal{Q}$ do poliedro de coordenação escolhido, junto com mais um botão; 4) uma *dropdown list* com um dos grupos pontuais possíveis para a forma $\mathcal{Q}$

selecionada; 5) e outra *dropdown list* para a seleção de um vetor de permutação que representa um estereoisômero cuja estrutura contém o grupo pontual escolhido na *dropdown list* acima.

Figura 49 — Menu do Complex Build Software logo após o programa ser aberto por usuário



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

No canto superior esquerdo, há um conjunto de botões com diferentes funcionalidades, que são, respectivamente: 1) o *reset* da interface gráfica; 2) o carregamento de um arquivo de química computacional nos formatos .mol2 ou .mop no visualizador de estruturas do programa; 3) a criação de um único arquivo de química computacional num dos formatos disponíveis pelo *software* da geometria de partida de um dos estereoisômeros de um complexo construído; 4) a criação dos arquivos de química computacional num dos formatos disponíveis no *software* numa pasta .zip de todas as geometrias de partida dos estereoisômeros de um complexo; 5) o carregamento de uma sessão de utilização do programa; 6) o salvamento de uma sessão de utilização do programa; 7) o salvamento de uma foto de um complexo construído no visualizador, na orientação mostrada na tela, em resolução de 300 dpi, num dos formatos disponíveis pelo programa (.pdf, .jpg, .png e .tif); 8) a adição de um novo ligante ao banco de dados de ligantes do programa; 9) a solicitação de uma licença de um ano gratuita para utilização do *software*; 10) a validação da licença de um ano gratuita, caso o usuário já tenha uma em mãos; 11) um botão com um *hyperlink* para o canal do YouTube do Complex Build no qual o usuário pode assistir

vídeos tutoriais do *software* ou sobre o algoritmo Complex Build; 12) e um botão *About* com informações sobre os desenvolvedores, versão atual, entre outros.

Acima do visualizador ainda há um conjunto de botões adicionais: 1) dois botões para a troca da cor do fundo do visualizador de preto para branco e vice-versa (alterando-se a cor do fundo, altera-se também a cor das ligações para a coloração complementar); 2) dois botões para o espelhamento da molécula mostrada no visualizador, para se obter assim sua imagem especular quando dois estereoisômeros de coordenação formarem um par de enantiômeros. Esse espelhamento é feito em relação ao plano perpendicular à tela do computador, de forma que sempre se obterá a imagem especular da molécula na perspectiva em que essa estiver no visualizador. Há também: 3) um botão para omitir átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono no visualizador; 4) um botão para reotimizar uma estrutura já otimizada no programa; 5) um botão para verificar o andamento de um gráfico da minimização da função *Crowding* ao longo do tempo; 6) um botão para acompanhar uma fila de processos de criação de arquivos de entrada de estereoisômeros de complexos metálicos; 7) um botão para criar um elipsoide em torno dos átomos de coordenação do complexo; 8) um botão para criar um elipsoide em torno do complexo por inteiro; 9) e um botão para mudar a representação dos átomos do complexo no visualizador: de esferas coloridas para o símbolo destes na Tabela Periódica.

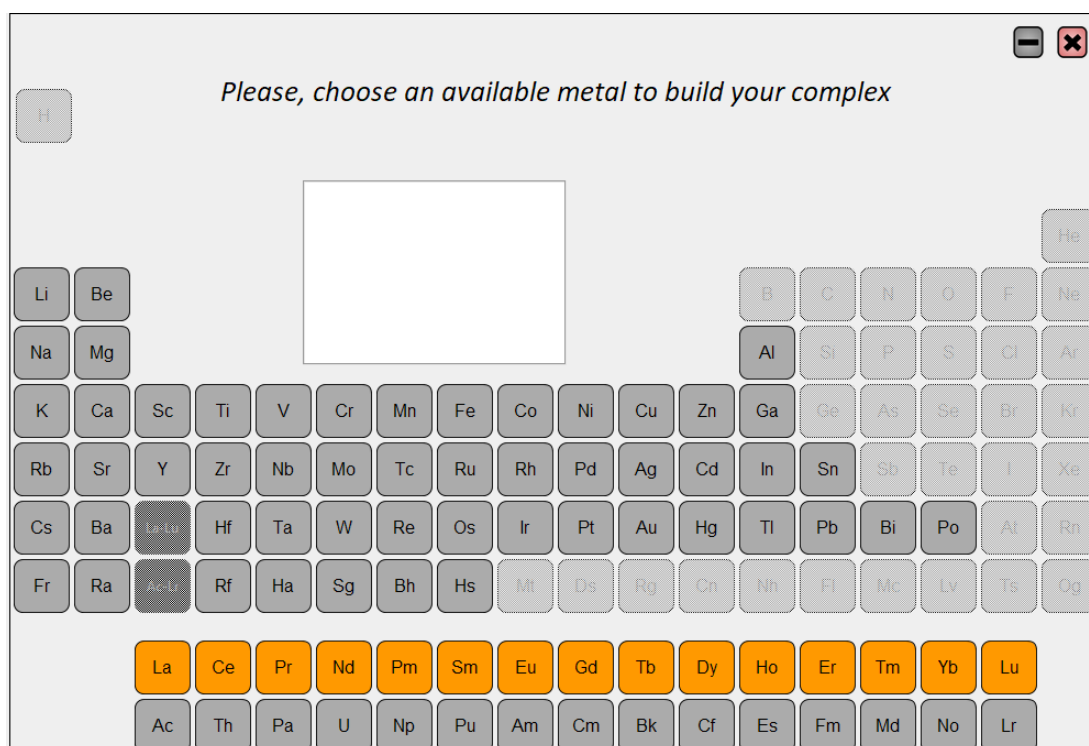
Pode-se perceber que, na Figura 49, o botão acima do campo onde posteriormente estará informado o centro metálico Me está destacado com o entorno avermelhado do seu ícone. Isso significa que esse deve ser o botão no qual o usuário deve proximamente clicar para a construção de seu complexo metálico de interesse. Ao fazê-lo, o usuário será direcionado para a janela Tabela Periódica.

Nas próximas seções, serão mostradas diversas funcionalidades do Complex Build Software, utilizando como exemplo o complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$, de geometria antiprisma quadrado, SAPR-8, sintetizado por Borges *et al.* (2021).

5.1.1 Janela “Tabela Periódica”

Essa *widget* consiste, como seu próprio nome indica, numa representação da Tabela Periódica dos Elementos, de acordo com sua versão mais atualizada (IUPAC, 2018), conforme ilustrado na Figura 50:

Figura 50 — Janela “Tabela Periódica”, logo após ser aberta pelo usuário do Complex Build Software



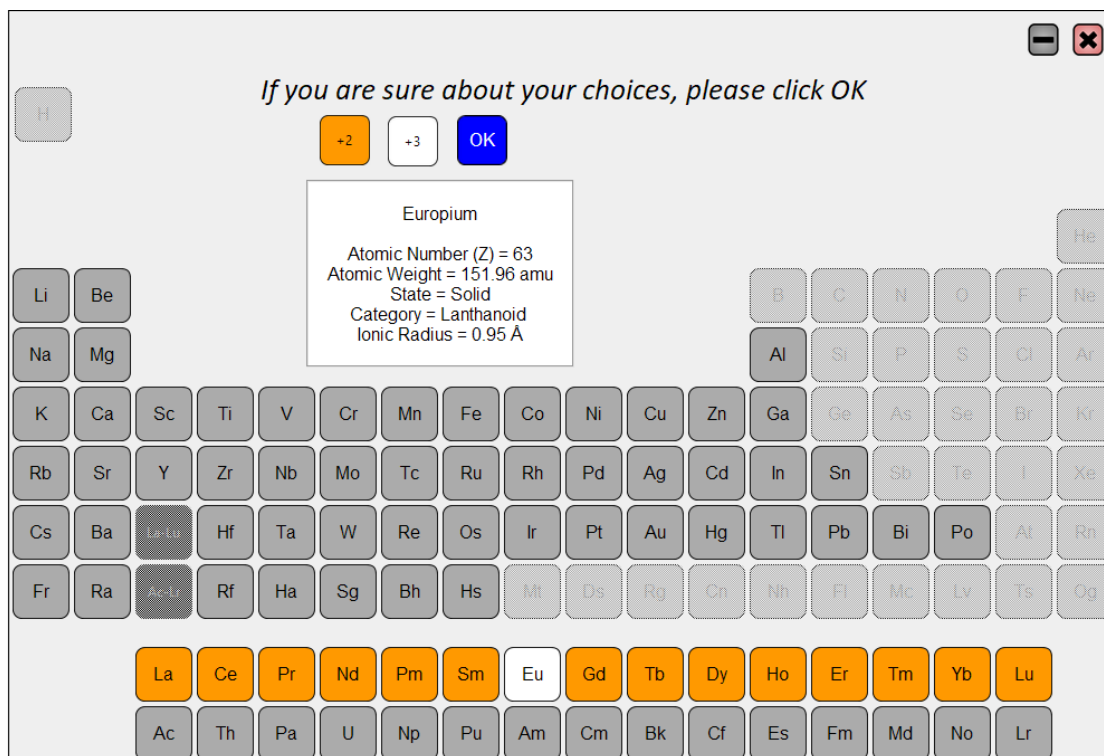
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Note, primeiramente, que no canto superior é indicado por uma frase o que o usuário deve fazer nessa seção do programa: a seleção de um metal que será o centro metálico Me do complexo de interesse. Elementos ametálicos, à direita, bem como o hidrogênio, encontram-se indisponíveis para seleção. Somente os elementos lantanídeos, em cor laranja, são passíveis de serem selecionados nesta versão do Complex Build Software como centros metálicos para a construção de complexos com total controle estereoquímico.

Escolhendo-se qualquer um dos elementos metálicos, mesmo um metal não-lantanídeo, informações concernentes a esse elemento como nome, número atômico Z, peso atômico, estado físico a 25 °C e 1 atm, e raio iônico, serão disponibilizadas

num painel ao centro da janela. Para um elemento disponível para ser um centro metálico no programa, além de sua seleção, o usuário deverá também escolher um de seus estados de oxidação, no caso dos metais lantanídeos, +3 ou +2. A Figura 51 mostra a mesma janela após a seleção do metal európio no estado de oxidação +3.

Figura 51 — Janela “Tabela Periódica” após escolha do metal európio no estado de oxidação +3



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Conforme indicado pela frase na região superior da janela na Figura 51, uma vez definido o centro metálico Me e seu estado de oxidação, pode-se prosseguir clicando no botão azul “Ok”, ao que se fechará a janela.

5.1.2 Janela “Seleção de Ligantes”

Deve-se agora especificar a lista de ligantes $\mathcal{L}$ que se coordenarão a esse centro metálico Me. Para isso, primeiro clica-se no botão ao lado da frase “Selecionar Ligantes”, conforme ilustrado na Figura 49. Com isso, uma nova janela será aberta para seleção dos ligantes. Sua interface gráfica inicial é mostrada na Figura 52:

Figura 52 — Janela “Seleção de Ligantes”, logo após ser aberta pelo usuário do Complex Build Software

Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Essa janela contém diferentes ícones, que vão desde botões, *dropdown lists*, *treeview*s, *labels*, campos de entrada e um visualizador de moléculas.

Inicialmente, o usuário deve informar a denticidade n do ligante que deseja selecionar. Atualmente, o Complex Build Software contém cadastrado em seu banco de dados de ligantes estruturas de um até nove átomos de coordenação, embora tenha suporte para ligantes com até doze dentes. Selecionando-se a denticidade n , o programa retorna na *treeview* “Ligantes” o sub-conjunto de todos os ligantes cadastrados dessa denticidade.

Os ligantes são exibidos nesse painel em quatro colunas, cada uma com um elemento descritor seu: uma abreviação curta, sua fórmula molecular, seu nome e carga. Acima dessa *treeview* há quatro campos de entrada, um para cada coluna desse painel. Através desses campos, pode-se refinar ainda mais o mecanismo de busca de um ligante, impondo mais restrições, como por exemplo uma certa carga, ou que o *software* retorne todos os ligantes que contenham certos átomos em certas quantidades, ambos os condicionais, pois os mecanismos de busca são aditivos, de

forma que se pode pedir que o programa retorne, por exemplo, todos os ligantes bidentados de carga -1 e com dois átomos de oxigênio, conforme mostrado na Figura 53.

O mecanismo de entrada “Fórmula Molecular” é codificado tal que a ordem dos átomos não importa. Isso é, se o usuário colocasse como entrada nesse campo “O2F3”, para o Complex Build Software seria idêntico a caso fosse digitado “F3O2”. O programa pesquisaria todos os ligantes, dentro da denticidade escolhida anteriormente pelo usuário, com três átomos de flúor e dois átomos de oxigênio.

Clicando-se na entrada do ligante no painel Ligantes, sua estrutura é mostrada no visualizador no canto inferior direito. Caso o ligante realmente seja o que o usuário deseja adicionar, esse pode ser adicionado clicando-se no botão “Adicionar” ao lado esquerdo da *Treeview* ao pressionar a tecla *Enter* do teclado. Ao fazer isso, a abreviação do ligante adicionado, bem como sua denticidade, aparecerão no painel “Ligantes Seleccionados”.

À medida que os ligantes são adicionados, o campo “Número de Coordenação” é atualizado com o número de coordenação do complexo, inferido a partir dos tipos de ligantes escolhidos pelo usuário. No Complex Build Software, ligantes podem ser adicionados até que o número de coordenação do complexo seja igual a 12.

A Figura 53 mostra a janela de seleção de ligantes após a escolha dos três ligantes bidentados “fod” e dois ligantes monodentados “2-Pyr” do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$, obtendo-se um número de coordenação 8. A estrutura do ligante “fod” é mostrada no visualizador da janela. Note como os campos de entrada “Fórmula molecular” e “Carga” são utilizados para encontrar o ligante bidentado.

Uma vez que o conjunto de ligantes $\mathcal{L}$ foi definido pelo usuário, esse pode clicar no botão “OK”, conforme mostrado no canto inferior esquerdo na Figura 53. Caso esse queira remover algum ligante da *Treeview* “Ligantes Seleccionados”, basta clicar sobre seu nome no painel e pressionar o botão Remover ligante, localizado logo abaixo.

Figura 53 — Janela “Seleção de Ligantes” após adição de três ligantes bidentados “fod” e dois ligantes monodentados “2-Pyr”

Please, select your choices to add the ligands of your interest

Denticity
 Bidentate Reset Database

Short Identifier: Molecular Formula: Name: Charge:

Add ligands one by one

Short Identifier	Molecular Formula	Name	Charge
fod	C ₁₀ H ₁₀ O ₂ F ₇	6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-	-1
glycylato	C ₂ H ₄ NO ₂	2-aminoacetate	-1
hfac	C ₅ HO ₂ F ₆	1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dione	-1
N(OPPh2)2	C ₂₄ H ₂₀ P ₂ NO ₂	Tetraphenylimidodiphosphinato	-1
nicotinate	C ₆ H ₄ NO ₂	Pyridine-3-carboxylate	-1

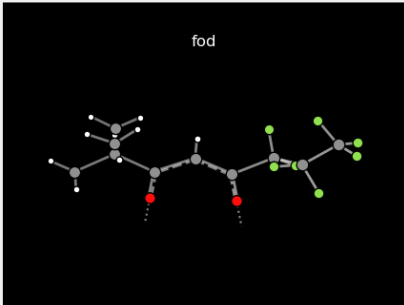
Selected ligands

Short Identifier	Denticity
fod	Bidentate
fod	Bidentate
fod	Bidentate
2-Pyr	Monodentate
2-Pyr	Monodentate

Remove Ligand

Coordination Number OK

fod



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

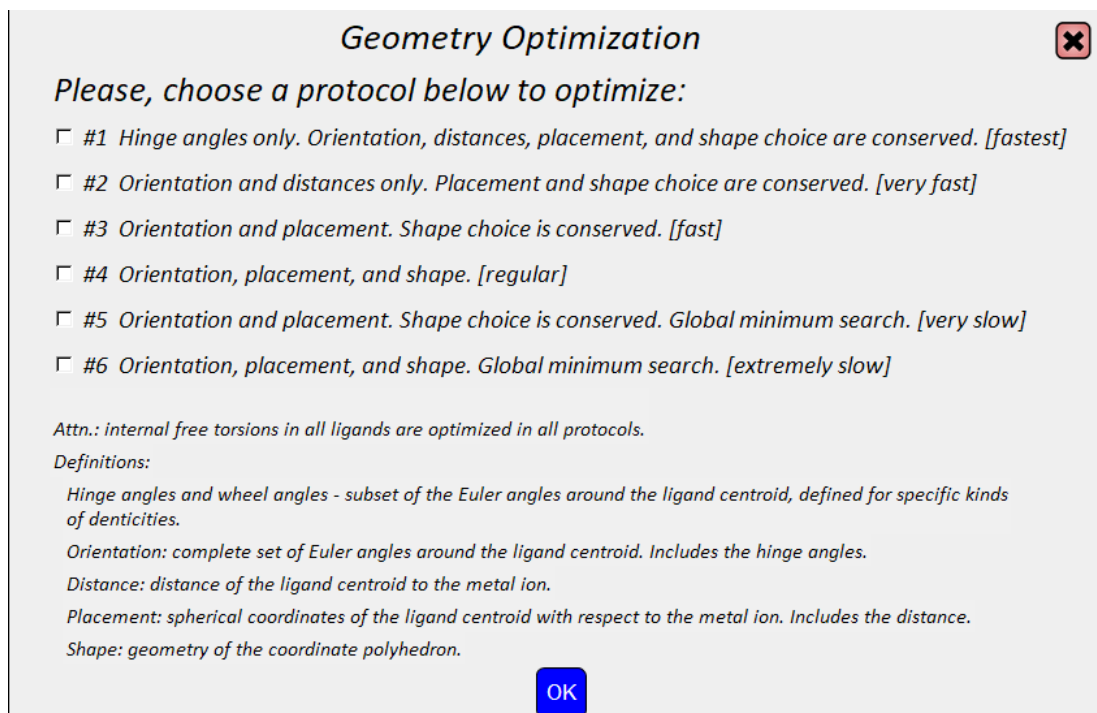
5.1.3 Janela “Otimização de Geometria”

O próximo passo para a construção de um complexo de íon lantanídeo no Complex Build Software é a escolha do método de otimização de sua(s) estrutura(s) na janela Otimização de Geometria, cuja interface é mostrada na Figura 54.

O Complex Build Software contém seis protocolos de otimização de geometria, que variam quanto aos graus de liberdade permitidos aos ligantes, como também quanto à otimização ser do tipo local ou global. As quatro primeiras otimizações são do tipo local, enquanto as duas últimas são otimizações globais calculadas utilizando o algoritmo de Basin-Hopping (WALES; DOYE, 1997).

Dependendo do tipo de otimização, alguns graus de liberdade podem ou não ser considerados. Por exemplo, torsões internas dos ligantes sempre serão consideradas, seja qual for o método da otimização. Entretanto, os ângulos de volante e os ângulos de dobradiça não serão considerados nos métodos de otimização 4 e 6.

Figura 54 — Janela “Otimização de Geometria” para seleção do método de otimização da(s) estrutura(s) do complexo



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

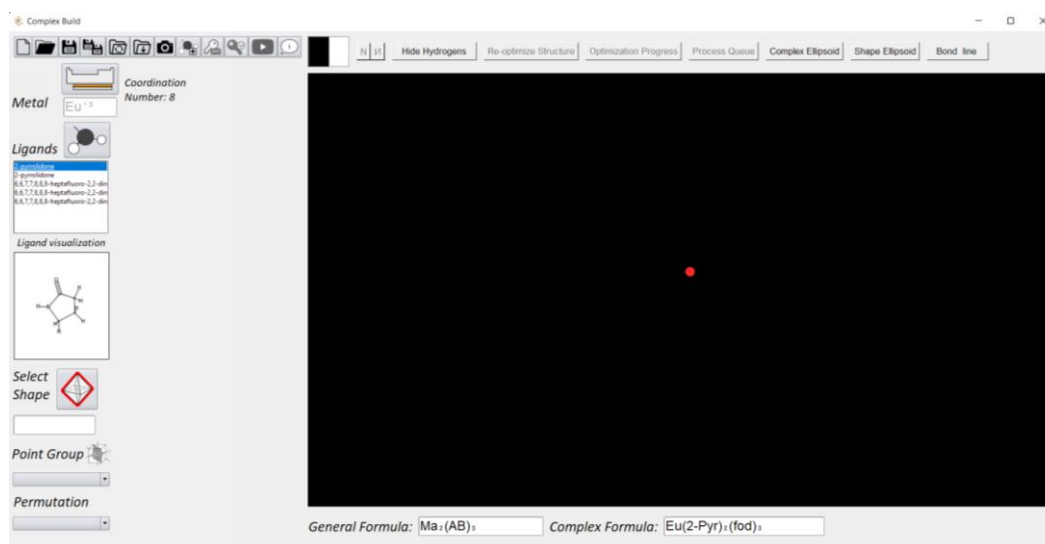
Informações a respeito dos graus de liberdade otimizados ou conservados em cada otimização são descritas para cada protocolo, enquanto no canto inferior da janela são fornecidas definições de cada grau de liberdade.

Perceba, como mostrado na Figura 54, que à medida que se considera mais graus de liberdade, ou que o método se torna mais global, espera-se que a otimização de geometria demande mais tempo para ser concluída.

Para as otimizações 1, 2, 3 e 5, tal cálculo depende da escolha de uma forma Q de poliedro de coordenação, enquanto para as otimizações 4 e 6, a otimização não se restringe a nenhuma forma Q específica. Portanto, escolhendo-se uma dessas duas formas de otimização, o Complex Build Software já conterá todos os elementos necessários para realizar esse procedimento, bastando ao usuário clicar no botão azul “OK” no canto inferior da janela.

Mas, supondo a escolha de uma otimização com uma forma Q de poliedro de coordenação, a seleção dessa geometria é feita clicando-se no botão ao lado da palavra “Forma” no Menu do Complex Build Software, conforme mostrado na Figura 55, no qual o ícone do botão está destacado com entorno vermelho, indicando que o usuário deve clicar nele.

Figura 55 — Menu do Complex Build Software após seleção do centro metálico Me, da lista de ligantes $\mathcal{L}$ do complexo metálico, e de um dos métodos de otimização de geometria com uma forma $\mathcal{Q}$ de poliedro de coordenação



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Percebe-se também que novos elementos apareceram na interface gráfica com a seleção do centro metálico Me e da lista de ligantes $\mathcal{L}$ do complexo metálico, como duas *labels* abaixo do visualizador contendo a fórmula geral e fórmula do complexo com o símbolo do centro metálico e as abreviações dos ligantes, respectivamente.

Ao centro do visualizador, nota-se também o metal lantanídeo escolhido na sua cor característica em ultravioleta (UV). Abaixo do botão “Seletor de Ligantes” onde outrora clicou-se para abrir a janela Seleção de ligantes pode-se ver que o painel de ligantes está preenchido com o nome de todos os ligantes do complexo e, abaixo do painel a estrutura de um destes está montada num visualizador, no caso, a do ligante 2-pirrolidona. Ao lado direito do botão “Abrir Tabela Periódica”, onde inicialmente se clicou para abrir a janela “Tabela Periódica”, uma *label* informa o número de coordenação do complexo.

É importante salientar que as otimizações 1, 2, 3 e 5 são permitidas apenas para complexos contendo ligantes mono e bidentados, haja vista que para esses casos é possível ter controle estereoquímico de suas estruturas a partir dos templates desenvolvidos por Silva, F. T.; Lins e Simas (2018), que são implementados no programa. Para ligantes de maior denticção, o Complex Build Software limita por ora a

otimização de geometria da estrutura do complexo às otimizações 4 ou 6, que não tem forma Q de poliedro de coordenação fixa.

5.1.4 Janela “Seleção de Forma de Poliedro de Coordenação”

Nessa janela são mostradas todas as formas de poliedro de coordenação disponíveis no Complex Build Software para um determinado número de coordenação, das quais o usuário pode selecionar uma para fixar a otimização de geometria dos estereoisômeros de seu complexo de interesse caso tenha escolhido os protocolos 1, 2, 3 ou 5. A Figura 56 mostra a interface dessa *widget* para o caso dos poliedros de coordenação de oito vértices, após a seleção da forma antiprisma quadrado, de código de forma poliédrica SAPR-8.

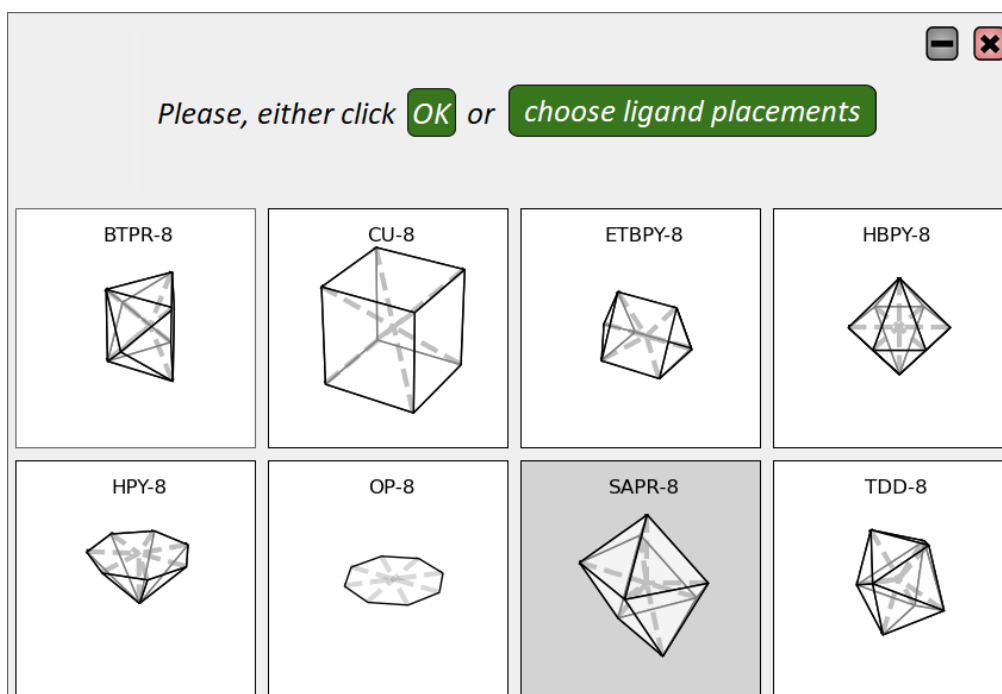
Para cada visualizador de poliedro de coordenação, o usuário pode, além de selecionar sua forma, rotacionar sua estrutura e aumentar ou diminuir o seu tamanho.

Os poliedros de coordenação mostrados nessa janela serão de acordo com o número de coordenação do complexo e com a quantidade de geometrias cadastradas no Complex Build Software para essa coordenação.¹⁷ Se o número de coordenação do complexo fosse, por exemplo, 9, os poliedros de coordenação apresentados na janela seriam os mostrados na Figura 57.

Nota-se na Figura 56 que, uma vez que o poliedro de coordenação é selecionado, tem-se duas opções: ou clica-se no botão “OK” ou pode-se também clicar no botão “Escolher posicionamento dos ligantes”. Suponha que o usuário clique nesse segundo botão.

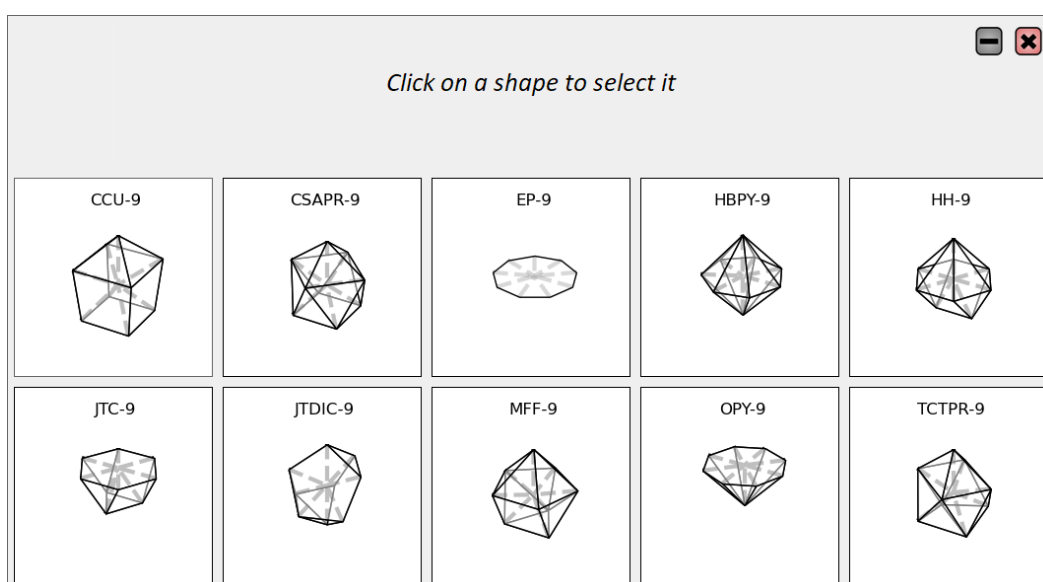
¹⁷ Ver tabela A2 do Apêndice.

Figura 56 — Janela “Seleção de Forma do Poliedro de Coordenação” para geometrias de oito vértices



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Figura 57 — Janela “Seleção de Forma do Poliedro de Coordenação” para geometrias de nove vértices

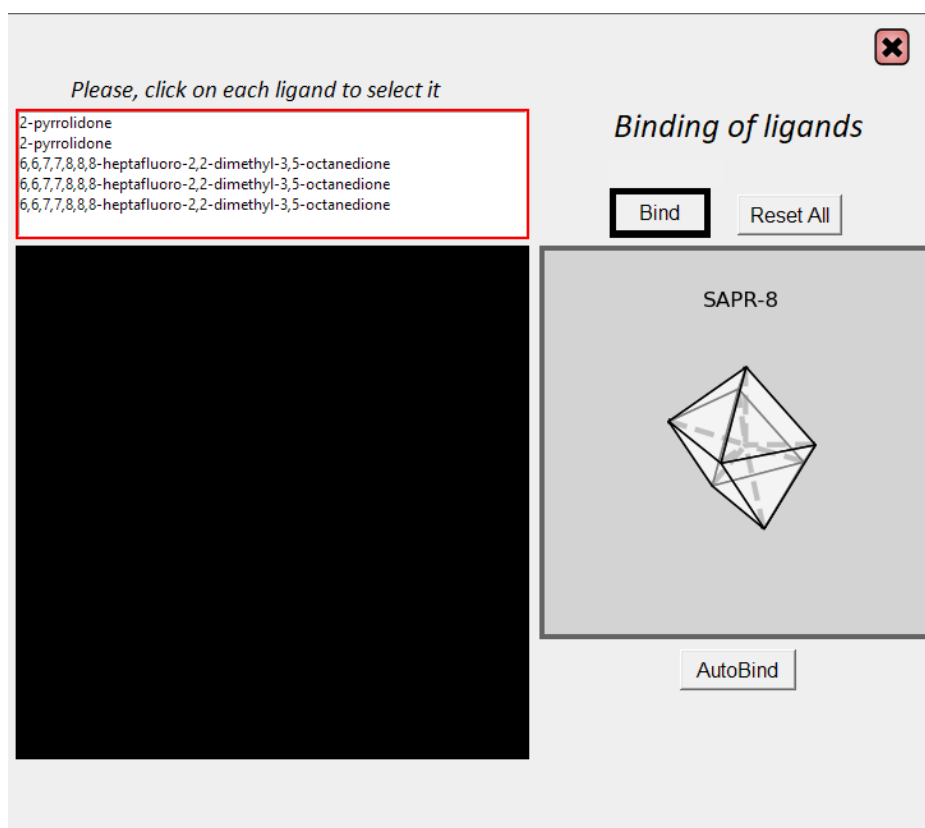


Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

5.1.5 Janela “Escolha de Posicionamento dos Ligantes”

Nessa *widget*, é possível posicionar ligantes mono ou bidentados nos vértices do poliedro de coordenação selecionado na janela “Seleção de Poliedro de Coordenação”, obtendo manualmente um estereoisômero do complexo. A Figura 58 mostra a interface dessa janela para o caso dos ligantes “2-Pyr” e “fod” logo após sua construção:

Figura 58 — Janela “Escolha de Posicionamento dos Ligantes” para o caso dos ligantes “2-Pyr” e “fod”

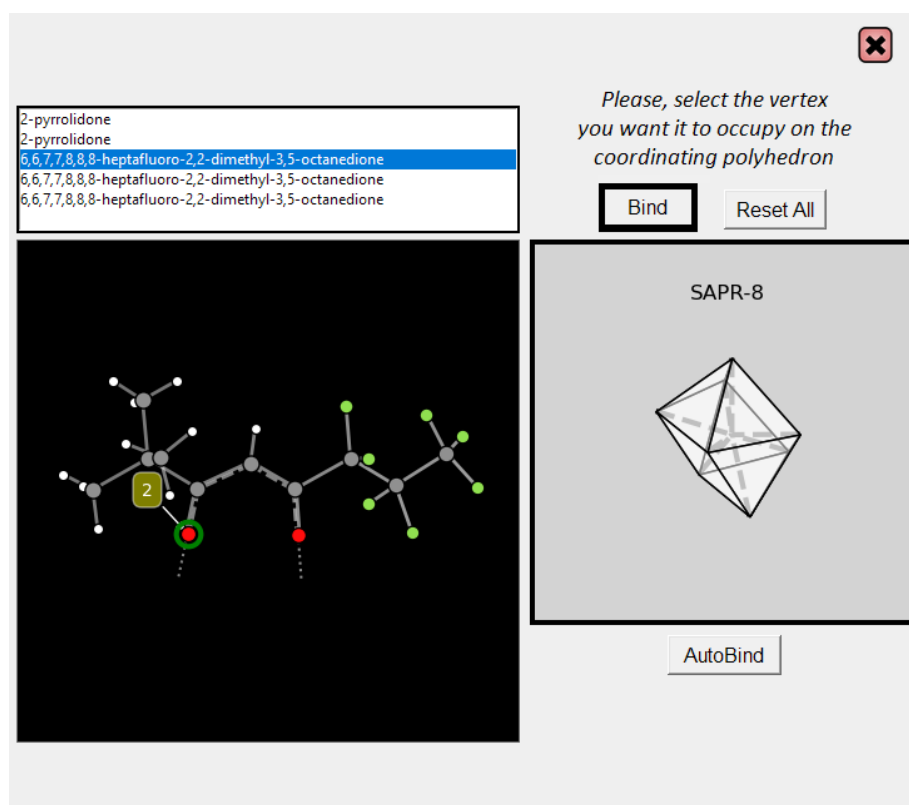


Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Conforme indicado pelo contorno avermelhado no painel, assim como pela frase no canto superior esquerdo, o usuário deve primeiramente selecionar um dos ligantes no painel. Ao fazê-lo, sua estrutura será construída no visualizador preto abaixo. O(s) átomo(s) de coordenação do ligante, entretanto, estará(ão) disponível(is) para seleção nesse visualizador, tendo o cursor do mouse alterado para o ícone de uma mão quando próximo dele(s). O programa também indicará por meio de setas o índice do átomo no arquivo .mol2 original. Uma vez selecionado, um círculo verde

ficará marcado em torno do átomo conforme ilustrado na Figura 59 para o ligante “fod”, no qual o átomo de coordenação de índice 2 está selecionado.

Figura 59 — Construção do ligante “fod” no visualizador da janela “Escolha de Posicionamento dos Ligantes”, com seleção de um de seus átomos de coordenação, marcado com círculo verde após seleção



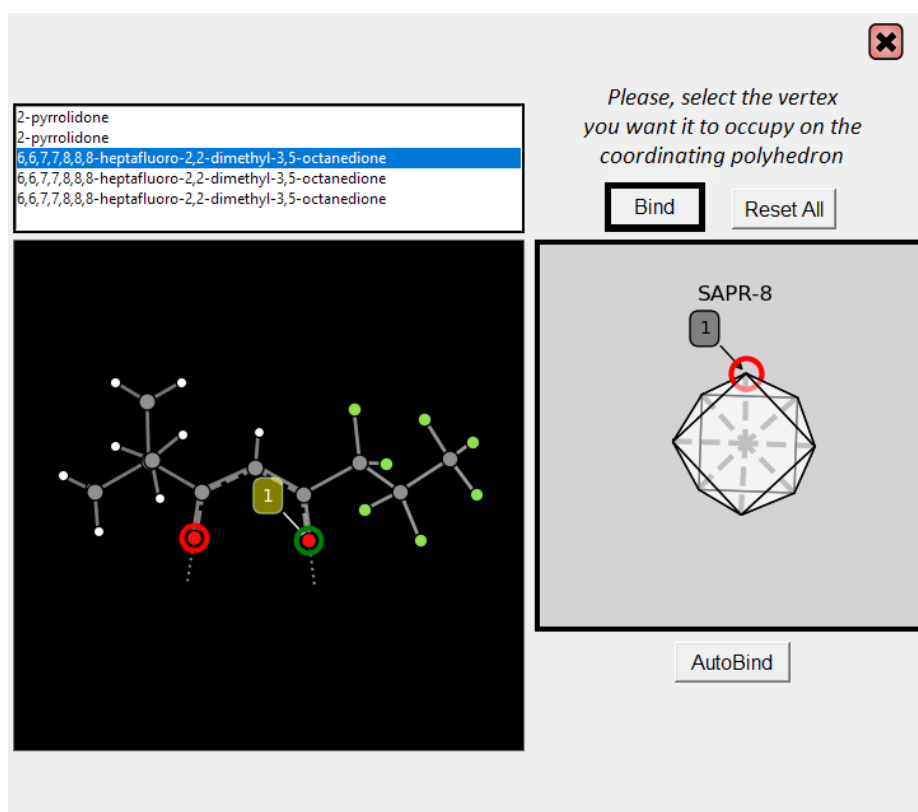
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Para cada dente do ligante selecionado no visualizador de sua estrutura, deve-se em seguida posicioná-lo num vértice do poliedro de coordenação, conforme indicado na frase no canto superior direito na Figura 58. Clicando-se num vértice, um círculo verde também ficará marcado em seu entorno. Caso o usuário queira mudar o vértice, basta clicar em outro.

Tendo em vista que esse ligante é bidentado, deve-se depois dessa escolha selecionar o segundo átomo de coordenação no visualizador da estrutura. Ao fazê-lo, tanto o círculo verde em torno do primeiro dente, quanto o círculo em torno do vértice selecionado outrora para o qual esse átomo irá se conectar tornar-se-ão vermelhos, indicando que o posicionamento desse primeiro átomo foi devidamente definido pelo usuário e que qualquer escolha de vértice de poliedro a partir de agora refere-se a

outro átomo de coordenação, conforme mostrado na Figura 60, no qual o dente de índice 1 está selecionado:

Figura 60 — Escolha do segundo átomo de coordenação do ligante “fod” e mudança de cor dos círculos referentes ao primeiro dente do ligante e o vértice associado no poliedro de coordenação para a cor vermelha

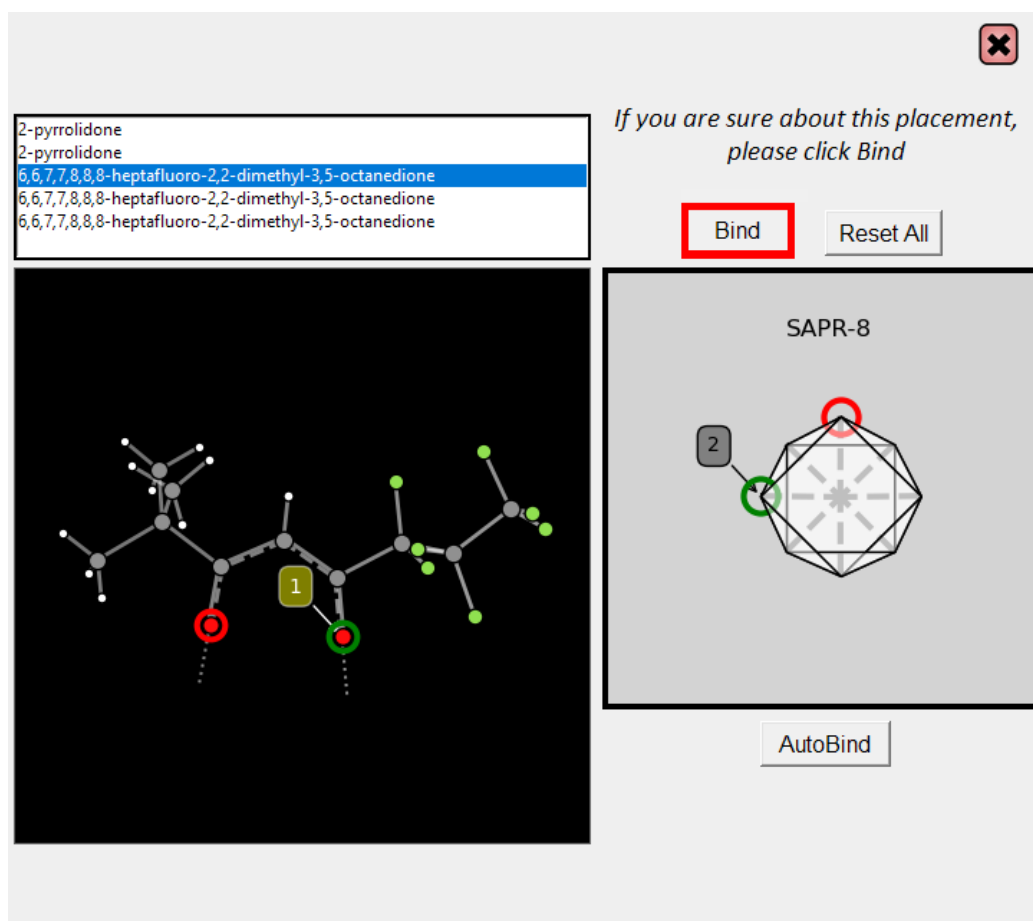


Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Uma vez que o vértice para conexão do átomo de coordenação que o usuário está escolhendo no poliedro refere-se a um mesmo ligante, o conjunto de vértices selecionáveis é limitado à adjacência ao primeiro vértice, no caso o vértice 1, devidamente determinado e marcado com o círculo vermelho. Nesse caso, os únicos vértices que o usuário poderia escolher para posicionar o segundo dente seriam os vértices 2, 3, 4 e 5 do poliedro de coordenação. Caso se tentasse posicionar o átomo em outro vértice que não esse, o Complex Build Software retornaria uma mensagem de erro, informando que tal procedimento não é possível.

A Figura 61 mostra o posicionamento do segundo átomo de coordenação no vértice 2 do poliedro, obtendo assim a seguinte correspondência: átomo 1 → vértice 2, átomo 2 → vértice 1.

Figura 61 — Posicionamento do segundo átomo de coordenação do ligante “fod” no vértice 2 do poliedro de coordenação

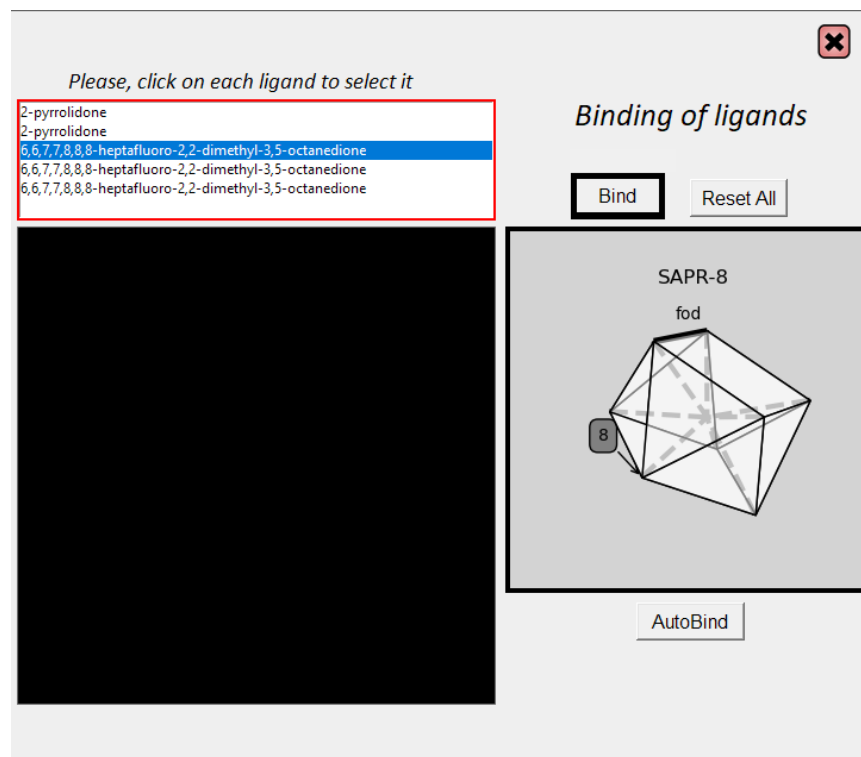


Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Conforme indicado pela frase no canto superior direito, definido o posicionamento de ambos os dentes, deve-se clicar no botão “Conectar”, ao que uma linha preta será construída na aresta que liga os vértices 1 e 2 do poliedro antiprisma quadrado, com a abreviação do ligante indicada acima, ilustrando que esse foi conectado ao sítio da forma, como mostrado na Figura 62.

O painel no canto superior esquerdo voltará a piscar com um contorno avermelhado, indicando que o usuário deve escolher outro ligante, repetindo mesmo procedimento de escolha de um átomo de coordenação e, em seguida, posicionando-o num dos vértices do poliedro. Como um ligante já foi posicionado anteriormente, o conjunto de vértices que o usuário tem à disposição torna-se menor à medida que esse vai construindo seu estereoisômero de coordenação manualmente.

Figura 62 — Fixação do ligante “fod” no poliedro de coordenação, representado por uma linha preta na aresta que liga os vértices 1 e 2 da forma



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

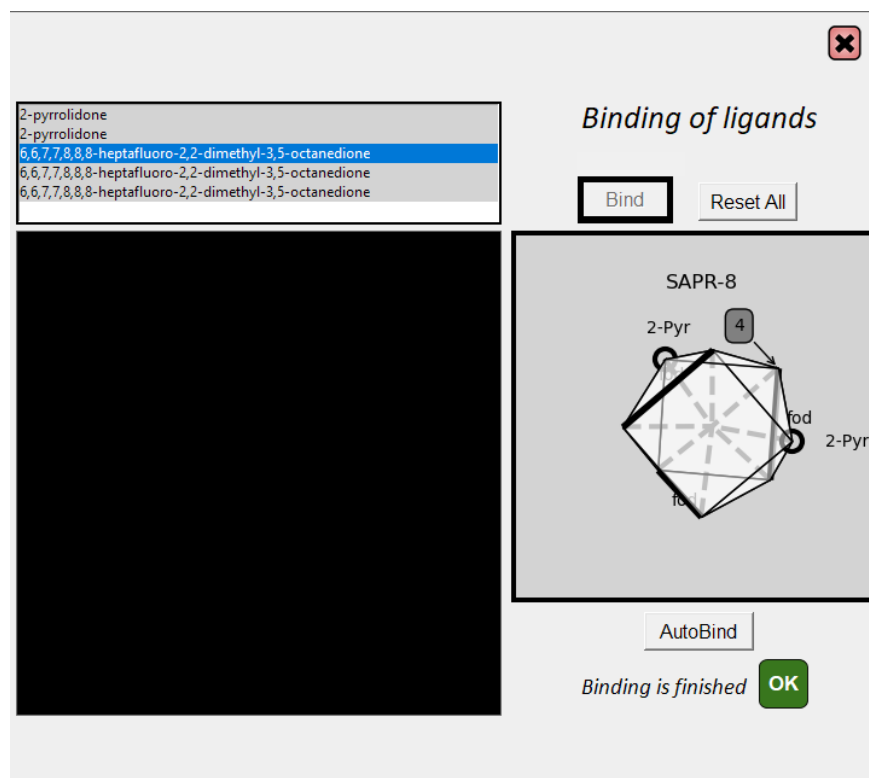
Caso interesse ao usuário um posicionamento específico apenas para parte dos ligantes, não interessando as posições relativas dos demais, esse pode utilizar o botão “Auto Posicionamento”, ao qual o Complex Build Software preenche os vértices livres do poliedro de coordenação com os ligantes remanescentes num dos arranjos possíveis. Caso o usuário queira reiniciar o processo de posicionamento dos ligantes, basta clicar no botão no canto superior direito “Reiniciar Tudo”

A Figura 63 mostra a janela Escolha de Posicionamento de Ligantes após a finalização do posicionamento de todos os ligantes “2-Pyr” e “fod” no poliedro antiprisma quadrado, obtendo-se assim um dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$ nesse poliedro de coordenação. Pode-se perceber que ligantes monodentados são representados no poliedro como círculos pretos após o posicionamento.

Uma vez terminado o posicionamento, o usuário pode clicar no botão verde “OK” e a otimização do estereoisômero de coordenação terá início. Mas suponha que o usuário não queira fazer esse posicionamento manual, e sim que opte por clicar no

botão “OK” à esquerda na janela “Seleção de Poliedro de Coordenação”, conforme indicado na Figura 56.

Figura 63 — Janela “Escolha de Posicionamento de Ligantes” após término de posições dos vértices do poliedro de coordenação para cada ligante



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

5.1.6 Grupo pontual e Permutação

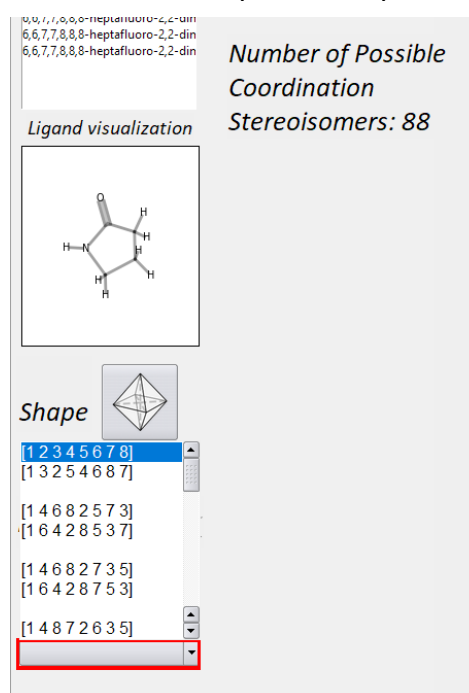
Nesse caso, retorna-se ao Menu do Complex Build Software. Internamente, com a informação do centro do metálico Me e também da lista de ligantes $\mathcal{L}$ do complexo metálico, o programa acessa o banco de dados StereofindDatabase, no respectivo arquivo da fórmula geral do complexo em questão, para a forma Q de poliedro de coordenação escolhido, com o objetivo de coletar todos os grupos pontuais possíveis para os estereoisômeros de coordenação do complexo que o usuário está construindo.

Uma vez feita essa coleta, esses grupos pontuais são armazenados na *dropdown list* Grupo Pontual, que o usuário pode clicar para selecionar um desses

grupos pontuais. No caso específico do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$ na geometria SAPR-8, todos os seus estereoisômeros de coordenação são de grupo pontual C_1 .

Feita essa escolha, o programa retorna ao banco de dados mais uma vez, agora para coletar todos os *stereoisomer IDs* que contêm o grupo pontual selecionado pelo usuário. Finalizada essa busca, os vetores de permutação são listados na *dropdown list* Permutação, conforme mostrado na Figura 64:

Figura 64 — Listagem dos estereoisômeros de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$ na geometria SAPR-8 na *dropdown list* permutação



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

É digno de nota observar que os vetores de permutação estão ajuntados em duplas na *dropdown list*, com um espaço em branco os separando. Isso porque esses vetores em díade representam pares de enantiômeros.

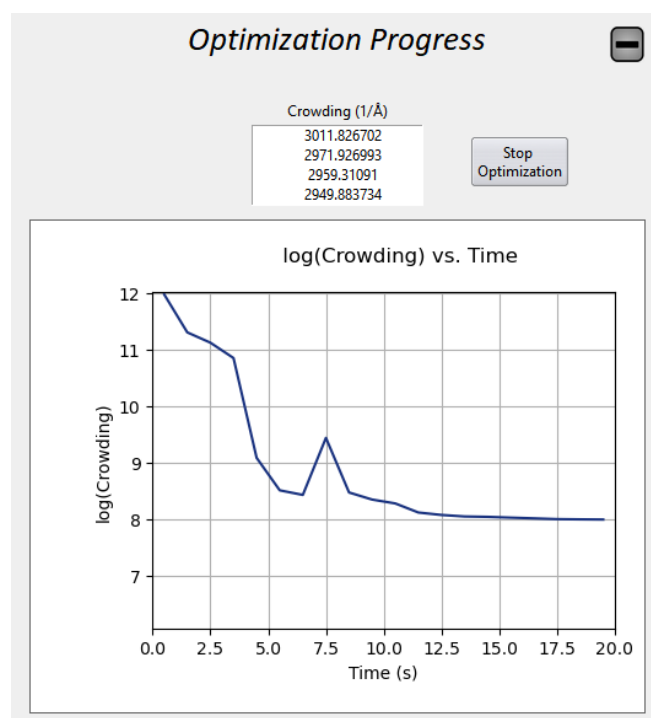
Observe também no canto superior direito da Figura 64 que uma *label* indica o número total de estereoisômeros de coordenação possíveis desse complexo para o grupo pontual C_1 : 88, todos eles quirais.

Escolhendo-se um desses vetores, o Complex Build Software calculará a estrutura do seu estereoisômero de coordenação associado.

5.1.7 Janela “Otimização de Geometria”

Enquanto a função objetiva *Crowding* busca a geometria que corresponda ao mínimo local ou global da hipersuperfície de potencial, a minimização desta variável ao longo do tempo pode ser acompanhada pela janela “Otimização de Geometria”, mostrada na Figura 65. A *widget* contém um painel no qual os valores de *Crowding* são atualizados a cada um segundo, também um gráfico $\log(\text{Crowding})$ vs. Tempo(s) com valores plotados em intervalos de $\Delta t = 1\text{s}$ e um botão “Parar otimização”, no qual o usuário pode interromper o processo de minimização do *Crowding*, obtendo uma geometria intermediária do complexo que não corresponde a um mínimo local/global final.

Figura 65 — Janela “Otimização de Geometria” durante minimização do *Crowding* para o complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$



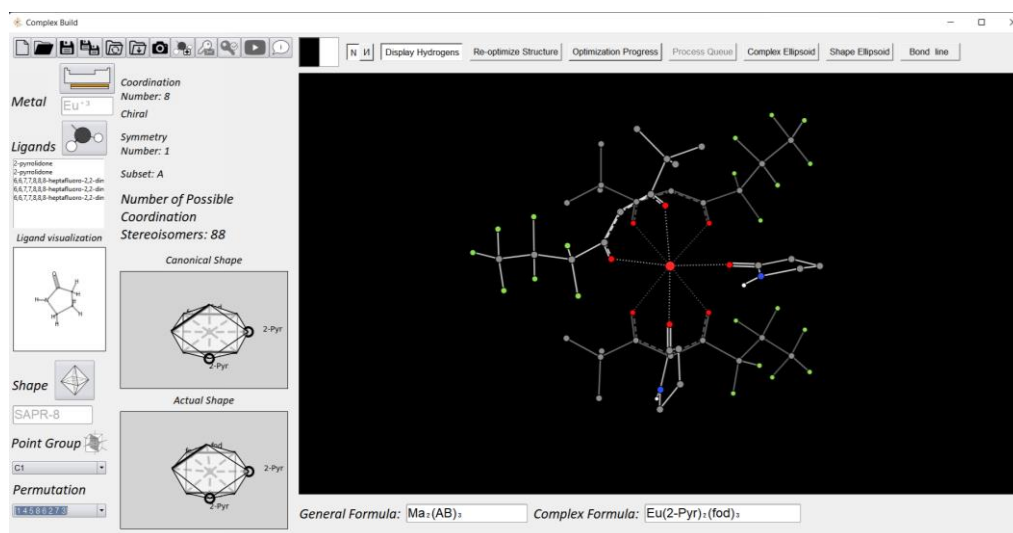
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Uma vez que o mínimo de potencial é alcançado, o programa indica por uma frase que a janela pode ser minimizada.

5.1.8 Visualização do complexo

Tendo sido a geometria final do complexo otimizada pela função *Crowding*, o programa realiza a construção da molécula no visualizador no programa. A Figura 66 mostra o Menu do Complex Build Software após o estereoisômero de *stereoisomer ID* {[Ma₂(AB)₃] SAPR-8 C1 c 1 A [1 4 5 8 6 2 7 3]} do complexo [Eu(fod)₃(2-Pyr)₂] ser construído no visualizador de complexos do programa. Esse estereoisômero de coordenação corresponde justamente àquele reportado por Borges *et al.* (2021) em seu trabalho de síntese do complexo.

Figura 66 — Menu do Complex Build Software logo após a construção de um dos estereoisômeros de coordenação do complexo [Eu(fod)₃(2-Pyr)₂]



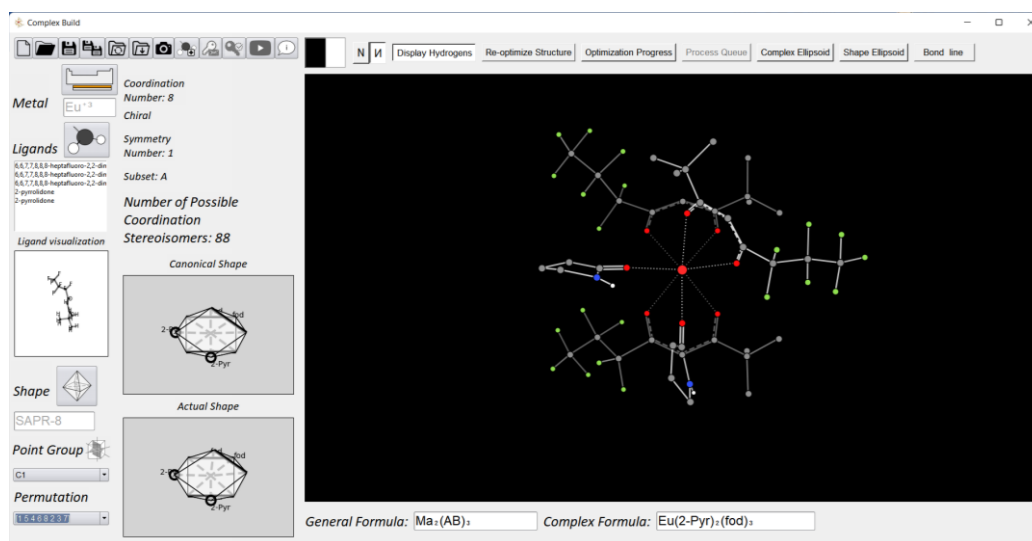
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Note que com a construção da estrutura do complexo, novas informações são disponibilizadas no Menu. Na coluna, à esquerda do visualizador, são mostradas, além de uma *label* com o número de coordenação do complexo e uma *label* com o número de total de estereoisômeros de coordenação para aquele grupo pontual, as seguintes informações: i) a quiralidade do estereoisômero de coordenação; ii) seu número de simetria; iii) seu subgrupo; iv) um visualizador com o poliedro de coordenação canônico com os ligantes devidamente posicionados ao longo de seus vértices e arestas; e v) um visualizador com o poliedro de coordenação formado pelas distâncias reais dos átomos de coordenação, pelo qual se pode comparar a distorção causada na geometria.

Perceba também que na visualização da estrutura no visualizador, átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono estão omitidos, pois o botão “Esconder Hidrogênios” está pressionado. As ligações de coordenação estão representadas por linhas pontilhadas, enquanto as demais ligações são representadas por linhas contínuas. Ligações aromáticas são representadas por uma linha contínua e uma linha tracejada.

Como o estereoisômero de coordenação de vetor de permutação [1 4 5 8 6 2 7 3] é quiral, o usuário poderia obter seu par enantiomérico simplesmente clicando no botão “И”, ou no botão “N”, caso o primeiro estivesse pressionado, como mostrado na Figura 67. Note que ao pressionar o botão “И”, o vetor de permutação na *dropdown list* “Permutação” é atualizado para o do seu par enantiomérico, [1 5 4 6 8 2 3 7].

Figura 67 — Construção de um elipsoide em torno do estereoisômero de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$



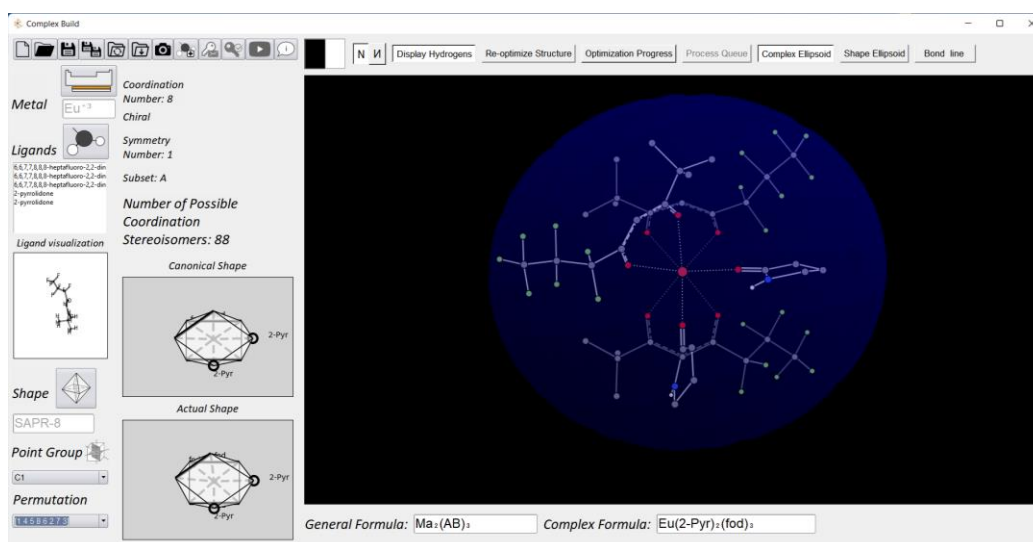
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Se se quisesse, o usuário poderia também clicar no botão “Elipsoide do complexo”, pelo qual um elipsoide seria construído em torno da molécula. Dessa forma, poder-se-ia verificar a esfericidade do complexo, conforme mostrado na Figura 68. A computação dessa superfície não leva em consideração variações nas posições atômicas de correntes de vibrações da molécula, mas apenas a geometria pré-otimizada final pela função *Crowding*, da qual pode-se obter os eixos de inércia da molécula e calcular a superfície de revolução. Essa esfericidade mostra a proximidade

ou o distanciamento da estrutura do complexo com respeito à simetria esférica, importante, por exemplo, em estudos de luminescência.

De igual modo, também é permitido ao usuário construir um elipsoide em torno dos átomos de coordenação, clicando-se no botão “Elipsoide da forma”, conforme mostrado na Figura 69.

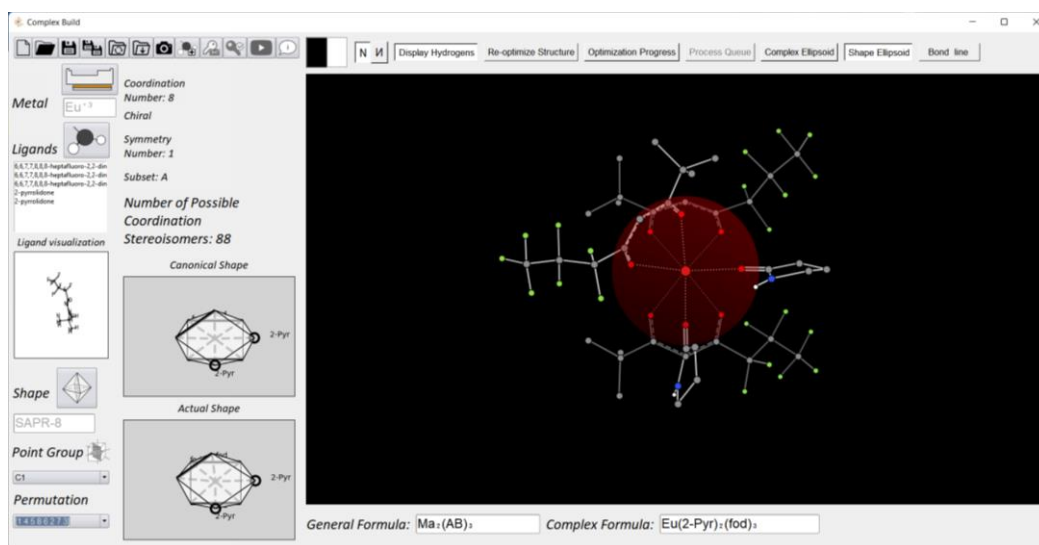
Figura 68 — Construção de um elipsoide em torno do estereoisômero de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

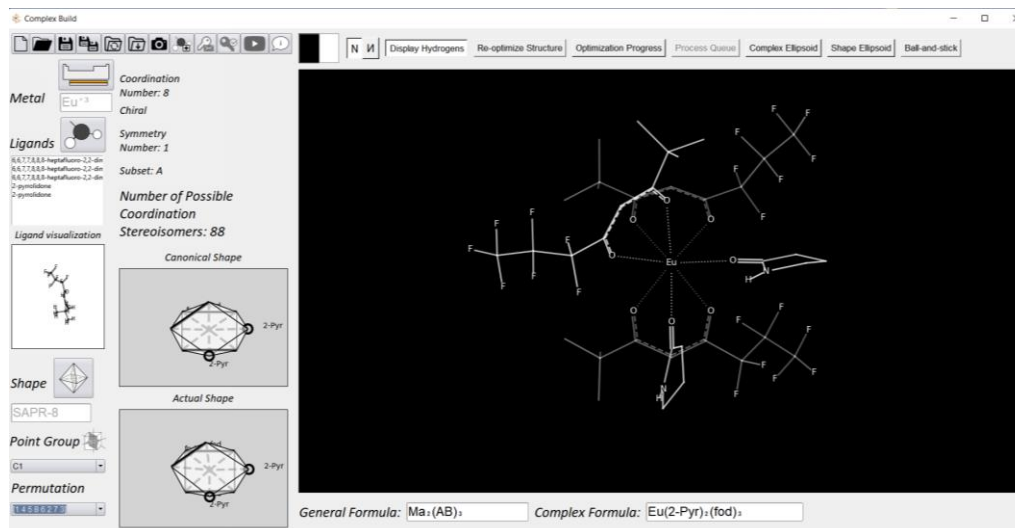
Um último recurso do visualizador do complexo é a mudança do modo de visualização dos átomos do complexo, de esferas para seus símbolos na Tabela Periódica, como mostrado na Figura 70.

Figura 69 — Construção de um elipsoide em torno dos átomos de coordenação do estereoisômero de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Figura 70 — Mudança da visualização dos átomos do estereoisômero de coordenação do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$



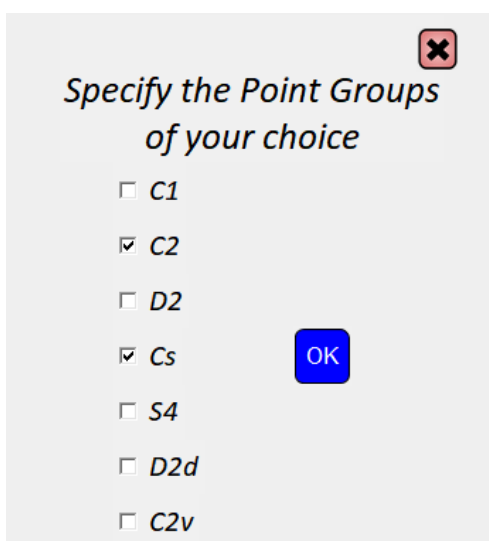
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

5.1.9 Criação de arquivos computacionais

Especificados todos os componentes do complexo metálico, o usuário pode criar o arquivo computacional, ou do estereoisômero de coordenação construído no visualizador clicando no botão “Salvar um arquivo computacional de entrada para esse

estereoisômero”, ou arquivos computacionais de múltiplos estereoisômeros de coordenação, clicando no botão do lado direito desse primeiro botão, chamado “Salvar arquivos computacionais de entrada para todos os estereoisômeros possíveis para essa forma juntamente com todos os grupos pontuais disponíveis”. Nessa demonstração do programa, será considerada essa segunda opção. Clicando-se este segundo botão, o Complex Build Software primeiramente informa que esse processo de criação dos arquivos pode demandar um longo tempo e pergunta ao usuário se este deseja prosseguir. Caso sim, o programa primeiramente dará a opção, caso o complexo tenha mais de um grupo pontual para aquela forma de poliedro de coordenação, para que o usuário selecione, através da Janela “Seleção de Grupos Pontuais”, para quais destes grupos pontuais deseja criar arquivos de química computacional de seus respectivos estereoisômeros de coordenação, como mostrado na Figura 71.

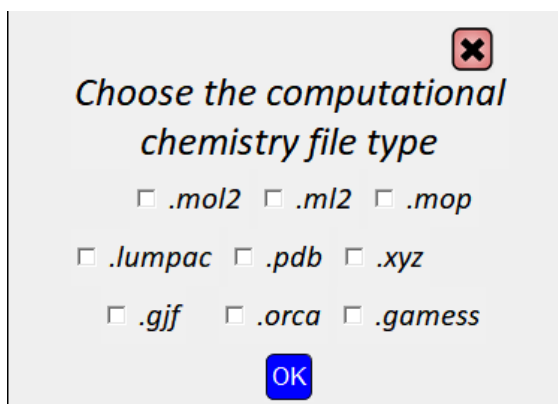
Figura 71 — Janela “Seleção de Grupos Pontuais” para um complexo com sete grupos pontuais para seus estereoisômeros de coordenação



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Especificado o(s) grupo(s) pontual(s) para o(s) qual(is) se deseja construir arquivos computacionais de seus estereoisômeros de coordenação, clica-se no botão “OK”. Após isso, o usuário deverá escolher a extensão do arquivo de química computacional na janela “Escolha de Formato de Arquivo”, mostrada na Figura 72:

Figura 72 — Janela “Escolha de Formato de Arquivo” para seleção da extensão dos arquivos de química computacionais em que as estruturas dos estereoisômeros de coordenação do complexo serão criados



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Como se pode notar, o Complex Build Software cria arquivos computacionais em diferentes formatos e com suporte para programas como MOPAC, LUMPAC, JOYSpectra, Gaussian, ORCA, Gamess, e muitos outros. É importante ressaltar que os arquivos com as extensões .lumpac correspondem aos arquivos .mop com as palavras-chaves ALLVEC necessárias para que se possa calcular as partições químicas das taxas de decaimento da luminescência no *software* LUMPAC. Para que se possa utilizar os arquivos no programa, deve-se, após a criação dos mesmos, mudar sua extensão de .lumpac para .mop.

O mesmo vale para a extensão .gamess, que corresponde à extensão .inp. Entretanto, arquivos .inp são utilizados em muitos programas. Para evitar confusão, o Complex Build Software cria os arquivos para o *software* Gamess nessa extensão. O usuário deve, portanto, modificar a extensão de .gamess para .inp posteriormente para rodar os arquivos no Gamess.

Suponha que o usuário escolha a opção .mop. Neste caso, pode-se escolher também a opção do modelo MOPAC para lantanídeos em que os arquivos serão criados, como mostrado na Figura 73.

Figura 73 — Janela “Escolha do Modelo MOPAC para lantanídeos”

Specify a Mopac Lanthanide Model

☐ RM1 ☐ Sparkle PM7

☐ Sparkle RM1 ☐ Sparkle PM6

☐ Sparkle AM1 ☐ Sparkle PM3

OK

Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Uma vez escolhido o modelo, clica-se no botão “OK” e dá-se o nome da pasta .zip dentro da qual os arquivos computacionais criados serão guardados. Fornecida essa informação, o usuário é direcionado à janela “Renomear abreviações de ligantes”, mostrada na Figura 74 para o caso do complexo exemplo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$.

Os arquivos computacionais criados pelo Complex Build Software e guardados na pasta .zip são padronizados quanto aos seus nomes, contendo a fórmula do complexo, a forma Q do poliedro de coordenação escolhida, o grupo pontual do estereoisômero de coordenação, sua quiralidade, RCR, subgrupo e o vetor de permutação.

Figura 74 — Janela “Renomear abreviações de ligantes” para o complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$

You can rename the ligands abbreviation to create your own complex formula to auxiliate in the later identification of the molecule and its stereoisomer

(Maximum 4 char per ligand)

2-Pyr

fod

Generic file name

Eu(2-Pyr)₂(fod)₃ SAPR-8 Cx x 1 A [x x x x x x x x].mop

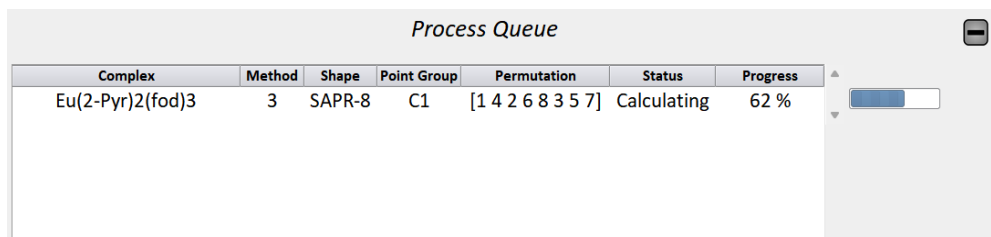
OK

Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Se for do interesse do usuário, este pode renomear a abreviação dos ligantes do complexo para outras mais enxutas, de no máximo quatro caracteres, para posteriormente identificar um arquivo de estereoisômero de coordenação mais facilmente na pasta .zip, tendo em vista que o vetor de permutação fica localizado ao final do nome do arquivo.

Definidas todas essas diretrizes, clica-se no botão “OK” e o programa começará então a criar os arquivos de química computacional dos estereoisômeros de coordenação do complexo. Durante esse processo, o usuário pode acompanhar quanto dele já foi concluído pela janela “Fila de Processos”, mostrada na Figura 75.

Figura 75 — Janela “Fila de Processos” durante a criação dos arquivos de química computacional do complexo $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$



Complex	Method	Shape	Point Group	Permutation	Status	Progress
Eu(2-Pyr)2(fod)3	3	SAPR-8	C1	[1 4 2 6 8 3 5 7]	Calculating	62 %

Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Se o usuário pede para que os arquivos de química computacional dos estereoisômeros de coordenação de outro complexo sejam criados, as informações referentes ao andamento da criação desses arquivos serão disponibilizadas abaixo da do complexo de $[\text{Eu}(\text{fod})_3(2\text{-Pyr})_2]$, e assim em diante, como uma fila.

5.1.10 Janela “Adicionar um Novo Ligante ao Banco de Dados”

O Complex Build Software vem em sua instalação com um banco de dados de ligantes. Entretanto, caso o usuário não encontre um determinado ligante, esse pode adicioná-lo ao banco de dados do programa pela janela “Adicionar um Novo Ligante ao Banco de Dados”, mostrada na Figura 76.

Figura 76 — Janela “Adicionar um Novo Ligante ao Banco de Dados”

Please, select a ligand computational chemistry file

At present, Complex Build only supports ligands that are coordinated directly by atoms.

Choose File

Teeth

Ligand Charge

Symmetry

Name (Preferably IUPAC)

Short Identifier

Add new ligand

Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

Inicialmente, o usuário deve fornecer um arquivo de entrada no formato .mol2. Ao fazê-lo, sua estrutura será carregada no visualizador da janela tal como mostrado na Figura 77 para o caso do ligante óxido de triciclo-hexil-fosfina. Neste visualizador, o usuário pode selecionar aqueles que serão os átomos de denteção do ligante. Ao fazê-lo, os índices desses átomos são mostrados na *label* “Dentes”.

Após a escolha dos átomos de coordenação, o usuário deve informar a carga do ligante, sua simetria, um nome (preferencialmente IUPAC) e, por fim, uma abreviação curta.

Figura 77 — Janela “Adicionar um Novo Ligante ao Banco de Dados” após preenchimento de informações de entrada para o ligante Óxido de triciclo-hexil-fosfina

Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021b)

5.1.11 Atualizações do Complex Build Software

O Complex Build Software contém também mecanismos de *updates* do programa para correção de *bugs* e implementação de novas funcionalidades, como também de seu banco de dados de ligantes, pelo qual novos ligantes podem ser adicionados ao programa instalado na máquina local do usuário. O *software* tem imbuído, em seu código, acesso a um servidor onde, rotineiramente, verifica se novas versões do programa e do banco de dados do ligante estão disponíveis para *download*. Caso positivo, o Complex Build Software informa ao usuário a disponibilidade das novas versões, quais são seus *upgrades* e o pergunta se deseja atualizar. Caso positivo, o *update* é realizado automaticamente.

5.2 Avaliação da robustez do software

Como uma forma de verificar a qualidade das estruturas de partida produzidas pelo Complex Build Software, foram realizados estudos comparativos entre as estruturas finais otimizadas por um mesmo modelo quântico obtidas a partir de geometrias de partida diferentes para um mesmo complexo: i) de uma estrutura cristalográfica e ii) de uma estrutura produzida pelo Complex Build Software, ambas

na mesma forma Q de poliedro de coordenação, com o mesmo grupo pontual, e com a mesma estereoquímica, como garantia de que ambas correspondiam ao mesmo composto.

Assim, 14 amostras de estruturas cristalográficas depositadas no CSD foram selecionadas, uma para cada íon trivalente lantanídeo, com exceção do promécio, que é extremamente raro, radioativo e normalmente sintetizado por meio de reações nucleares. Os complexos apresentaram multiplicidades de formas Q de poliedro de coordenação, com números de coordenação variando de 5 a 9.

Seus *stereoisomer IDs* foram identificados de acordo com a metodologia descrita por Silva, F. T.; Lins e Simas (2018), a partir da qual pode-se criar as contrapartes no Complex Build Software para o estudo comparativo. Para tal verificação, o que esteve em foco não foi o modelo químico quântico usado em si, mas sim o desempenho das geometrias iniciais em gerar estruturas finais otimizadas equivalentes.

A escolha do modelo quântico para este estudo foi o RM1, uma vez que este modelo se provou capaz de conduzir a boas geometrias de poliedros de coordenação, comparáveis àquelas obtidas por cristalografia, em média dentro de 0,06 Å de seus valores corretos (FILHO *et al.*, 2014), o que é normalmente suficiente para propósitos teóricos.

A Tabela 21 contém sumarizados os códigos de referências dos arquivos cristalográficos CSD utilizados nos estudos de verificação da robustez do Complex Build Software, os metais lantanídeos que formam o centro metálico destes complexos, a fórmula geral, geometria, grupo pontual, vetor de permutação e a diferença entre as entalpias de formação para o complexo otimizado da estrutura cristalográfica do complexo otimizado a partir da geometria do Complex Build Software.

Tabela 21 — Quatorze amostras representativas de complexos de íons lantanídeos coletadas no CSD, com indicações de seus códigos de referências, fórmula geral, forma de poliedro de coordenação, grupo pontual e vetor de permutação. A última coluna contém o valor $\Delta\Delta_fH$, a diferença de entalpia de formação entre o complexo construído usando o algoritmo Complex Build e a estrutura cristalográfica após ambos serem otimizados pelo MOPAC2016 usando o Hamiltoniano RM1. Quando o valor de $\Delta\Delta_fH$ é negativo, a estrutura inicial do Complex Build levou a uma geometria otimizada pelo modelo RM1 mais estável. A estrutura com um asterisco, MIHNOG, foi a única que apresentou uma frequência imaginária após otimização no MOPAC2016

	Cód. de Ref. CSD	Fórmula geral	Forma	GP	Vetor de permutação	$\Delta\Delta_fH$ (kcal/mol)
La	QAKWEE	[La](AA)4	TDD-8	D ₂	[1 4 3 2 5 8 7 6]	-2,4
Ce	PUTQAW	[Ce](AB)4	SAPR-8	C ₂	[1 4 3 2 8 7 5 6]	19,5
Pr	ZAXRUL	[Pr](AA)3	OC-6	D ₃	[1 2 5 4 3 6]	0,3
Nd	TUPYOS	[Nd]a3(AA)3	TCTPR-9	C ₃	[5 4 3 9 2 6 8 1 7]	6,5
Sm	XAXYAW	[Sm]a(AA)3	COC-7	C ₁	[1 3 7 2 6 4 5]	0,5
Eu	MIHNOG*	[Eu]a2(AA)3	SAPR-8	C ₂	[1 6 4 2 8 5 3 7]	-0,6
Gd	WEWNOB	[Gd](AA)3	OC-6	D ₃	[1 2 3 4 5 6]	0,0
Tb	BUJCAL	[Tb]a2b2(AA)	OC-6	C _{2v}	[1 2 4 6 5 3]	-0,3
Dy	ZAXSAS	[Dy](AA)3	OC-6	D ₃	[1 2 5 4 3 6]	0,0
Ho	PHPRHO10	[Ho]a(AA)3	COC-7	C ₃	[2 1 3 5 6 7 4]	-1,1
Er	DOGKEP	[Er]a2b(AA)3	MFF-9	C ₁	[2 1 6 4 9 3 5 7 8]	0,4
Tm	MIHPAU	[Tm]a2(AA)3	SAPR-8	C ₂	[1 4 6 8 2 5 7 3]	-0,9
Yb	RENXIR	[Yb](AA)3	OC-6	D ₃	[1 2 5 4 3 6]	0,0
Lu	POGWEN	[Lu]a3b2	SPY-5	C _{2v}	[1 2 4 3 5]	-1,2

Fonte: Adaptado Munguba; Urquiza-Carvalho *et al.* (2021d, p. 20)

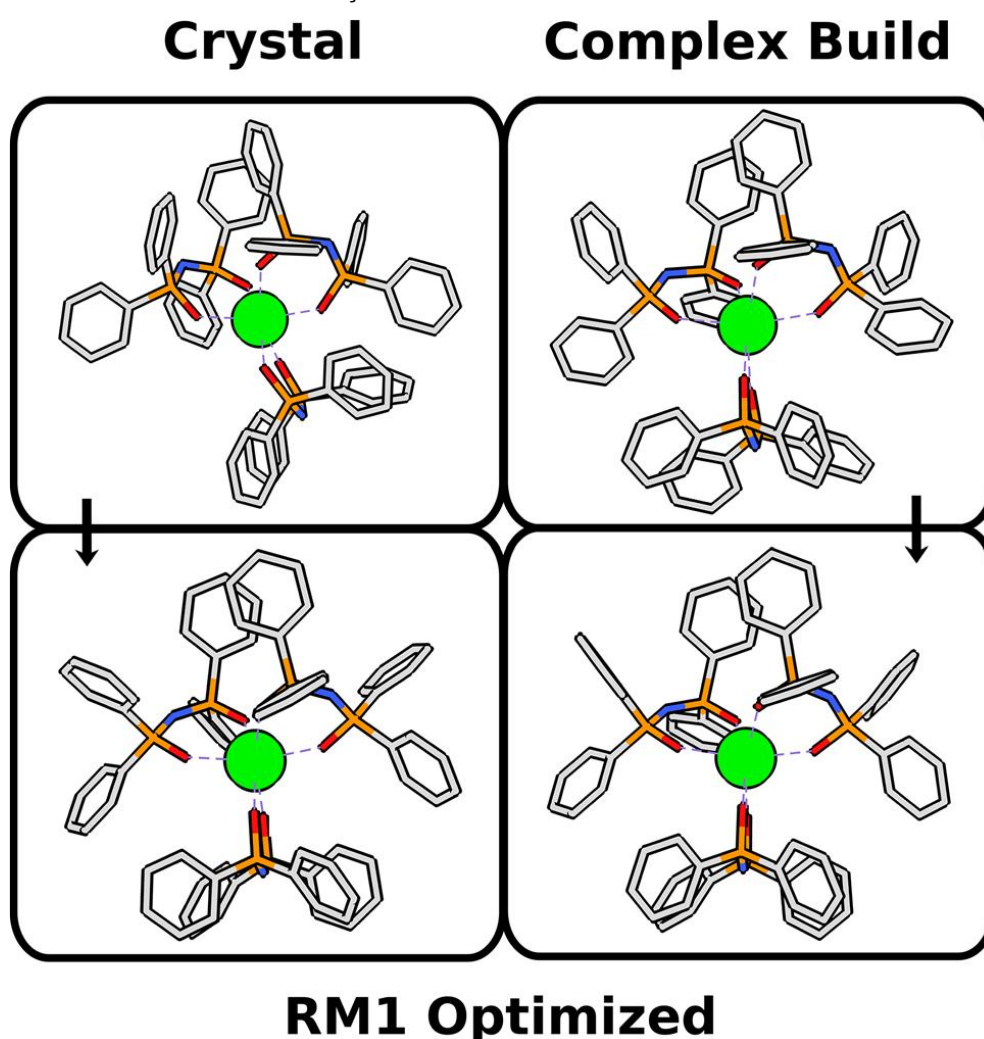
Como se pode ver, a diferença absoluta entre as entalpias de formação das estruturas otimizadas dos complexos cristalográficas para as estruturas otimizadas dos complexos produzidos pelo Complex Build tem no geral valores menores do que 1,0 kcal/mol (nove casos). Para aqueles casos que superam esse valor, essa diferença é, com exceção de um caso que será esclarecido mais adiante, sempre menor do que 10,0 kcal/mol. Isso é válido mesmo para os casos em que o complexo contém número de coordenação nove.

Considere, por exemplo, o caso do complexo neutro de praseodímio(III) $\text{Pr}(\text{OPh}_2\text{PNPPh}_2\text{O})_3$, de código de referência CSD ZAXRUL, de geometria octaédrica, grupo pontual D_3 e vetor de permutação [1 2 5 4 3 6]. Apesar da flexibilidade de cada um dos ligantes tetrafenilimidodifosfinato com seus grupos aromáticos grandes, a estrutura obtida a partir do Complex Build é bastante semelhante àquela obtida da geometria cristalográfica, assim como as otimizadas pelo RM1 conforme mostrado na Figura 78. Isso é um indicativo de que, na consideração de todos os graus de liberdade de rotação dos anéis desse ligante, o algoritmo Complex Build foi capaz de reproduzir uma estrutura bastante fiel à experimental, tendo as estruturas otimizadas uma diferença de entalpia de formação bastante pequena.

Um outro caso notável é o do complexo neutro de érbio(III) $\text{Er}(\text{NO}_3)_3[(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}[\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, de código de referência CSD DOGKEP, de geometria *Muffin*, grupo pontual C_1 , e vetor de permutação [2 1 6 4 9 3 5 7 8], mostrado na Figura 79. Os ligantes monodentados *di-isopropyl-(1,2-bis(diethylcarbamoyl)-ethyl)-phosphonate*, localizados acima e abaixo do centro metálico na orientação mostrada na figura, apresentam muitas ramificações e flexibilidades, o que torna sua otimização muito mais difícil para o algoritmo Complex Build, já que há um número muito maior de mínimos de potenciais possíveis.

Ainda assim, a estrutura otimizada final obtida a partir do Complex Build Software apresenta uma diferença na entalpia de formação de 0,4 kcal/mol da geometria otimizada obtida a partir da estrutura cristalográfica, indicando mais uma vez um alto grau de similaridade apesar do alto grau de flexibilidade desses ligantes monodentados, como também do número de coordenação alto do complexo.

Figura 78 — Complexo de praseodímio(III) $\text{Pr}(\text{OPh}_2\text{PNPPh}_2\text{O})_3$ de *stereoisomer ID* $\{[\text{M}(\text{AA})_3]$ OC-6 D3 c 6 A [1 2 5 4 3 6]}, de código de referência CSD ZAXRUL. No canto superior esquerdo, a estrutura cristalográfica do CCDC, e no canto inferior esquerdo, a estrutura obtida depois da otimização no RM1. No canto superior direito, o mesmo complexo construído no Complex Build Software, e no canto inferior direito, a estrutura obtida após sua otimização usando o Hamiltoniano do RM1

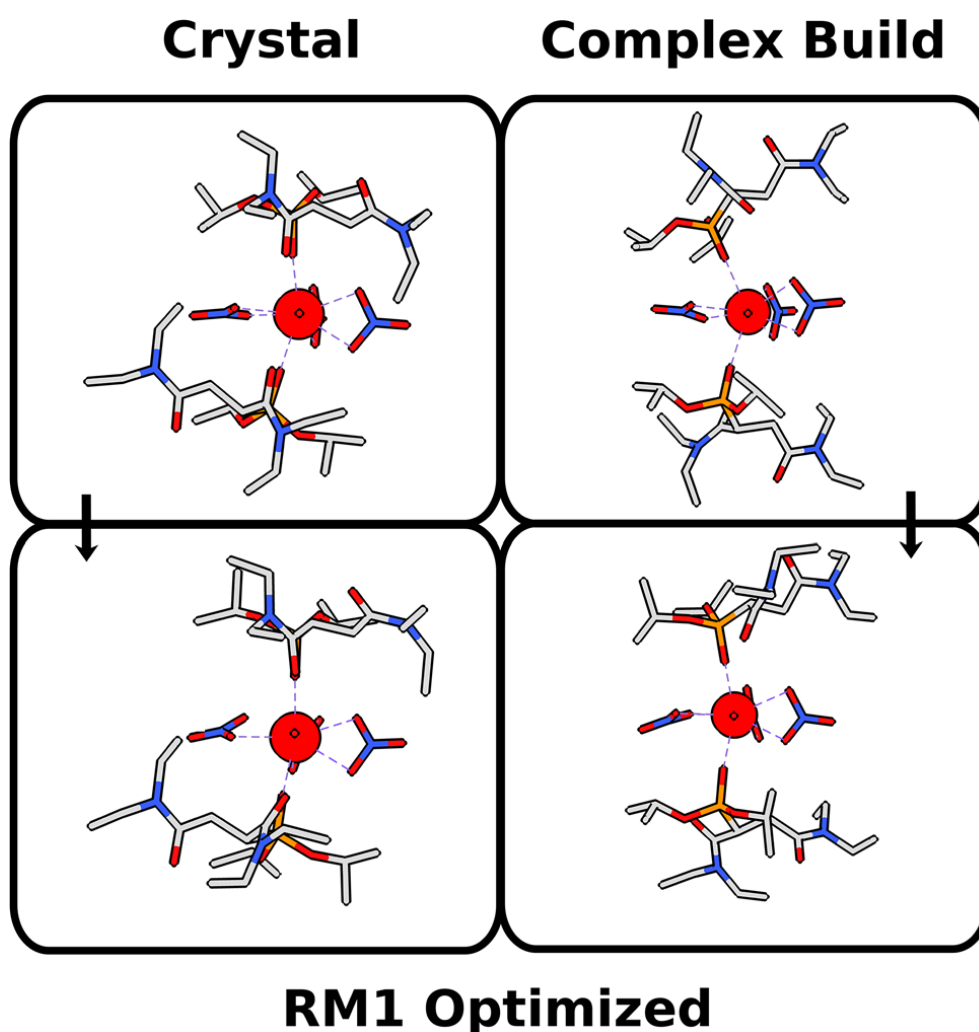


Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021d, p. 21)

A única exceção verificada nos complexos estudados foi no de cério(III), de fórmula $\text{NH}_4[\text{Ce}(\text{etbd})_4]$ ($\text{etbd} = 1\text{-ethoxy-4,4,4-trifluorobutane-1,3-dionate}$), encontrado no CSD pelo código de referência PUTQAW, de forma antiprisma quadrado, grupo pontual C_2 , de vetor de permutação [1 4 3 2 8 7 5 6]. Enquanto a estrutura de partida do Complex Build Software manteve sua estereoisomeria após ser otimizada pelo modelo RM1, a estrutura cristalográfica assumiu uma nova configuração estereoquímica após a otimização pelo Hamiltoniano, resultando num

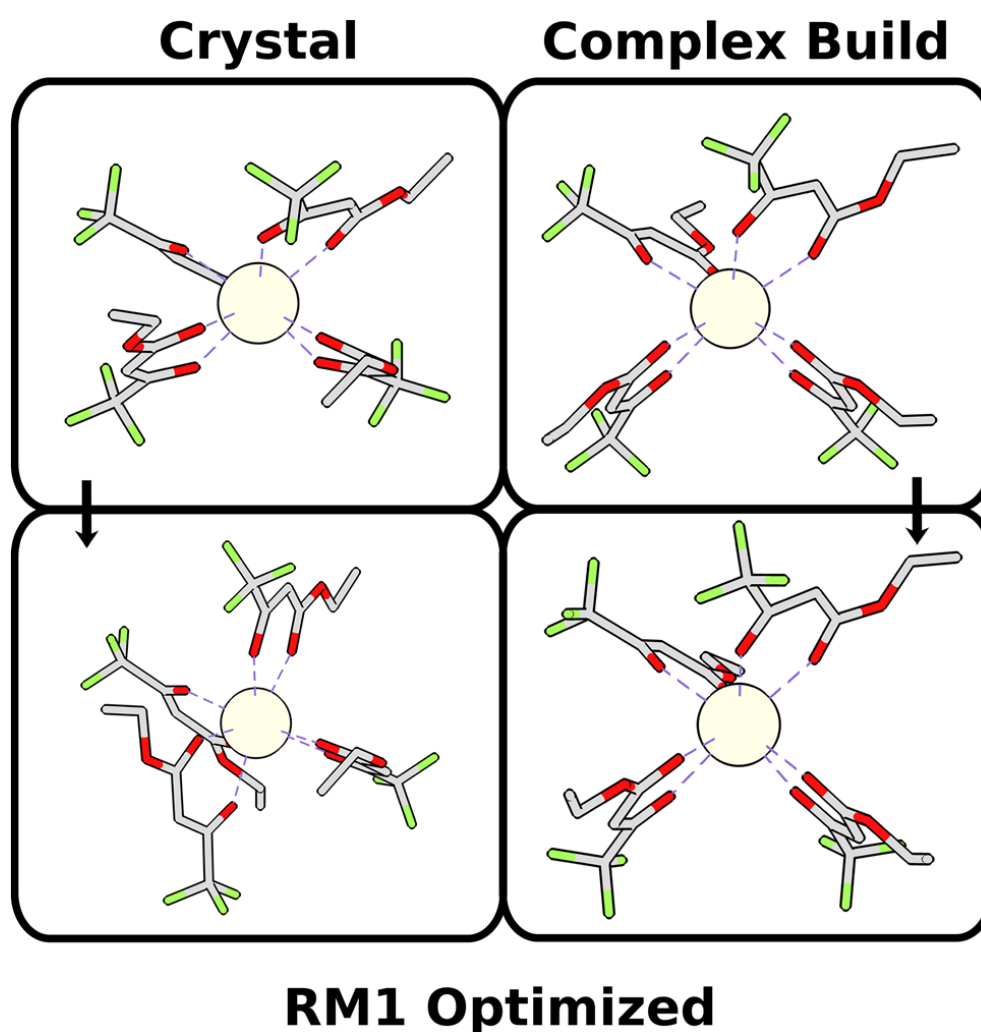
valor de diferença de entalpia de formação entre as duas estruturas bastante discrepante, tendo em vista que na verdade estava se comparando dois complexos diferentes, como se pode ver na Figura 80. Esse rearranjo estereoquímico é algo que se deve esperar que ocorra em alguns casos em otimizações completas por modelos químicos mais avançados, tendo em vista que os ligantes têm liberdade de se deslocar ao longo da esfera de coordenação.

Figura 79 — Complexo de érbio(III) $\text{Er}(\text{NO}_3)_3[(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}-[\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ de *stereoisomer ID* {[Ma2b(AA)3] MFF-9 C1 c 1 A [2 1 6 4 9 3 5 7 8]}, de código de referência CSD DOGKEP. No canto superior esquerdo, a estrutura cristalográfica do CCDC, e no canto inferior esquerdo, a estrutura obtida depois da otimização no RM1. No canto superior direito, o mesmo complexo construído no Complex Build Software, e no canto inferior direito, a estrutura obtida após sua otimização usando o Hamiltoniano do RM1



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021d, p. 20)

Figura 80 — Complexo de cério(III) $\text{NH}_4[\text{Ce}(\text{etbd})_4]$ de *stereoisomer ID* {[M(AB)₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 3 2 8 7 5 6]}, de código de referência CSD PUTQAW. No canto superior esquerdo, a estrutura cristalográfica do CCDC, e no canto inferior esquerdo, a estrutura obtida depois da otimização no RM1. No canto superior direito, o mesmo complexo construído no Complex Build Software, e no canto inferior direito, a estrutura obtida após sua otimização usando o Hamiltoniano do RM1



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021d, p. 21)

As figuras A1-A11 contêm as imagens das estruturas dos complexos, tanto os cristalográficos quanto os produzidos pelo Complex Build Software, bem como os de suas geometrias otimizadas pelo modelo RM1 correspondentes para as amostras que não foram apresentadas nessa seção do trabalho.

Além da verificação das diferenças nas entalpias de formação das estruturas otimizadas, também foram calculadas as frequências vibracionais das estruturas otimizadas finais obtidas a partir do algoritmo Complex Build para cada complexo de íon lantanídeo, ao qual se verificou que nenhuma delas apresentou modos normais

de vibração com constantes de força negativos, indicando que todos eles correspondem pelo menos a mínimos locais genuínos na superfície de energia potencial.

Isso significa que o algoritmo Complex Build, implementado no Complex Build Software, cumpre o seu propósito de facilitar a estrutura a chegar numa geometria mais solta que é menos provável de cair em mínimos locais sub-ótimos durante uma otimização por um modelo quântico ou molecular posterior e, portanto, tem menos chances de apresentar frequências vibracionais imaginárias. Além disso, quando comparadas às estruturas cristalográficas otimizadas por um mesmo modelo quântico, as geometrias otimizadas pelo Complex Build apresentam bastante semelhança, confirmando que se tratam de boas estruturas de partida.

É claro, é irrealístico pensar que todos os estereoisômeros de coordenação de um complexo construído no algoritmo Complex Build implementado no Complex Build Software irão gerar estruturas finais ausentes de modos vibracionais sem frequências imaginárias. Entretanto, o algoritmo foi desenvolvido de tal modo que a probabilidade disso ocorrer é muito reduzida, mantendo a acessibilidade à capacidade dos processadores comumente utilizados por cientistas hoje.

5.3 Ponderações finais

Apresentadas as funcionalidades do Complex Build Software, os meandros de seu algoritmo e a qualidade de suas estruturas produzidas, pode-se fazer neste ponto alguns comentários finais para esclarecer eventuais dúvidas que se possa ter diante de tudo o que foi exposto até agora.

Poder-se-ia talvez olhar com um certo ceticismo a respeito da existência desse número explosivo de estereoisômeros de coordenação para um certo complexo metálico, número esse que só tende a se tornar maior à medida que o número de coordenação cresce e que o complexo se torna mais heteroléptico. Veja bem, não se está afirmando que todos esses estereoisômeros de coordenação realmente existem. Todos, a princípio, são *possíveis* de existir. No entanto, na ausência de evidências experimentais adicionais de que favoreçam algum estereoisômero de coordenação, todos *devem* ser considerados num trabalho teórico. De outra forma, por que escolher apenas um deles e não todos os possíveis? Com base em qual critério tal escolha seria feita? A situação é ainda mais crítica quando os complexos estão em solução

(CASTRO *et al.*, 2021). Neste caso, pode haver um equilíbrio dinâmico entre as várias formas de estereoisômeros, como uma sopa de letrinhas, equilíbrio este que não pode ser descartado a priori na falta de maiores evidências experimentais.

Suponha que um químico experimental queira utilizar o Complex Build Software. Em que ele seria útil? Para muita coisa, na realidade. O programa poderia informar, pela montagem de um complexo metálico numa determinada forma Q de poliedro de coordenação, os grupos pontuais que ele poderia assumir, quantos estereoisômeros de coordenação poderia ter e quais desses seriam quirais - propriedade dificilmente percebida em complexos de alta coordenação. Compreendendo-se o arranjo espacial dos ligantes em torno da esfera de coordenação, um químico experimental poderia interpretar melhor, por exemplo, resultados de espectroscopia de RMN (CASTRO *et al.*, 2021). Além disso, o programa também poderia ser uma ferramenta útil para o design de complexos mais luminescentes, já que a assimetria do poliedro de coordenação está relacionada a um maior rendimento quântico da luminescência (LIMA *et al.*, 2013).

Como o Complex Build Software poderia ser utilizado para complexos de metais de transição ou actínídeos enquanto íons destes elementos ainda não estão disponíveis no programa para serem utilizado como centros metálicos? Para o caso de um metal de transição, o mais adequado, no momento, seria construir o complexo de interesse utilizando o metal lutécio, que é o lantanídeo de menores raios atômico e iônico. A direcionalidade das ligações dependentes de orbitais, como é no caso desses complexos, não seria um problema para o programa, tendo em vista que o Complex Build Software apenas cria arquivos de entrada dos complexos metálicos, e não emula direcionalidades em campos de potenciais em suas otimizações. Para o caso dos actínídeos, o melhor seria construir o complexo utilizando o lantânio, que é o lantanídeo de maiores raios atômico e iônico. Isso irá aproximar os comprimentos das ligações de coordenação para os valores experimentais em ambos os casos. Após gerar os arquivos de química computacional dos estereoisômeros de coordenação do complexo, o usuário deve substituir o metal lantanídeo pelo metal de transição ou actínídeo apropriado, substituindo também, caso for necessário, o estado de oxidação, e por consequência a carga e a multiplicidade do complexo para novos valores. Caso os arquivos sejam submetidos em cálculos *ab initio*/DFT, os pseudopotenciais também devem ser atualizados. Caso esses forem submetidos em cálculos semiempíricos como o MOPAC, deve-se ter em mente que o modelo RM1 engloba

apenas metais lantanídeos. Para metais de transição ou actínídeos, os modelos mais apropriados serão o PM6 (*Parameterization Method 6*) ou PM7 (*Parameterization Method 7*), os quais poderão emular a direcionalidade das ligações. Atualmente se está trabalhando numa expansão do Complex Build Software para os metais escândio e ítrio, completando-se assim o conjunto dos metais de terras raras.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho focou na apresentação do Complex Build Software, um programa em linguagem de programação Python capaz de gerar arquivos de entrada de geometrias de complexos de íons lantanídeos com controle de suas estereoisomerias de coordenação. Tais estruturas são produzidas de tal forma que possam ser submetidas para outros *softwares* de química quântica, ou de modelagem molecular, para otimizações posteriores.

O Complex Build Software funciona a partir do algoritmo Complex Build, que ficou demonstrado como sendo capaz de gerar estruturas de partida de boa qualidade dos estereoisômeros de coordenação de um complexo de íon lantanídeo, tendo tais geometrias finais sido otimizadas por um modelo quântico levando, em média, a uma diferença em módulo na entalpia de formação menor que 0,1 kcal/mol das geometrias otimizadas a partir das estruturas cristalográficas pelo mesmo modelo.

O controle estereoquímico do Complex Build Software no posicionamento dos ligantes é possível graças à implementação dos *templates* de Silva, F. T.; Lins e Simas (2018) como um banco de dados no programa. Tais bancos contém os vetores de permutação, dos quais se extrai os vértices dos poliedros de coordenação nos quais tais ligantes se alocam em cada estereoisômero de coordenação.

A capacidade do Complex Build Software de produzir boas estruturas está na otimização de suas geometrias por uma função objetiva chamada *Crowding*, composta de dois termos: a congestão estérica, que estipula a tendência dos átomos de se evitarem uns aos outros, e a distorção de coordenação, que calcula a força dos átomos de coordenação de manterem as ligações com o centro metálico, definido no algoritmo Complex Build de duas formas, uma para quando a otimização contém uma forma fixa de poliedro de coordenação, e outra quando não há uma geometria definida.

Essa minimização é precedida pela definição do conjunto dos graus de liberdade acessíveis aos ligantes, como os ângulos de volante e de dobradiça, pelo qual se define o hiperespaço cartesiano de geometrias acessíveis na minimização do potencial. Na minimização do *Crowding*, os ligantes são posicionados de forma desobstruída, tal que não colidam um com os outros, no que geraria estruturas irrealistas, duvidosas e obviamente duvidosas. Por isso a possibilidade das estruturas de partida do Complex Build Software gerarem geometrias finais com modos

vibracionais com frequências negativas após uma otimização por um modelo químico mais avançado é muito baixa.

Para complexos com forma livre, o algoritmo emprega uma rede de Fibonacci para a inicialização de suas geometrias, enquanto para otimizações com forma fixa, realiza o posicionamento dos ligantes nos sítios do poliedro de coordenação de acordo com o vetor de permutação de coordenação. Esses protocolos para as duas situações permite a aplicação dos graus de liberdade dos ligantes, levando a um balanço que dá flexibilidade à estrutura o suficiente para encontrar um bom mínimo.

Tais procedimentos, assim como o reconhecimento da quiralidade de coordenação, foram implementados no Complex Build Software, obtendo-se um programa de fácil uso e intuitivo, com uma interface gráfica acessível ao usuário, munida de elementos indicativos que o guiam na construção do complexo metálico de interesse com controle estereoquímico.

Entre as perspectivas pelas quais o Complex Build Software pode ser expandido está a possibilidade de se trabalhar com complexos bimetálicos no programa. Embora a metodologia desenvolvida por Silva, F. T.; Lins e Simas (2018) sejam válidas para complexos monometálicos, tais *templates* poderiam ainda ser empregados, provisoriamente, para a construção de complexos bimetálicos com controle estereoquímico, se fosse considerado um dos centros metálicos como um ligante. Neste caso, permutações iguais que fossem produzidas durante esse processo de criação dos estereoisômeros de coordenação teriam que ser removidas manualmente.

Uma outra expansão a ser feita é a criação dos *templates* com os *stereoisomer IDs* para diferentes fórmulas gerais para geometrias de coordenação 11 e 12, como também a realização do mesmo procedimento para geometrias de coordenação menores, mas que ainda não foram catalogadas no programa.

Além disso, também se tem em mente a expansão do programa para metais de transição e actínídeos, sendo uma prioridade neste momento os metais escândio e ítrio.

O Complex Build Software pode ser baixado gratuitamente em sua plataforma oficial, <https://complexbuild.sparkle.pro.br/>. Um canal do YouTube do programa também pode ser acessado pelo link, https://www.youtube.com/channel/UCrjlxfiF1530_Eb6pci6ww, no qual vídeos tutoriais em inglês podem ser assistidos.

O Complex Build Software permite funcionalidades de identificação de estereoisômeros de coordenação e quiralidade em complexos de alta coordenação que nenhum outro *software* tem. Além disso, o programa possibilita a exploração de novas propriedades químicas até então não percebidas em complexos de íons lantanídeos.

REFERÊNCIAS

- ABAD GALÁN, L. *et al.* Energy transfer between Eu^{3+} and Nd^{3+} in near-infrared emitting β -triketonate coordination polymers. **Dalton Transactions**, 2018. v. 47, n. 35, p. 12345–12352.
- AHMED, Z.; ALI, A.; IFTIKHAR, K. Structure elucidation by Sparkle/RM1, and solution behavior of lanthanide(III) complexes: NMR, 4f–4f absorption spectra and Photoluminescent properties. **Journal of Molecular Structure**, Feb. 2022. v. 1249, p. 131480.
- AKERBOOM, S. *et al.* Structure, photo- and triboluminescence of the lanthanoid dibenzoylmethanates: $\text{HNEt}_3[\text{Ln}(\text{dbm})_4]$. **Journal of Luminescence**, Jan. 2014. v. 145, p. 278–282.
- ALETTI, A. B.; GILLEN, D. M.; GUNNLAUGSSON, T. Luminescent/colorimetric probes and (chemo-) sensors for detecting anions based on transition and lanthanide ion receptor/binding complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Jan. 2018. v. 354, p. 98–120.
- ALLOUCHE, A.-R. Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, 15 Jan. 2011. v. 32, n. 1, p. 174–182.
- AMIN, S. *et al.* Laser-Induced Luminescence Studies and Crystal Structure of the Europium(III) Complex of 1,4,7,10-Tetrakis(carbamoylmethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane. The Link between Phosphate Diester Binding and Catalysis by Lanthanide(III) Macrocyclic Complexes. **Inorganic Chemistry**, 1 Jun. 1995. v. 34, n. 12, p. 3294–3300.
- ANDRADE, A. V. M. DE *et al.* Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes. **Chemical Physics Letters**, 9 Sep. 1994. v. 227, n. 3, p. 349–353. . Acesso em: 2 feb. 2022.
- ANZHI, W. *et al.* Molecular Structure of Picoline-Tetrakis(4,4,4-Trifluoro-1-(2'-Thienyl)-1,3-Butanedione) Europium (III), $(\text{TTA})_4\text{Eu}(\text{4-MePy})\text{H}$. **Jiegou Huaxue**, 1983. v. 2, p. 237.

AULSEBROOK, M. L. *et al.* Lanthanide complexes for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes. **Coordination Chemistry Reviews**, Nov. 2018. v. 375, p. 191–220.

BARRY, N. P. E.; SADLER, P. J. 100 years of metal coordination chemistry: From Alfred Werner to anticancer metallodrugs. [S.l.]: [s.n.], 2014. V. 86.

BASHIR GANAIE, A.; IFTIKHAR, K. Stoichiometrically controlled synthesis and comparative study of photoluminescence of seven and eight coordinate complexes of Sm³⁺, Eu³⁺ and Tb³⁺ based on 6,6,7,7,8,8,8- heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedione (Hfod) and imidazole. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Mar. 2022. v. 425, p. 113715.

BECHT, M. *et al.* Crystal structure and thermal behavior of some cerium complexes with the fluorinated β -diketonate ligand 6,6,6-trifluoro-2,2-dimethyl-3,5-hexanedione (fdh). **Inorganica Chimica Acta**, Jul. 1996. v. 248, n. 1, p. 27–33.

BEL, J. A. LE. Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions. **Bulletin de la Société Chimique de Paris**, 1874. v. 22, p. 337–347.

BENNETT, W. E. Computation of the number of isomers and their structures in coordination compounds. **Inorganic Chemistry**, 1 Jun. 1969. v. 8, n. 6, p. 1325–1328.

BIOT, J. B. Sur les rotations que certaines substances impriment aux axes de polarisation des rayons lumineux. **Mem. Acad. Sci.**, 1817. v. 2, p. 41–136.

BORGES, A. S. *et al.* Theoretical and experimental spectroscopic investigation of new Eu(III)-FOD complex containing 2-pyrrolidone ligand. **Journal of Molecular Modeling**, 22 Oct. 2021. v. 27, n. 10, p. 293.

BRUNO, S. M. *et al.* Structural and Photoluminescence Studies of a Europium(III) Tetrakis(β -diketonate) Complex with Tetrabutylammonium, Imidazolium, Pyridinium and Silica-Supported Imidazolium Counterions. **Inorganic Chemistry**, 1 Jun. 2009. v. 48, n. 11, p. 4882–4895.

BUKVETSKII, B. V.; PETROCHENKOVA, N. V.; MIROCHNIK, A. G. Crystal structure and triboluminescence of tetraethylammonium

tetrakis(thenoyltrifluoroacetato)europium. **Russian Chemical Bulletin**, 20 Oct. 2015. v. 64, n. 10, p. 2427–2432.

BÜNZLI, J. C. G. Review: Lanthanide coordination chemistry: From old concepts to coordination polymers. [S.l.]: Taylor and Francis Ltd., 2014. V. 67, p. 3706–3733.

CARAVAN, P. *et al.* Water exchange in lanthanide complexes for MRI applications. Lessons learned over the last 25 years. **Dalton Transactions**, 30 Jul. 2019. v. 48, n. 30, p. 11161–11180.

CARY, S. K. *et al.* Advancing Understanding of the +4 Metal Extractant Thenoyltrifluoroacetate (TTA⁻); Synthesis and Structure of M^{IV} TTA₄ (M^{IV} = Zr, Hf, Ce, Th, U, Np, Pu) and M^{III} (TTA)₄⁻ (M^{III} = Ce, Nd, Sm, Yb). **Inorganic Chemistry**, 2 Apr. 2018. v. 57, n. 7, p. 3782–3797.

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

CHEN, P. Y. *et al.* A family of multi-spin rare-earth complexes based on a triazole nitronyl nitroxide radical: synthesis, structure and magnetic properties. **RSC Advances**, 2018. v. 8, n. 28, p. 15480–15486.

CHEN, X.-F. *et al.* Synthesis, crystal structure and triboluminescence spectrum of 1,4-dimethylpyridinium tetrakis (2-thenoyltrifluoroacetato)europate. **Polyhedron**, May. 1998. v. 17, n. 11–12, p. 1883–1889.

CHEN, X.-F. *et al.* CRYSTAL STRUCTURE AND TRIBOLUMINESCENCE SPECTRUM OF A CENTROSYMMETRIC LANTHANIDE COMPLEX IMIDAZOLIUM TETRAKIS(DIBENZOYLMETHANATO) EUROPATE. **Journal of Coordination Chemistry**, 1 Apr. 1999. v. 47, n. 2, p. 349–358.

CHEN, X.-F. *et al.* CRYSTAL STRUCTURES AND TRIBOLUMINESCENT ACTIVITIES OF SAMARIUM(III) COMPLEXES. **Journal of Coordination Chemistry**, 1 Dec. 2000. v. 52, n. 2, p. 97–110.

CHRISTIAN, H.-J. C. *et al.* Synthesis, spectral characterization, crystal structures, and DFT study of three new La(III) 2-amino-1-cyclopentene-1-carbodithioate complexes. **Journal of Molecular Structure**, Jan. 2022. v. 1248, p. 131495.

CLEGG, W. **CCDC 1951676: Experimental Crystal Structure Determination**. Newcastle: [s.n.], 2019a.

CLEGG, W.. **CCDC 1951675: Experimental Crystal Structure Determination**. Newcastle: [s.n.], 2019b.

CONN, A. R.; GOULD, N. I. M.; TOINT, P. L. **Trust Region Methods**. [S.l.]: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2000.

COTTON, S. A. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. 1. ed. Rutland: John Wiley & Sons, 2013. V. 1.

COTTON, S. A.; HARROWFIELD, J. M. Lanthanides: Biological Activity and Medical Applications. **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**, 17 Dec. 2012.

CRIASIA, R. T. The crystal structure of tetrabutylammonium tetrakis(4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione)samarium(III), (C₄H₉)₄N(C₈H₄F₃O₂S)₄Sm(III). **Inorganica Chimica Acta**, Oct. 1987. v. 133, n. 1, p. 161–166.

CROUSE, D. F. On implementing 2D rectangular assignment algorithms. **IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems**, Aug. 2016. v. 52, n. 4, p. 1679–1696.

DAVIES, G. M. *et al.* Structural and near-IR photophysical studies on ternary lanthanide complexes containing poly(pyrazolyl)borate and 1,3-diketonate ligands. **Dalton Trans.**, 2004. n. 8, p. 1136–1144.

DEUN, R. VAN *et al.* Tetraethylammonium tetrakis(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonato)terbate(III). **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, 15 Feb. 2012. v. 68, n. 2, p. m111–m112.

DOLINAR, B. S. *et al.* Lanthanide Triangles Supported by Radical Bridging Ligands. **Journal of the American Chemical Society**, 24 Jan. 2018. v. 140, n. 3, p. 908–911.

DONG, H. *et al.* Crystal structure, magnetic properties and luminescent behavior of four mononuclear lanthanide-radical complexes. **Journal of Molecular Structure**, Mar. 2022. v. 1252, p. 132195.

DRAYER, D. E. THE EARLY HISTORY OF STEREOCHEMISTRY: FROM THE DISCOVERY OF MOLECULAR ASYMMETRY AND THE FIRST RESOLUTION OF A RACEMATE BY PASTEUR TO THE ASYMMETRICAL CHIRAL CARBON OF VAN'T HOFF AND LE BEL*. **Clinical Research and Regulatory Affairs**, 31 Jan. 2001. v. 18, n. 3, p. 181–203.

DUNSTAN, M. A.; MOLE, R. A.; BOSKOVIC, C. Inelastic Neutron Scattering of Lanthanoid Complexes and Single-Molecule Magnets. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 28 Feb. 2019. v. 2019, n. 8, p. 1090–1105.

DUTRA, J. D. L. *et al.* Sparkle/PM7 Lanthanide Parameters for the Modeling of Complexes and Materials. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 13 Aug. 2013. v. 9, n. 8, p. 3333–3341.

ERNST, K.-H. *et al.* Alfred Werner's Coordination Chemistry: New Insights from Old Samples. **Angewandte Chemie International Edition**, 11 Nov. 2011. v. 50, n. 46, p. 10780–10787.

FERNANDES, J. A. *et al.* Investigation of europium(III) and gadolinium(III) complexes with naphthoyltrifluoroacetone and bidentate heterocyclic amines. **Journal of Luminescence**, May. 2005. v. 113, n. 1–2, p. 50–63.

FILHO, M. A. M. *et al.* Sparkle/RM1 parameters for the semiempirical quantum chemical calculation of lanthanide complexes. **RSC Advances**, 2013. v. 3, n. 37, p. 16747.

FILHO, M. A. M. *et al.* RM1 Model for the Prediction of Geometries of Complexes of the Trications of Eu, Gd, and Tb. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 12 Aug. 2014. v. 10, n. 8, p. 3031–3037.

FREIRE, R. O. *et al.* Sparkle/AM1 Parameters for the Modeling of Samarium(III) and Promethium(III) Complexes. **Journal of Chemical Theory and Computation**, 1 Jan. 2006. v. 2, n. 1, p. 64–74.

FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes: AM1 Parameters for Eu(III), Gd(III), and Tb(III). **Inorganic Chemistry**, 7 Apr. 2005. v. 44, n. 9, p. 3299–3310.

FREIRE, R. O.; ROCHA, G. B.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM3 for the modeling of europium(III), gadolinium(III), and terbium(III) complexes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2009. v. 20, n. 9, p. 1638–1645.

FREIRE, R. O.; SIMAS, A. M. Sparkle/PM6 Parameters for all Lanthanide Trications from La(III) to Lu(III). **Journal of Chemical Theory and Computation**, 13 Jul. 2010. v. 6, n. 7, p. 2019–2023.

GAI-QING, Z. *et al.* DNA-Binding Spectra Studies of Complex Ce (III) with 2-Thenoyltrifluoroacetone-Piperidine Ligands. **CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY**, 2009. v. 25, n. 3, p. 428–432.

GAO, C. *et al.* Observation of the asphericity of 4f-electron density and its relation to the magnetic anisotropy axis in single-molecule magnets. **Nature Chemistry**, 16 Feb. 2020. v. 12, n. 2, p. 213–219.

GOOSSENS, K. *et al.* Imidazolium Ionic Liquid Crystals with Pendant Mesogenic Groups. **Chemistry of Materials**, 1 Jan. 2008. v. 20, n. 1, p. 157–168.

HAIGH, C. W. Use of Pólya's theorem to enumerate the isomers of seven-coordinate complexes—II. Pentagonal bipyramidal geometry. **Polyhedron**, Jan. 1994. v. 13, n. 19, p. 2703–2714.

HAIGH, C. W. Enumeration by Polya's theorem of the isomerism in eight-coordinate complexes in square antiprismatic, triangular dodecahedral and hendecahedral (bicapped trigonal prismatic) geometries. **Polyhedron**, 1996. v. 4, n. 15, p. 605–643.

HAIGH, C. W.; BAKER, P. K. Use of pólya's theorem to enumerate the isomers of seven-coordinate complexes with capped octahedral geometry. **Polyhedron**, Jan. 1994. v. 13, n. 3, p. 417–433.

HAN, T. *et al.* A Family of Binuclear Dysprosium(III) Radical Compounds with Magnetic Relaxation in ON and OFF States. **Inorganic Chemistry**, 3 Dec. 2012. v. 51, n. 23, p. 13009–13016.

HASEGAWA, Y.; KITAGAWA, Y. Thermo-sensitive luminescence of lanthanide complexes, clusters, coordination polymers and metal–organic frameworks with organic photosensitizers. **Journal of Materials Chemistry C**, 2019. v. 7, n. 25, p. 7494–7511.

HAY, B. P.; UDDIN, J.; FIRMAN, T. K. Eight-coordinate stereochemistries of U(IV) catecholate and aquo complexes. **Polyhedron**, 1 Jan. 2004. v. 23, n. 1, p. 145–154. . Acesso em: 20 apr. 2021.

HENLING, L. M.; MARSH, R. E. Some more space-group corrections. **Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry**, 1 Sep. 2014. v. 70, n. 9, p. 834–836.

HILL, C. **Learning Scientific Programming with Python**. [S.l.]: [s.n.], 2015.

HOFF, J. H. Van T. **The Arrangement of Atoms in Space**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1898. Tradução: Arnold Eiloart.

HUANG, G. *et al.* Strong Magnetic Coupling and Single-Molecule-Magnet Behavior in Lanthanide-TEMPO Radical Chains. **Inorganic Chemistry**, 4 Sep. 2018. v. 57, n. 17, p. 11044–11057.

IYER, R. R. *et al.* DNA Mismatch Repair: Functions and Mechanisms. **Chemical Reviews**, 1 Feb. 2006. v. 106, n. 2, p. 302–323.

JØRGENSEN, S. M. Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. X. Mitteilung. **Zeitschrift für anorganische Chemie**, 1898. v. 16, n. 1, p. 184–197.

KEARSLEY, S. K. On the orthogonal transformation used for structural comparisons. **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography**, 1 Feb. 1989. v. 45, n. 2, p. 208–210.

KEKULÉ, A. Über die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs. **Annalen der Chemie und Pharmacie**, 1858. v. 106, n. 2, p. 129–159.

KLAHN, E. A. *et al.* Mapping the Magnetic Anisotropy at the Atomic Scale in Dysprosium Single-Molecule Magnets. **Chemistry - A European Journal**, 7 Nov. 2018. v. 24, n. 62, p. 16576–16581.

KOKAN, Z. *et al.* *cis* - versus *trans* -Square-Planar Palladium(II) and Platinum(II) Complexes with Triphenylphosphine Amino Acid Bioconjugates. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 8 Sep. 2017. v. 2017, n. 33, p. 3928–3937.

KRIVOSHEI, I. V. Calculation of Numbers of Isomers in Complex Chelates. **Journal of Structural Chemistry**, 1965. v. 6, n. 2, p. 304–305.

KRIVOSHEI, I. V. Methods of calculating the number of isomers in the stereochemistry of complex compounds. **Journal of Structural Chemistry**, 1967. v. 7, n. 4, p. 601–603.

KUPPURAJ, G.; DUDEV, M.; LIM, C. Factors Governing Metal–Ligand Distances and Coordination Geometries of Metal Complexes. **The Journal of Physical Chemistry B**, 5 Mar. 2009. v. 113, n. 9, p. 2952–2960.

LEIPOLDT, J. G. *et al.* The crystal structure of tris(thenoyltrifluoroacetato)bis(triphenylphosphine oxide)neodymium(III). **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Dec. 1975. v. 37, n. 12, p. 2477–2480.

LI, D.-P. *et al.* Distinct magnetic dynamic behavior for two polymorphs of the same Dy(III) complex. **Chemical Communications**, 2011. v. 47, n. 24, p. 6867.

LI, X.-L. *et al.* Enhanced single-ion magnetic and ferroelectric properties of mononuclear Dy(III) enantiomeric pairs through the coordination role of chiral ligands. **Chemical Communications**, 2017. v. 53, n. 28, p. 3998–4001.

LI, X.-L. *et al.* Observation of field-induced single-ion magnet behavior in a mononuclear Dy(III) complex by co-crystallization of a square-planar Cu(II) complex. **Inorganica Chimica Acta**, Sep. 2020. v. 510, p. 119718.

LIMA, N. B. D. *et al.* A comprehensive strategy to boost the quantum yield of luminescence of europium complexes. **Scientific Reports**, 9 Aug. 2013. v. 3, n. 1, p. 1–8.

LIMA, N. B. D. *et al.* Synthesis of mixed ligand europium complexes: Verification of predicted luminescence intensification. **Journal of Luminescence**, 1 Feb. 2016. v. 170, p. 505–512.

LIU, Q. *et al.* **CCDC 1558841: Experimental Crystal Structure Determination**. [S.l.]: [s.n.], 2018.

LIU, Zhaodi *et al.* A- π -D- π -A pyridinium salts: synthesis, crystal structures, two-photon absorption properties and application to biological imaging. **CrystEngComm**, 2015. v. 17, n. 29, p. 5562–5568.

LLUNELL, S. A. M. *et al.* **SHAPE (version 2.1)**.

LONG, J. *et al.* Using N-Heterocyclic Carbenes as Weak Equatorial Ligands to Design Single-Molecule Magnets: Zero-Field Slow Relaxation in Two Octahedral Dysprosium(III) Complexes. **Inorganic Chemistry**, 2021.

LUNSTROOT, K. *et al.* Visible and Near-Infrared Emission by Samarium(III)-Containing Ionic Liquid Mixtures. **Inorganic Chemistry**, 6 Apr. 2009. v. 48, n. 7, p. 3018–3026.

MAO-LIN, H. *et al.* Crystal structure and fluorescence spectrum of the complex [Eu(III)(TTA)₃(phen)]. **Chinese Journal of Chemistry**, 27 Aug. 2010. v. 17, n. 6, p. 637–643.

MARGENFELD, L.-K. *et al.* Two New Series of Potentially Triboluminescent Lanthanide(III) β -Diketonate Complexes. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 17 Oct. 2018. v. 644, n. 19, p. 1177–1184.

MARQUES, J. M. C. *et al.* How Different Are Two Chemical Structures? **Journal of Chemical Information and Modeling**, 27 Dec. 2010. v. 50, n. 12, p. 2129–2140.

MCPHAIL, A. T.; TSCHANG, P.-S. W. Distorted dodecahedral co-ordination in the crystal structure of isoquinolinium tetrakis[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)butane-1,3-dionato]cerium(III). **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, 1974. n. 11, p. 1165.

MILANOVA, M. *et al.* Crystal structure of tetrabutylammonium [tetrakis(dibenzoylmethanato) europium(III)] —dimethyl sulfoxide (1:1), [N(C₄H₉)₄][Eu(C₁₅H₁₁O₂)₄] · C₂H₆OS. **Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures**, Mar. 2010. v. 225, n. 1, p. 17–22.

MUKTHAR, N. F. M.; SCHLEY, N. D.; UNG, G. Strong Circularly Polarized Luminescence at 1550 nm from Enantiopure Molecular Erbium Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, 4 Apr. 2022. p. jacs.2c01134.

MUNGUBA, G. H. L. *et al.* Supplementary Information The Complex Build Algorithm to Set up Starting Structures of Lanthanoid Complexes with Stereochemical Control for Molecular Modeling. **Scientific Reports**, 2021a. Disponível em: <<https://complexbuild.sparkle.pro.br/>>. Acesso em: 7 apr. 2022.

MUNGUBA, G. H. L. *et al.* **Complex Build Software**. Disponível em: <<https://complexbuild.sparkle.pro.br/>>. Acesso em: 16 mar. 2022b.

Complex Build: The Algorithm. MUNGUBA, G. H. L. *et al.* 27 Oct. 2021c. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=eGzu83c_BW8&t=47s>. Acesso em: 7 mar. 2022.

MUNGUBA, G. H. L. *et al.* The complex build algorithm to set up starting structures of lanthanoid complexes with stereochemical control for molecular modeling. **Scientific Reports**, 2 Dec. 2021d. v. 11, n. 1, p. 21493.

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **WIREs Computational Molecular Science**, 17 Jan. 2018. v. 8, n. 1.

NOCKEMANN, P. *et al.* Photostability of a highly luminescent europium β -diketonate complex in imidazolium ionic liquids. **Chemical Communications**, 2005. n. 34, p. 4354.

PASTEUR, L. Mémoire sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et sur la cause de la polarisation rotatoire. **Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences**, 1848. v. 26.

PATRASCU, A. A. *et al.* SMM Behavior Tuned by an Exchange Coupling LEGO Approach for Chimeric Compounds: First 2p–3d–4f Heterotrispin Complexes with Different Metal Ions Bridged by One Aminoxyl Group. **Inorganic Chemistry**, 7 Oct. 2019. v. 58, n. 19, p. 13090–13101.

Periodic Table of Elements - IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry. [s.d.]. Disponível em: <<https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>>. Acesso em: 14 mar. 2019.

PERSSON, K. EuCl₃ (mp-569895). **Materials Project**, Apr. 2016. Disponível em: <<https://materialsproject.org/materials/mp-569895/>>. Acesso em: 20 feb. 2022.

PETROVA, O. *et al.* Luminescent hybrid materials based on an europium organic complex and borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Dec. 2015. v. 429, p. 213–218.

PIETRO, S. DI; BARI, L. DI. The structure of MLn(hfbc) 4 and a key to high circularly polarized luminescence. **Inorganic Chemistry**, 5 Nov. 2012. v. 51, n. 21, p. 12007–12014.

PÓLYA, G. Kombinatorische Anzahlbestimmungen für Gruppen, Graphen und chemische Verbindungen. **Acta Mathematica**, 1937. v. 68, n. 0, p. 145–254.

RASHID, H. U.; YU, K.; ZHOU, J. Lanthanide(III) chelates as MRI contrast agents: A brief description. **Journal of Structural Chemistry** 2013 54:1, 26 Mar. 2013. v. 54, n. 1, p. 223–249.

RIDDELL, F. G.; ROBINSON, M. J. T. J. H. van't Hoff and J. A. Le Bel—their historical context. **Tetrahedron**, Jan. 1974. v. 30, n. 13, p. 2001–2007.

ROCHA, G. B. *et al.* Sparkle Model for AM1 Calculation of Lanthanide Complexes: Improved Parameters for Europium. **Inorganic Chemistry**, 1 Apr. 2004. v. 43, n. 7, p. 2346–2354.

ROCHA, G. B. *et al.* RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. **Journal of Computational Chemistry**, 30 Jul. 2006. v. 27, n. 10, p. 1101–1111.

ROITERSHTEIN, D. M. *et al.* An efficient route for design of luminescent composite materials based on polyethylene containing europium dibenzoylmethanate. **New Journal of Chemistry**, 2017. v. 41, n. 22, p. 13663–13672.

ROSENBERG, B. *et al.* The Inhibition of Growth or Cell Division in Escherichia coli by Different Ionic Species of Platinum(IV) Complexes. **Journal of Biological Chemistry**, Mar. 1967. v. 242, n. 6, p. 1347–1352.

SATO, S. *et al.* Luminescence of fusion materials of polymeric chain-structured lanthanide complexes. **Polymer Journal** **2015** **47:2**, 5 Nov. 2014. v. 47, n. 2, p. 195–200.

SAXE, J. D.; FAULKNER, T. R.; RICHARDSON, F. S. Optical activity of the f–f transitions in trigonal dihedral (D₃) lanthanide(III) complexes. II. Calculations. **The Journal of Chemical Physics**, 15 Feb. 1982. v. 76, n. 4, p. 1607–1623.

SCRIABIN, A. **Ausgewählte Klavierwerke**. Leipzig: Edition Peters, 1971. V. 5. Tradução: Güntehr Philipp.

SEETHALEKSHMI, S. *et al.* Lanthanide complex-derived white-light emitting solids: A survey on design strategies. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Dec. 2017. v. 33, p. 109–131.

SHI, J. Y.; MA, Z. L.; TIAN, L. A new mononuclear terbium and copper cocrystalline nitronyl nitroxide complex: synthesis, structure and magnetic properties. **Journal of Molecular Structure**, Jan. 2021. v. 1224, p. 129012.

SILVA, A. I. S. *et al.* Substantial luminescence enhancement in ternary europium complexes by coordination of different ionic ligands. **RSC Advances**, 20 Sep. 2016. v. 6, n. 93, p. 90934–90943.

SILVA, A. I. S. *et al.* Europium complexes: Luminescence boost by a single efficient antenna ligand. **ACS Omega**, 31 Oct. 2017. v. 2, n. 10, p. 6786–6794.

SILVA, Frederico Teixeira. Estereoquímica em complexos metálicos: generalização das regras de Cahn-Ingold-Prelog, enumeração, quiralidade, identificação, razões de coordenação aleatória e algoritmos. 2018. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2018.

SILVA, F. T.; LINS, S. L. S.; SIMAS, A. M. Stereoisomerism in Lanthanide Complexes: Enumeration, Chirality, Identification, Random Coordination Ratios. **Inorganic Chemistry**, 4 Sep. 2018. v. 57, n. 17, p. 10557–10567.

SOUZA, M. S. DE *et al.* Magnetic Cationic Copper(II) Chains and a Mononuclear Cobalt(II) Complex Containing [Ln(hfac)₄][−] Blocks as Counterions. **Inorganic Chemistry**, 4 Feb. 2019. v. 58, n. 3, p. 1976–1987.

SPEED, S. *et al.* Photophysical and Magnetic Properties in Complexes Containing 3d/4f Elements and Chiral Phenanthroline-Based Helicate-Like Ligands. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 10 Apr. 2017. v. 2017, n. 14, p. 2100–2111.

STEWART, J. J. P. **MOPAC2016**.

STRUHATSKA, M. *et al.* Structure and spectral properties of cationic lanthanide(III) complexes with carbacylamidophosphate (CAPH) ligand and tetraphenylborate-ion as counterion. **Inorganica Chimica Acta**, May. 2022. v. 535, p. 120844.

SUKHIKH, T. S. *et al.* A fresh look at the structural diversity of dibenzoylmethanide complexes of lanthanides. **New Journal of Chemistry**, 2019. v. 43, n. 25, p. 9934–9942.

SUN, Juan *et al.* Magnetic relaxation in $[\text{Ln}(\text{hfac})_4]^-$ anions with $[\text{Cu}(\text{hfac})\text{-radical}]_n^{n+}$ cation chains as counterions. **Dalton Transactions**, 2018. v. 47, n. 24, p. 8142–8148.

SUN, O. *et al.* A series of lanthanide(III) complexes constructed from Schiff base and β -diketonate ligands. **CrystEngComm**, 2014. v. 16, n. 45, p. 10460–10468.

SWEETING, L. M.; RHEINGOLD, A. L. Crystal disorder and triboluminescence: triethylammonium tetrakis(dibenzoylmethanato)europate. **Journal of the American Chemical Society**, 1 Apr. 1987. v. 109, n. 9, p. 2652–2658.

TANG, S.; MUDRING, A. Terbium β -Diketonate Based Highly Luminescent Soft Materials. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 18 Jul. 2009. v. 2009, n. 19, p. 2769–2775.

TOMA, H. E. Alfred Werner e Heinrich Rheinboldt: genealogia e legado científico. **Quimica Nova**, 2014. v. 37, n. 3, p. 574–581. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=61>. Acesso em: 12 may 2022.

TONG, Y.-Z. *et al.* Crystal structure and magnetism of two new 3d–4f complexes contain Mn(III) and Ln(III) (Ln=Dy, Tb) ions. **Inorganic Chemistry Communications**, Jun. 2013. v. 32, p. 32–36.

TUCKER, M. A.; COLVIN, C. B.; MARTIN, J. D. S. Substitution reactions of trichloroammine-platinate (II) ion and the trans effect. **Inorg. Chem.**, 1964. v. 3, p. 1373.

VAN'T HOFF, J. H. **La Chimie dans l'espace**. Rotterdam: P.M. Bazendijk, 1875.

VARAKSINA, Evgeniya A. *et al.* Tuning the luminescence efficiency by perfluorination of side chains in Eu^{3+} complexes with β -diketones of the thiophene series. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2021. v. 23, n. 45, p. 25748–25760.

WACHTER, E. *et al.* Geometry matters: Inverse cytotoxic relationship for: Cis / trans - Ru(II) polypyridyl complexes from cis / trans - $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. **Chemical Communications**, 9 Aug. 2016. v. 52, n. 66, p. 10121–10124.

WALES, D. J.; DOYE, J. P. K. Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms. **The Journal of Physical Chemistry A**, 1 Jul. 1997. v. 101, n. 28, p. 5111–5116.

WANG, K. *et al.* Slow magnetic relaxation in Cu-Ln heterometallic Schiff base complexes containing $\text{Ln}(\text{hfac})_4^-$ as counterions. **Inorganica Chimica Acta**, May. 2019. v. 490, p. 51–56.

WANG, L. *et al.* Review on the Electroluminescence Study of Lanthanide Complexes. **Advanced Optical Materials**, 23 Jun. 2019. v. 7, n. 11, p. 1801256.

WEI, C. *et al.* Advances in luminescent lanthanide complexes and applications. **Science China Technological Sciences**, 23 Sep. 2018. v. 61, n. 9, p. 1265–1285.

WERNER, A. Nobel Lecture: On the constitution and configuration of higher-order compounds. 1913. p. 14.

WERNER, A. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobaltatoms XII. Über optische Aktivität bei kohlestofffreien Verbindungen. **Ber Dtsch Chem Ges**, 1914. v. 47, p. 3087–3094.

WERNER, A. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. **Zeitschrift für anorganische Chemi**, 1892. v. 3, n. 1, p. 267–330.

WEYER, J. A Hundred Years of Stereochemistry—The Principal Development Phases in Retrospect. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Sep. 1974. v. 13, n. 9, p. 591–598.

WILTSHAW, E. Cisplatin in the Treatment of Cancer. **Platinum Metals Review**, 1979. v. 23, n. 3, p. 90–98.

WINTER, M. J. **Chemical Bonding**. 2. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2016.

WONG, H.-Y. *et al.* Mechanistic Investigation of Inducing Triboluminescence in Lanthanide(III) β -Diketonate Complexes. **Inorganic Chemistry**, 7 May. 2017. v. 56, n. 9, p. 5135–5140.

YI, S. *et al.* Highly luminescent and stable lyotropic liquid crystals based on a europium β -diketonate complex bridged by an ethylammonium cation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2016. v. 18, n. 39, p. 27603–27612.

YU, J. *et al.* Photophysical properties of a series of high luminescent europium complexes with fluorinated ligands. **Journal of Luminescence**, Feb. 2011. v. 131, n. 2, p. 328–335.

ZAMBLE, D. B.; LIPPARD, S. J. Cisplatin and DNA repair in cancer chemotherapy. **Trends in Biochemical Sciences**, Oct. 1995. v. 20, n. 10, p. 435–439.

ZENG, D. *et al.* Tuning the Coordination Geometries and Magnetic Dynamics of $[\text{Ln}(\text{hfac})_4]^-$ through Alkali Metal Counterions. **Inorganic Chemistry**, 21 Jan. 2014. v. 53, n. 2, p. 795–801.

ZHANG, G.-C. *et al.* Synthesis, Crystal Structures, and Photophysical Properties Investigations of Two New Pyridinium Complexes Containing $[\text{Sm}(\text{TTA})_4]^-$ and $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, 2 Aug. 2016. v. 46, n. 8, p. 1254–1259.

ZHOU, Y. *et al.* Three Giant Lanthanide Clusters Ln_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{and Eu}$) Featuring A Double-Cage Structure. **Inorganic Chemistry**, 20 Feb. 2017. v. 56, n. 4, p. 2037–2041.

ZHUO-WU *et al.* A series of counter cation-dependent tetra β -diketonate mononuclear lanthanide(III) single-molecule magnets and immobilization on pre-functionalised GaN substrates by anion exchange reaction. **Journal of Materials Chemistry C**, 2021. v. 9, n. 21, p. 6911–6922.

ZINNA, F.; BARI, L. DI. Emerging field of chiral Ln(III) complexes for OLEDs. **Lanthanide-Based Multifunctional Materials**. [S.l.]: Elsevier, 2018, p. 171–194.

ZUCCHI, G.; THUERY, P. **CCDC 803382: Experimental Crystal Structure Determination**. [S.l.]: [s.n.], 2010.

APÊNDICE A – STEREOISOMER IDS, GEOMETRIAS E ESTRUTURAS OTIMIZADAS

Tabela 22— *Stereoisomer IDs* dos complexos estudados neste trabalho. Código de referência CSD e número de depósito CCDC das estruturas devidamente referenciadas

Complexo	Cód. de Ref. CSD	Nº de Dep. CCDC	<i>Stereoisomer ID</i>
Dy(NTA) ₃ L	ITEDER01	783991	{[M(AA)(AB)3] BTPR-8 C1 c 1 A [1 7 5 2 8 6 4 3]}
Dy(NTA) ₃ L	ITEDER	783990	{[M(AA)(AB)3] TDD-8 Cs a 1 B [1 2 6 8 4 3 7 5]}
[Eu(NTA) ₄] ⁻	FUXSOH	679355	{[M(AB)4] TDD-8 S4 a 2 D' [3 2 8 5 1 7 6 4]}
[Eu(NTA) ₄] ⁻	FUSXUN	679356	{[M(AB)4] SAPR-8 C2 c 2 B [1 3 4 8 2 7 6 5]}
Eu(fod) ₃ (2-Pyr) ₂	—	1542450	{[Ma2(AB)3] SAPR-8 C1 c 1 A [1 4 5 8 6 2 7 3]}
[Ce(fdh) ₄] ⁻	NOJTAH(1)	1221947	{[M(AB)4] SAPR-8 C2 c 2 B [1 3 4 8 6 7 2 5]}
[Ce(fdh) ₄] ⁻	NOJTAH(2)	1221947	{[M(AB)4] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 3 6 8 7 5 2]}
[Ce(fdh) ₄] ⁻	NOJTEL	1221948	{[M(AB)4] SAPR-8 D2 c 4 C [1 4 8 3 2 6 7 5]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	FIDNIP	1155890	{[M(AA)4] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	FIDNOV	1155891	{[M(AA)4] SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	XIWTUS	1297041	{[M(AA)4] TDD-8 S4 a 2 B' [1 2 3 4 6 7 8 5]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	GUVWAW(1)	775044	{[M(AA)4] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}

[Eu(DBM) ₄] ⁻	GUVWAW(2)	775044	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	GOKWUA	803382	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	DAPZEC	1062305	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	HAYTUZ(1)	1540564	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	FIDNIP02	1430893	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	GOKWUA01	1567021	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	MIJYOW	1844860	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	FIDNIP03(1)	1951676	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	FIDNIP03(2)	1951676	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	FIDNIP03(3)	1951676	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	PORTAU(1)	1951675	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	PORTAU(2)	1951675	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}
[Eu(DBM) ₄] ⁻	KOGDIW	1911025	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
[Nd(DBM) ₄] ⁻	AXIFES	229464	{[M(AA) ₄] CU-8 D4h a 8 B [1 4 5 7 2 3 8 6]}
[Nd(DBM) ₄] ⁻	LOLWEQ(1)	938754	{[M(AA) ₄] TDD-8 S4 a 2 B' [1 2 3 4 6 7 8 5]}
[Nd(DBM) ₄] ⁻	LOLWEQ(2)	938754	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 2 3 4 5 6 7 8]}
[Nd(DBM) ₄] ⁻	SIQKEL	1829216	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2d a 4 C

			[3 1 8 7 2 4 5 6]}
[Nd(DBM) ₄] ⁻	ATEVED	2070667	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
[Dy(DBM) ₄] ⁻	QEKHAS	1551449	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
[Dy(DBM) ₄] ⁻	KOGDUI(1)	1911027	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
[Dy(DBM) ₄] ⁻	KOGDUI(2)	1911027	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
[Dy(DBM) ₄] ⁻	KOGDUI(3)	1911027	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
[Dy(DBM) ₄] ⁻	KOGDUI(4)	1911027	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
[Dy(DBM) ₄] ⁻	ATEVON(1)	2070669	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}
[Dy(DBM) ₄] ⁻	ATEVON(2)	2070669	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2d a 4 C [3 1 8 7 2 4 5 6]}
[Dy(DBM) ₄] ⁻	ATEWAA(1)	2070671	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}
[Dy(DBM) ₄] ⁻	ATEWAA(2)	2070671	{[M(AA) ₄] TDD-8 S4 a 2 B' [1 2 3 4 6 7 8 5]}
[Dy(DBM) ₄] ⁻	ATEVUT	2070670	{[M(AA) ₄] SAPR-8 C2 c 2 A [1 6 4 2 8 7 5 3]}
[Yb(hfac) ₄] ⁻	ROPHEL	980754	{[M(AA) ₄] SAPR-8 C2 c 2 A [1 6 4 2 8 7 5 3]}
[Yb(hfac) ₄] ⁻	HAPDIO(1)	1509188	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D4 c 8 C [1 3 2 5 4 6 8 7]}
[Yb(hfac) ₄] ⁻	HAPDIO(2)	1509188	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 2 3 4 5 6 7 8]}
[Tb(hfac) ₄] ⁻	FUTLEM	727039	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 2 3 4 5 6 7 8]}
[Tb(hfac) ₄] ⁻	FUTLAI(1)	727038	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 4 3 2 5 8 7 6]}

[Tb(hfac) ₄] ⁻	FUTLAI(2)	727038	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 2 3 4 5 6 7 8]}
[Tb(hfac) ₄] ⁻	GARPUM	868254	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D4 c 8 C [1 2 3 4 5 6 7 8]}
[Tb(hfac) ₄] ⁻	FILTUR	856990	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
[Tb(hfac) ₄] ⁻	WOCQAJ(1)	1877560	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 4 3 2 5 8 7 6]}
[Tb(hfac) ₄] ⁻	WOCQAJ(2)	1877560	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 2 3 4 5 6 7 8]}
[Tb(hfac) ₄] ⁻	BOSVUD	1922792	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D4 c 8 C [1 2 3 4 5 6 7 8]}
[Tb(hfac) ₄] ⁻	XIRZOQ	1922792	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D4 c 8 C [1 3 2 5 4 6 8 7]}
[Tb(hfac) ₄] ⁻	BOYNAH	1973650	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 4 3 2 5 8 7 6]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	ROPREV	974256	{[M(AA) ₄] SAPR-8 C2 c 2 A [1 6 4 2 8 7 5 3]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	NIZMEQ(1)	954106	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	NIZMEQ(2)	954106	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 8 4 2 7 6 5 3]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	NAWJIH(1)	1527500	{[M(AA) ₄] SAPR-8 C2 c 2 A [1 6 4 2 8 7 5 3]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	NAWJIH(2)	1527500	{[M(AA) ₄] SAPR-8 C2 c 2 A [1 4 6 8 2 7 3 5]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	NAWJON(1)	1527499	{[M(AA) ₄] SAPR-8 C2 c 2 A [1 6 4 2 8 7 5 3]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	NAWJON(2)	1527499	{[M(AA) ₄] SAPR-8 C2 c 2 A [1 4 6 8 2 7 3 5]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	HAPDUA	1509190	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	MEVJIJ	1811780	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2 c 4 B"

			[1 2 3 4 5 6 7 8]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	SEZJAL	1831069	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D2 c 4 B [1 4 8 7 2 6 3 5]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	VIDFIA	1839229	{[M(AA) ₄] SAPR-8 C2 c 2 A [1 4 6 8 2 7 3 5]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	XIRZUW	1872836	{[M(AA) ₄] SAPR-8 D4 c 8 C [1 3 2 5 4 6 8 7]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	XISBAF(1)	1872837	{[M(AA) ₄] SAPR-8 C2 c 2 A [1 4 6 8 2 7 3 5]}
[Dy(hfac) ₄] ⁻	XISBAF(2)	1872837	{[M(AA) ₄] SAPR-8 C2 c 2 A [1 6 4 2 8 7 5 3]}
[Ce(TTA) ₄] ⁻	QFTBCE	1242744	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 3 2 8 7 5 6]}
[Ce(TTA) ₄] ⁻	FOQREJ	703423	{[M(AB) ₄] TDD-8 C2 c 2 B [1 4 3 2 5 8 7 6]}
[Ce(TTA) ₄] ⁻	ZESFOV	1572745	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 3 4 8 2 7 6 5]}
[Yb(TTA) ₄] ⁻	MOPLUZ(1)	695448	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 2 3 8 4 7 6 5]}
[Yb(TTA) ₄] ⁻	MOPLUZ(2)	695448	{[M(AB) ₄] SAPR-8 D2 c 4 C [1 8 7 4 6 5 3 2]}
[Yb(TTA) ₄] ⁻	HAPFEM	1509192	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 2 5 8 3 7 6]}
[Yb(TTA) ₄] ⁻	ZERXOM	1572756	{[M(AB) ₄] TDD-8 C1 c 1 A [1 2 3 4 6 8 5 7]}
[Eu(TTA) ₄] ⁻	CIRKET	1126077	{[M(AB) ₄] TDD-8 C1 c 1 A [1 3 8 4 6 2 5 7]}
[Eu(TTA) ₄] ⁻	YEGYEO	1300919	{[M(AB) ₄] TDD-8 C2 c 2 B [2 3 6 7 5 8 1 4]}
[Eu(TTA) ₄] ⁻	PUGKIL	1238962	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 3 2 8 7 5 6]}
[Eu(TTA) ₄] ⁻	VAQDIA	1280079	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C1 c 1 A [1 2 7 8 4 3 6 5]}

[Eu(TTA) ₄] ⁻	JAXBEQ	271619	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C1 c 1 A [1 2 7 8 4 3 6 5]}
[Eu(TTA) ₄] ⁻	CIXDOD	665178	{[M(AB) ₄] TDD-8 C1 c 1 A [1 2 3 4 6 8 5 7]}
[Eu(TTA) ₄] ⁻	AWILUP	1497194	{[M(AB) ₄] TDD-8 C1 c 1 A [1 4 3 2 6 7 5 8]}
[Eu(TTA) ₄] ⁻	OXEREQ	1033959	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 3 4 8 2 7 6 5]}
[Eu(TTA) ₄] ⁻	YUHRIE	971265	{[M(AB) ₄] TDD-8 C1 c 1 A [1 8 3 4 7 5 2 6]}
[Eu(TTA) ₄] ⁻	EJULIG	789625	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 3 4 8 2 7 6 5]}
[Eu(TTA) ₄] ⁻	DAPYIF	1407234	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 3 4 8 2 7 6 5]}
[Eu(TTA) ₄] ⁻	DAPYOL	1407236	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 3 4 8 2 7 6 5]}
[Sm(TTA) ₄] ⁻	FODJAJ	1158232	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 3 2 8 7 5 6]}
[Sm(TTA) ₄] ⁻	XOGYIB(1)	112912	{[M(AB) ₄] TDD-8 C2 c 2 B [2 5 4 7 3 8 1 6]}
[Sm(TTA) ₄] ⁻	XOGYIB(2)	112912	{[M(AB) ₄] TDD-8 S4 a 2 D' [1 4 6 7 3 5 8 2]}
[Sm(TTA) ₄] ⁻	XOGYOH	112913	{[M(AB) ₄] TDD-8 S4 a 2 D' [3 2 8 5 1 7 6 4]}
[Sm(TTA) ₄] ⁻	FOTPEK	712706	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C1 c 1 A [1 2 7 8 4 3 6 5]}
[Sm(TTA) ₄] ⁻	EJUMIH	981462	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 3 4 8 2 7 6 5]}
[Sm(TTA) ₄] ⁻	ZESGAI	1572754	{[M(AB) ₄] TDD-8 C1 c 1 A [1 2 3 4 6 8 5 7]}
Nd(TTA) ₃ (TPPO) ₂	TFPOND	1270270	{[Ma ₂ (AB) ₃] TDD-8 C1 c 1 A A [2 6 8 1 3 7 5 4]}

Nd(TTA) ₃ (TPPO) ₂	TFPOND02	1558841	{[Ma ₂ (AB) ₃] TDD-8 C1 c 1 A [2 1 8 6 3 4 5 7]}
Dy(DBM) ₃ (bpy)	CURDAW	1062450	{[M(AA) ₃ (BB)] SAPR-8 C1 c 1 A [1 8 4 2 7 6 5 3]}
Dy(DBM) ₃ (bpy)	CURDAW01	1852292	{[M(AA) ₃ (BB)] SAPR-8 C1 c 1 A [1 8 4 2 7 6 5 3]}
Dy(DBM) ₃ (bpy)	CURDAW02	1900925	{[M(AA) ₃ (BB)] TDD-8 Cs a 1 B [3 1 8 7 2 4 5 6]}
Dy(DBM) ₃ (bpy)	CURDAW03	1900926	{[M(AA) ₃ (BB)] SAPR-8 C1 c 1 A [1 4 8 7 2 6 3 5]}
Eu(TTA) ₃ (phen)	MOYFEL	107068	{[M(AA)(AB) ₃] SAPR-8 C1 c 1 A [1 3 4 8 6 7 2 5]}
Eu(TTA) ₃ (phen)	DAPYAX	1406118	{[M(AA)(AB) ₃] TDD-8 Cs a 1 B [1 2 6 8 4 3 7 5]}
Eu(TTA) ₃ (phen)	DAPYAX01(1)	2081277	{[M(AA)(AB) ₃] TDD-8 Cs a 1 B [1 2 6 8 4 3 7 5]}
Eu(TTA) ₃ (phen)	DAPYAX01(2)	2081277	{[M(AA)(AB) ₃] TDD-8 Cs a 1 B [1 2 6 8 4 3 7 5]}
Dy(hfac) ₃ (H ₂ O) ₂	DUNZIY	1938912	{[Ma ₂ (AA) ₃] SAPR-8 C2 c 2 B [1 6 4 2 8 5 3 7]}
Dy(hfac) ₃ (H ₂ O) ₂	DUPGUT	1938913	{[Ma ₂ (AA) ₃] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 6 8 2 5 7 3]}
Dy(hfac) ₃ (H ₂ O) ₂	VENXUJ	920750	{[Ma ₂ (AA) ₃] TDD-8 C2 c 2 B' [1 3 7 4 2 6 5 8]}
Dy(hfac) ₃ (H ₂ O) ₂	ZIJHUY	1848211	{[Ma ₂ (AA) ₃] TDD-8 Cs a 1 B'' [3 1 6 2 7 4 8 5]}
Eu(NTA) ₃ (phen)	QARROR	221872	{[M(AA)(AB) ₃] TDD-8 C1 c 1 A [3 7 8 1 2 6 5 4]}
Eu(NTA) ₃ (phen)	QAMLEX(1)	734129	{[M(AA)(AB) ₃] SAPR-8 C1 c 1 A [1 4 3 6 8 7 5 2]}
Eu(NTA) ₃ (phen)	QAMLEX(2)	734129	{[M(AA)(AB) ₃] SAPR-8 C1 c 1 A [1 4 3 6 8 7 5 2]}

Eu(NTA) ₃ (phen)	QAMLEX01	1853899	{[M(AA)(AB)3] SAPR-8 C1 c 1 A [1 4 3 6 8 7 5 2]}
Eu(NTA) ₃ (phen)	GUTXUQ	1057109	{[M(AA)(AB)3] SAPR-8 C1 c 1 A [1 4 5 8 6 2 7 3]}
[La(ACDA)] ⁻	VAGCAL	2044404	—
[La(ACDA)] ⁻	VAGBUE	2044401	—
[Tb(hfac) ₃ (H ₂ O) (NIT-PhOPyrim)]	TAQNOS	2093213	{[Mab(AA)3] TDD-8 C1 c 1 A [1 2 5 4 3 6 8 7]}
[Tb(L) ₂ (bpy) ₂] ⁺	—	—	{[M(AA) ₂ (AB) ₂] SAPR-8 C1 c 1 A [1 2 4 8 6 5 3 7]}
[La(TMSA) ₄] ³⁺	QAKWEE	154140	{[M(AA) ₄] TDD-8 D2 c 4 B" [1 4 3 2 5 8 7 6]}
[Ce(etbd) ₄] ⁻	PUTQAW	1239985	{[M(AB) ₄] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 3 2 8 7 5 6]}
Pr(OPh ₂ PNPPh ₂ O) ₃	ZAXRUL	1309788	{[M(AA) ₃] OC-6 D3 c 6 A [1 2 5 4 3 6]}
Nd[CH ₂ (CH ₂) ₄ C ONC ₄ H ₉] ₃ (NO ₃) ₃	TUPYOS	1277091	{[Ma ₃ (AA) ₃] TCTPR-9 C3 c 3 C [5 4 3 9 2 6 8 1 7]}
[Sm(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₃ (C ₇ H ₁₀ N ₂)]	XAXYAW	153880	{[Ma(AA) ₃] COC-7 C1 c 1 A [1 3 7 2 6 4 5]}
Eu(acac-F ₇) ₃ (OPPh ₃) ₂	MIHNOG	171065	{[Ma ₂ (AA) ₃] SAPR-8 C2 c 2 B [1 6 4 2 8 5 3 7]}
[Gd(C ₁₇ H ₁₇ N ₂) ₃]	WEWNOB	1292689	{[M(AA) ₃] OC-6 D3 c 6 A [1 2 3 4 5 6]}
[TbCl ₂ (L)(THF) ₂]	BUJCAL	714961	{[Ma ₂ b ₂ (AA)] OC-6 C2v a 2 B [1 2 4 6 5 3]}
Dy(OPh ₂ PNPPh ₂ O) ₃	ZAXSAS	1309789	{[M(AA) ₃] OC-6 D3 c 6 A [1 2 5 4 3 6]}
Ho(PhCOCHCOPh) ₃ . H ₂ O	PHPRHO10	1232592	{[Ma(AA) ₃] COC-7 C3 c 3 C [2 1 3 5 6 7 4]}

Er(NO ₃) ₃ [(i-C ₃ H ₇ O) ₂ P(O)CH-[C(O) N(C ₂ H ₅) ₂][CH ₂ C (O)N(C ₂ H ₅) ₂]] ₂ -H ₂ O	DOGKEP	1143489	{[Ma2b(AA)3] MFF-9 C1 c 1 A [2 1 6 4 9 3 5 7 8]}
Th(acac-F ₇) ₃ (OPPh ₃) ₂	MIHPAU	171068	{[Ma2(AA)3] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 6 8 2 5 7 3]}
[Yb(bpy) ₃] ³⁺	RENXIR	1248438	{[M(AA)3] OC-6 D3 c 6 A [1 2 5 4 3 6]}
Lu(O-2,6-i- Pr ₂ C ₆ H ₃) ₃ (THF) ₂	POGWEN	1236083	{[Ma3b2] SPY-5 C2v a 2 B [1 2 4 3 5]}

Fonte: o autor (2022)

Tabela 23 — Conjunto completo de formas de poliedro de coordenação disponíveis no
Complex Build Software versão 1.0.0

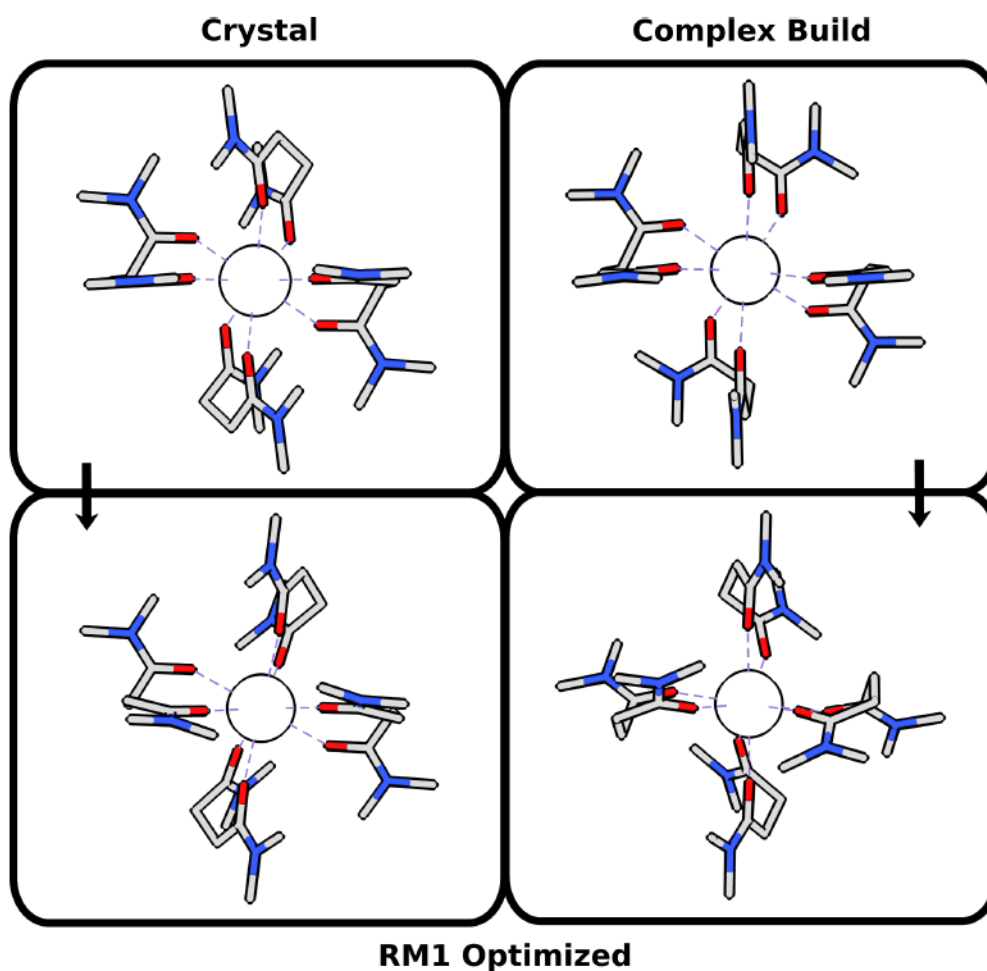
Número de Coordenação	Símbolo Forma Poliédrica	Nome Forma Poliédrica
1	L-1	Linear
2	L-2	Linear
	A-2	Angular
3	TP-3	Trigonal plana
	TPY-3	Trigonal piramidal
	TS-3	Forma T
4	SP-4	Quadrática plana
	SS-4	Gangorra
	T-4	Tetraedro
	vTBPY-4	Bipirâmide trigonal com vacância axial
5	PP-5	Pentágono
	SPY-5	Pirâmide Quadrada
	TBPY-5	Bipirâmide trigonal
6	HP-6	Hexágono
	OC-6	Octaedro
	PPY-6	Pirâmide pentagonal

	TPR-6	Prisma trigonal
7	COC-7	Octaedro monoencapuçado
	CTPR-7	Prisma trigonal monoencapuçado
	HP-7	Heptágono
	HPY-7	Pirâmide hexagonal
	PBPY-7	Bipirâmide pentagonal
8	BTPR-8	Prisma trigonal biencapuçado
	CU-8	Cúbica
	ETBPY-8	Prisma trigonal alongado
	HBPY-8	Bipirâmide hexagonal
	HPY-8	Pirâmide heptagonal
	OP-8	Octógono
	SAPR-8	Antiprisma quadrado
	TDD-8	Dodecaedro triangular
9	CCU-9	Cubo monoencapuçado
	CSAPR-9	Antiprisma monoencapuçado
9	EP-9	Eneágono
	HBPY-9	Bipirâmide heptagonal
	HH-9	<i>Hula Hoop</i>
	JTC-9	Cúpula triangular
	JTDIC-9	Icosaedro tridiminuído
	MFF-9	<i>Muffin</i>
	OPY-9	Pirâmide octagonal

	TCTPR-9	Prisma trigonal triencapuçado
10	JBCSAPR-10	Antiprisma quadrado biencapuçado
	JSPC-10	Esfenocorona
	TD-10	Tetradecaedro

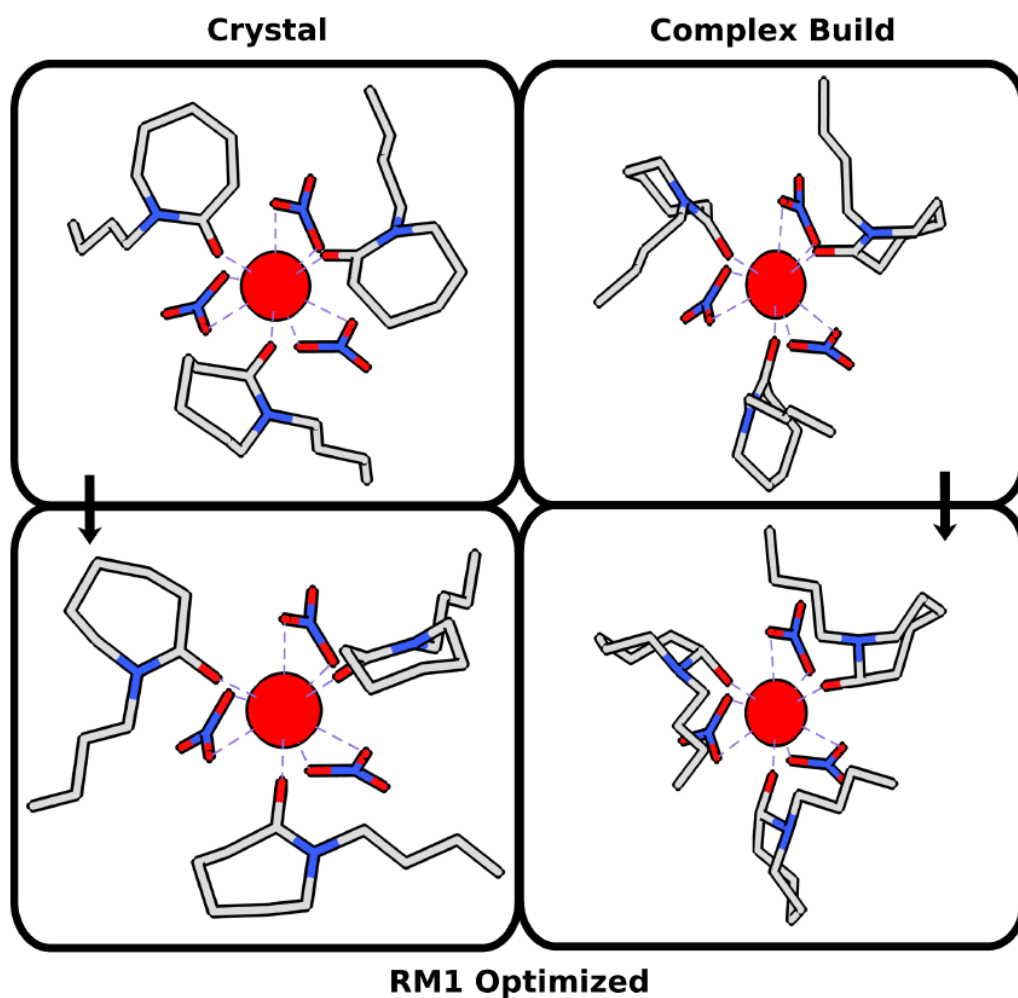
Fonte: o autor (2022)

Figura 81 — Complexo de lantânio(III) $[\text{La}(\text{TMSA})_4]^{3+}$ de *stereoisomer ID* $\{[\text{M}(\text{AA})_4] \text{ TDD-8 D2 c 4 B'' [1 4 3 2 5 8 7 6]}\}$ e código de referência CSD QAKWEE. Os quatros ligantes bidentados são simétricos, neutros a apresentam relativa flexibilidade



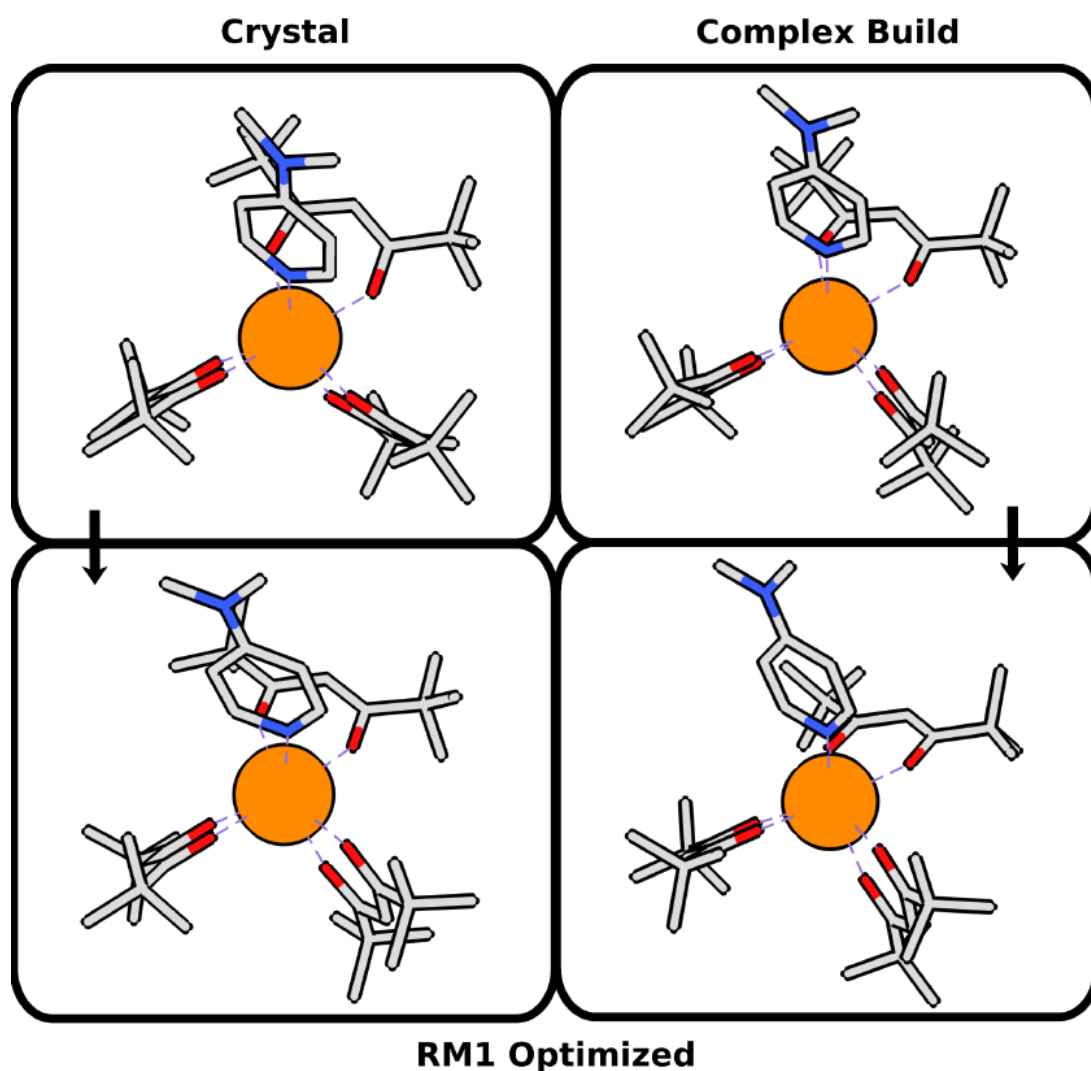
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021a, p. 4)

Figura 82 — Complexo de neodímio(III) $\text{Nd}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CONC}_4\text{H}_9]_3(\text{NO}_3)_3$ de *stereoisomer ID* $\{[\text{Ma3}(\text{AA})_3] \text{ TCTPR-9 C3 c 3 C [5 4 3 9 2 6 8 1 7]}\}$ e código de referência CSD TUPYOS. O ligante com anel de sete membros N-butilcaprolactam-O tem a liberdade de rotacionar em torno de seu ângulo de de volante, o que faz com que as estruturas se diferenciem quanto à orientação do ligante. No entanto, tanto a estrutura cristalográfica quanto a produzida pelo Complex Build mantêm a mesma conformação estereoquímica após a otimização pelo modelo RM1



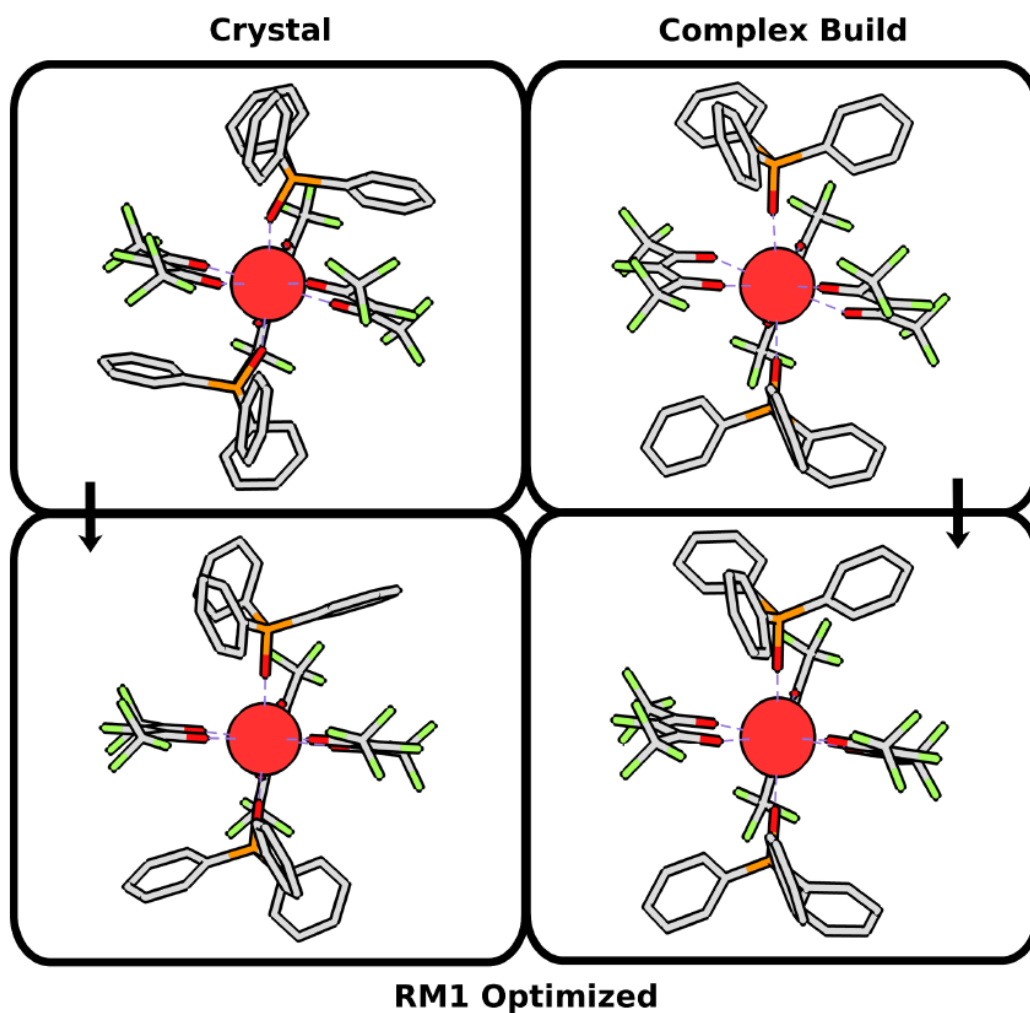
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021a, p. 7)

Figura 83 — Complexo de samário(III) $[\text{Sm}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)]$ de *stereoisomer ID* $\{[\text{Ma}(\text{AA})_3] \text{COC-7 C1 c 1 A [1 3 7 2 6 4 5]}\}$ e código de referência CSD XAXYAW. Tanto a conformação estereoquímica quanto a orientação estrutural dos ligantes são preservadas pelos ligantes em ambas as estruturas após as otimizações, resultando em geometrias otimizadas finais bastante semelhantes



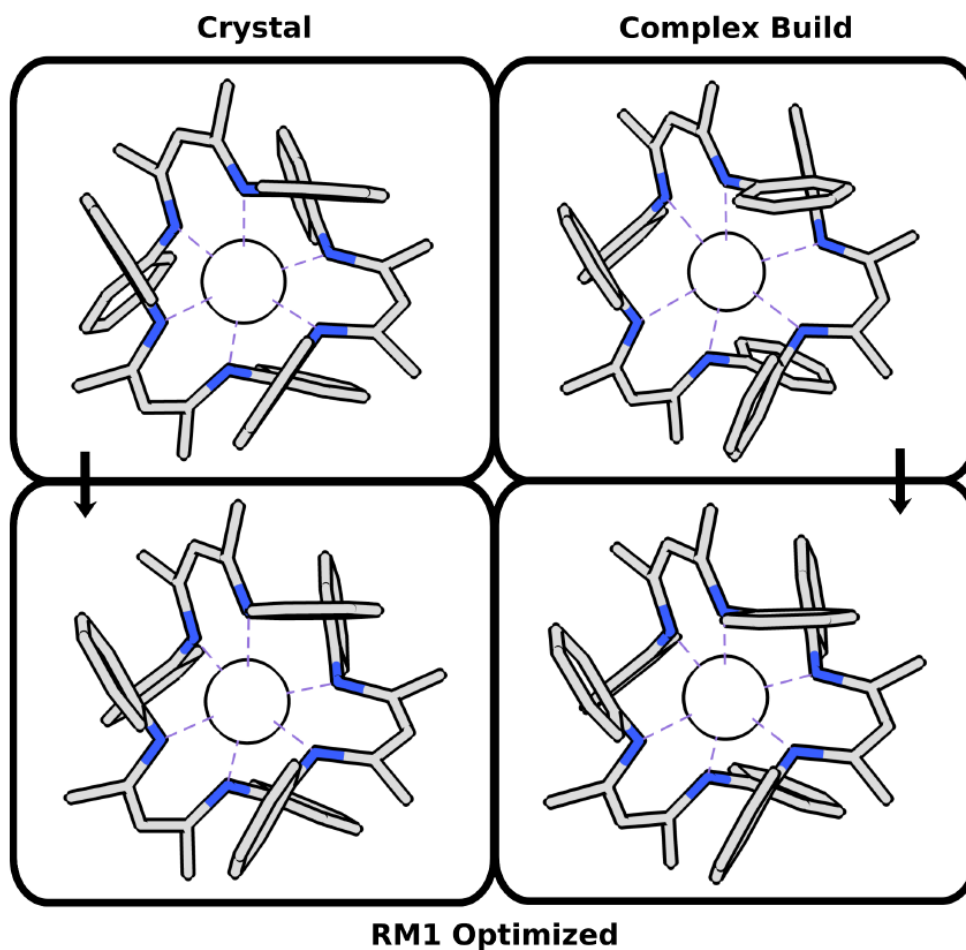
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021a, p. 8)

Figura 84 — Complexo de európio(III) $\text{Eu}(\text{acac-F}_7)_3(\text{OPPh}_3)_2$ de *stereoisomer ID* {[Ma2(AA)3] SAPR-8 C2 c 2 B [1 6 4 2 8 5 3 7]} e código de referência CSD MIHNOG. Apesar das torções das ligações sigma e dos ligantes volumosos, as estruturas finais oimizadas são bastantes semelhantes, e preservam a sua estereoquímica



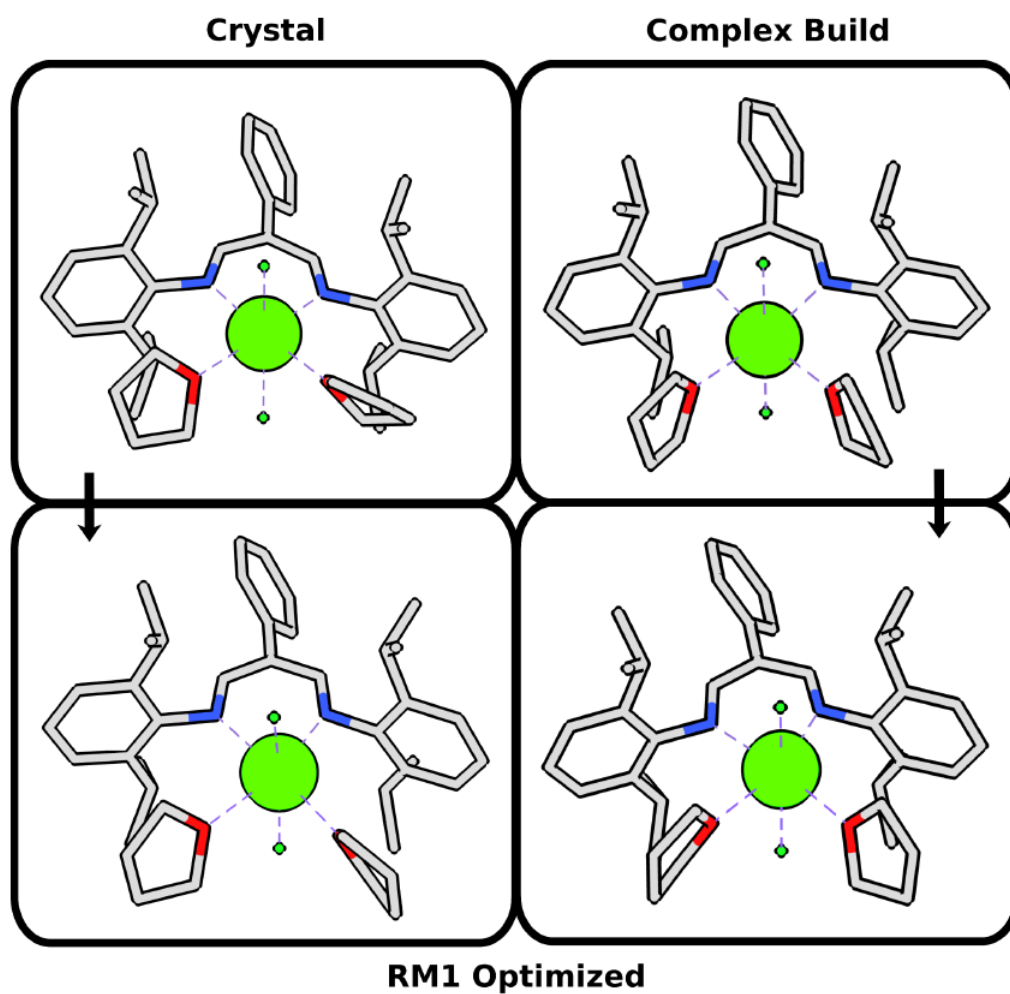
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021a, p. 9)

Figura 85 — Complexo de gadolínio(III) $[\text{Gd}(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2)_3]$ de *stereoisomer ID* $\{[\text{M}(\text{AA})_3] \text{ OC-6 D3 c 6 A [1 2 3 4 5 6]}\}$ e código de referência CSD WEWNOB. Ambas as estruturas levam a geometrias finais bastante semelhantes, com a mesma conformação estereoquímica, demonstrando mais uma vez a capacidade do algoritmo Complex Build de gerar boas estruturas de partida



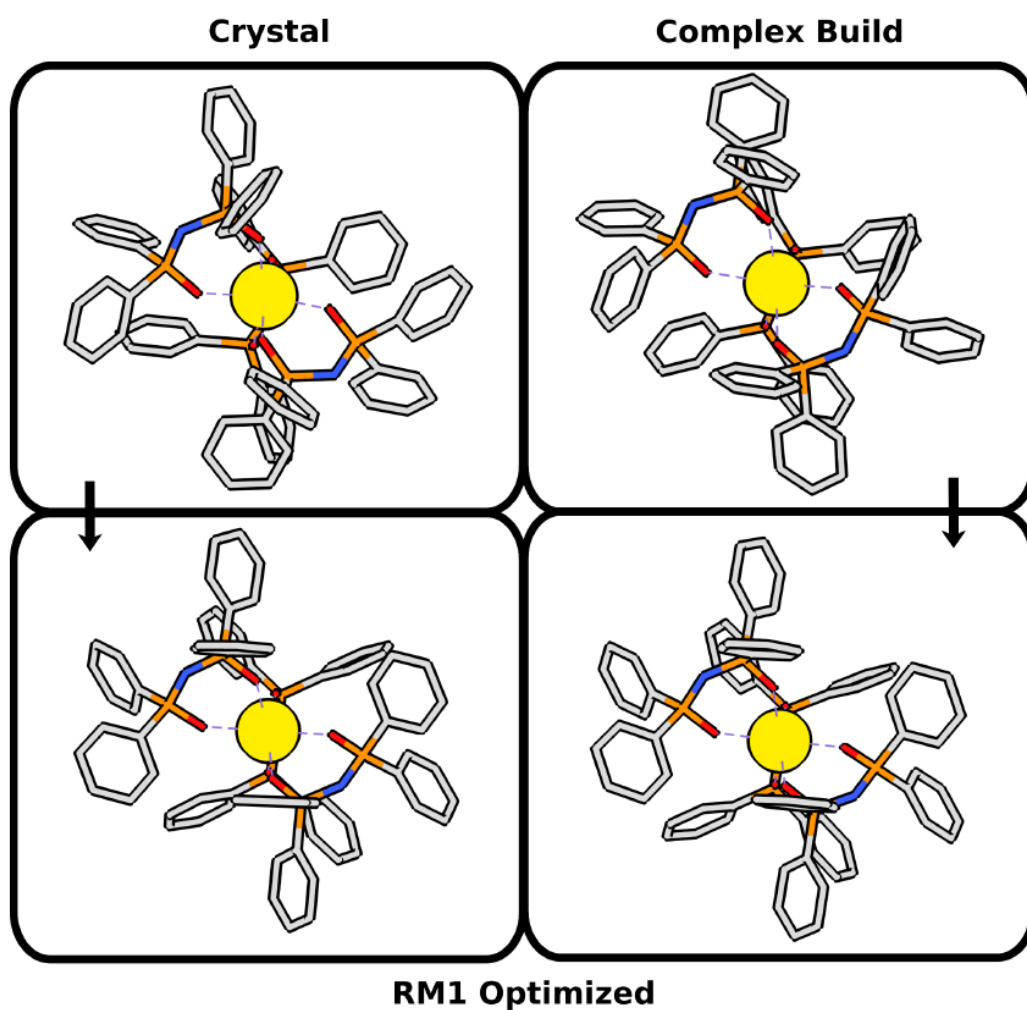
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021a, p. 10)

Figura 86 — Complexo de térbio(III) $[\text{TbCl}_2(\text{L})(\text{THF})_2]$ de *stereoisomer ID* {[Ma2b2(AA)] OC-6 C2v a 2 B [1 2 4 6 5 3]} e código de referência CSD BUJCAL. As principais diferenças entre as estruturas estão nas orientações dos ligantes monodentados tetraidrofuranos, resultados da liberdade de rotação dos ângulos de volantes. Entretanto, ambas as geometrias mantêm a conformação stereoquímica



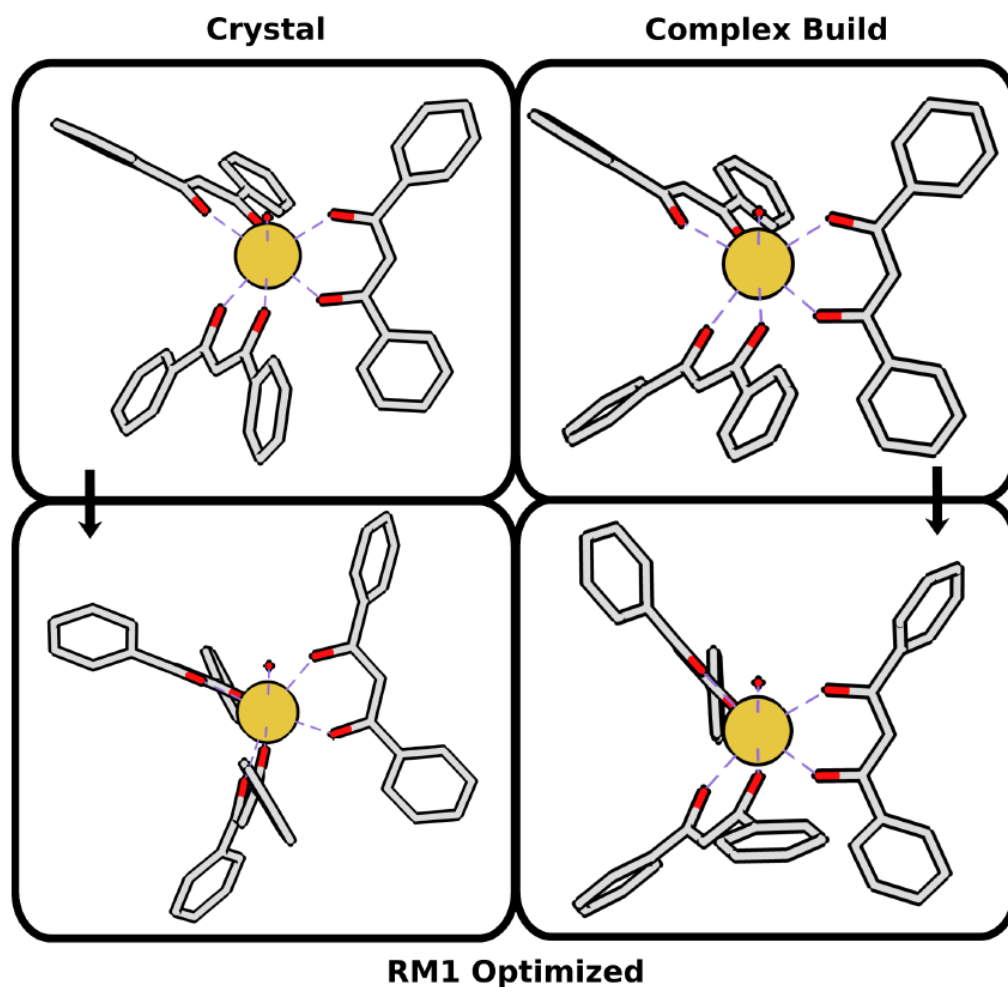
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021a, p. 11)

Figura 87 — Complexo de disprósio(III) $\text{Dy}(\text{OPh}_2\text{PNPPh}_2\text{O})_3$ de *stereoisomer ID* {[M(AA)3] OC-6 D3 c 6 A [1 2 5 4 3 6]} e código de referência CSD ZAXSAS. As quatro estruturas são bastante similares e as geometrias otimizadas finais correspondem quase que as mesmas



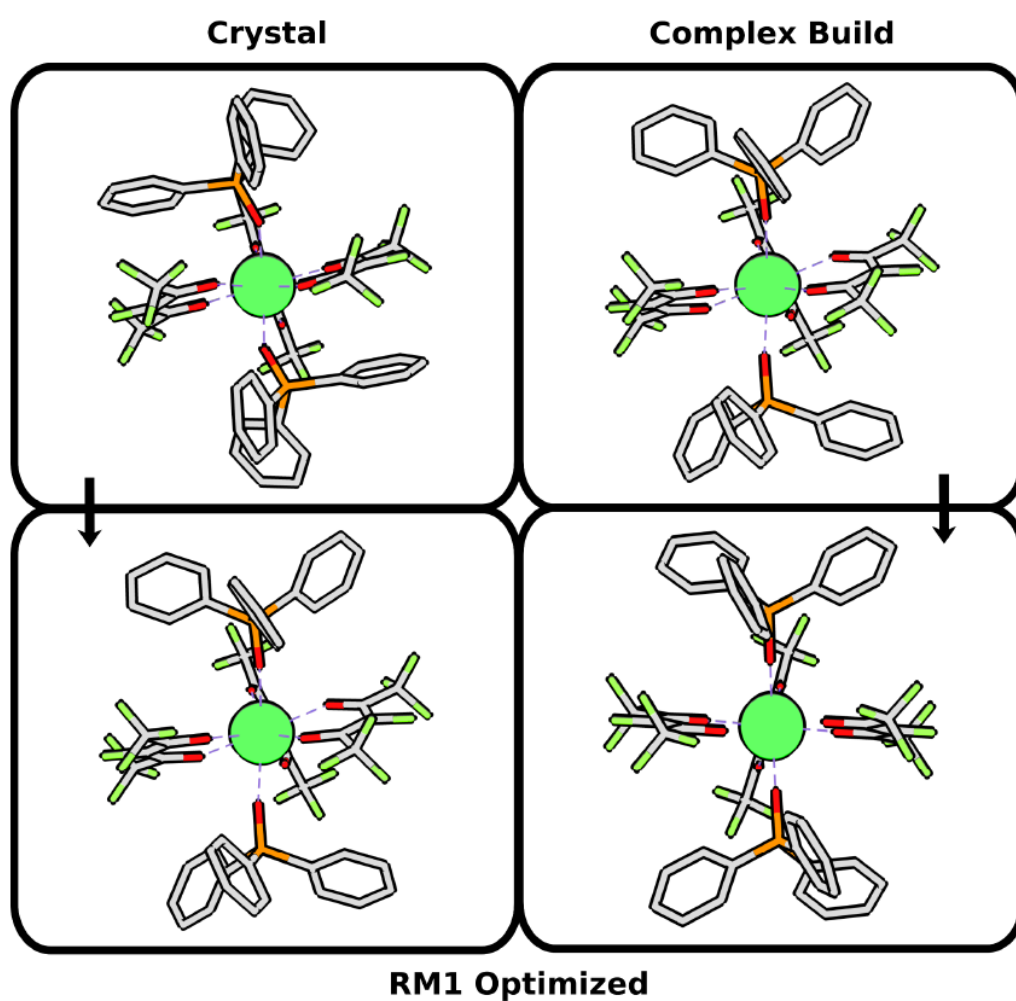
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021a, p. 12)

Figura 88 — Complexo de hólmio(III) $\text{Ho}(\text{PhCOCHCOPh})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de *stereoisomer ID* $\{[\text{Ma}(\text{AA})_3] \text{COC-7 C3 c 3 C [2 1 3 5 6 7 4]}\}$ e código de referência CSD PHPRHO10. Pela orientação das estruturas mostradas nas figuras, o ligante β -dicetonato abaixo do centro metálico apresenta uma orientação de coordenação diferente na geometria otimizada a partir da estrutura cristalográfica, o que faz com que essa corresponda a um estereoisômero diferente da estrutura otimizada a partir da geometria de partida do Complex Build Software, que mantém a conformação estereoquímica original



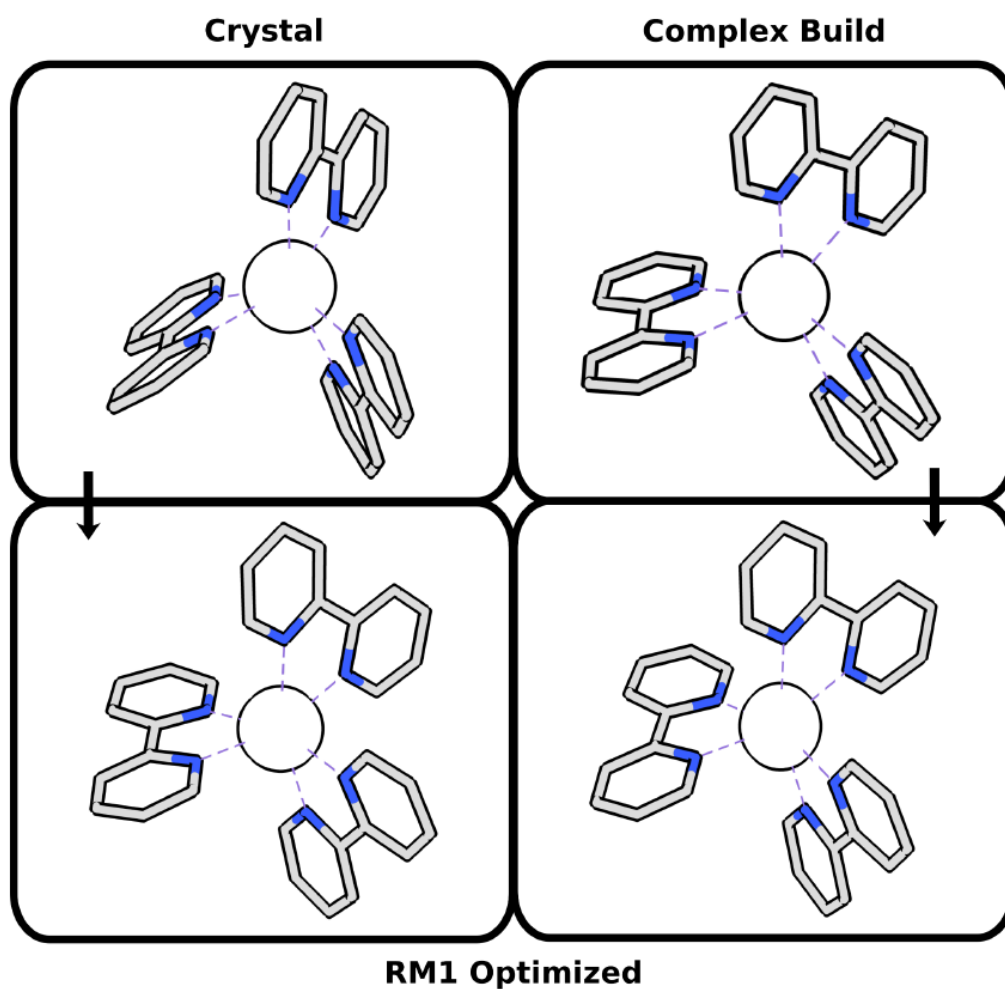
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021a, p. 13)

Figura 89 — Complexo de túlio(III) $\text{Th}(\text{acac-F}_7)_3(\text{OPPh}_3)_2$ de *stereoisomer ID* {[Ma2(AA)3] SAPR-8 C2 c 2 B [1 4 6 8 2 5 7 3]} e código de referência CSD MIHPAU. Note que há uma inversão esquerda-direita na inclinação dos ligantes bidentados após a otimização da estrutura produzida pelo Complex Build. Isso faz com que a geometria assuma uma nova conformação estereoquímica, mais especificamente a do par enantiomérico da estrutura inicial, com o seguinte vetor de permutação: [1 6 4 2 8 5 3 7]. Em alguns casos, pequenas variações na estrutura de partida são suficientes para que ela assuma um novo estereoisômero de coordenação



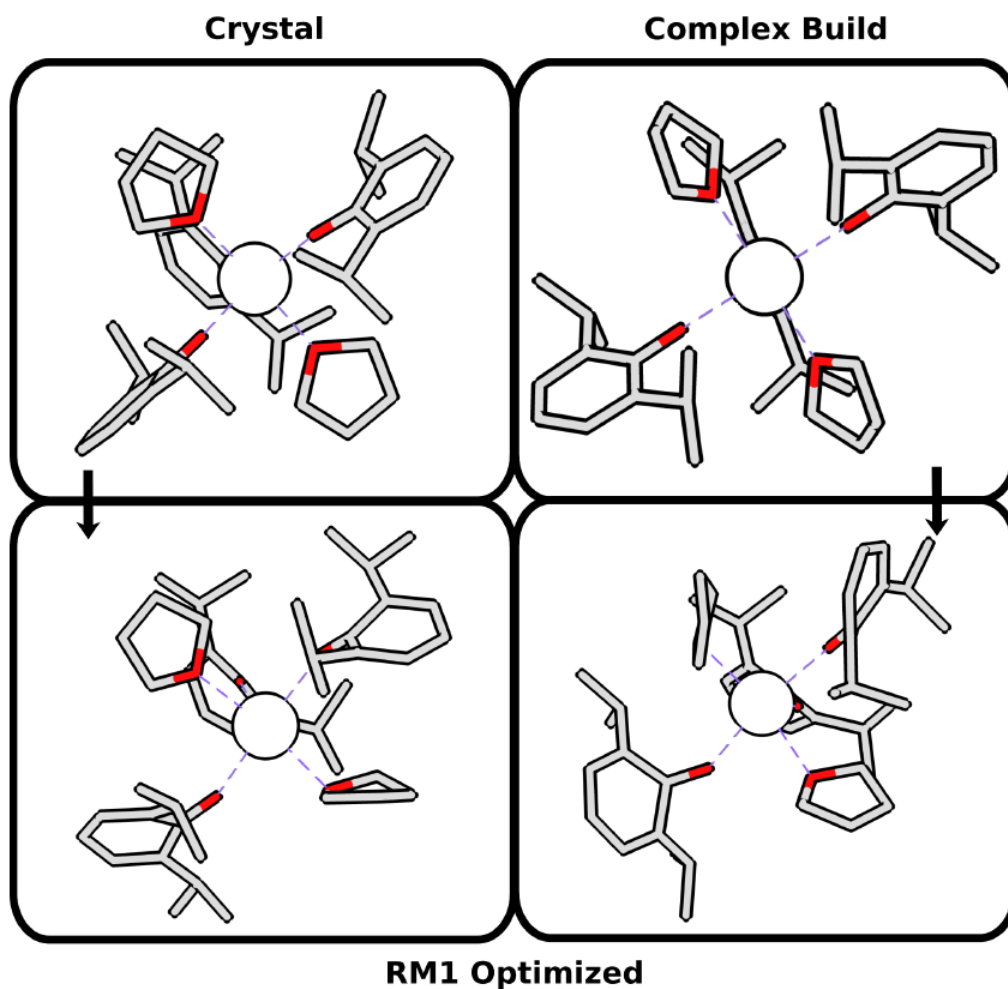
Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021a, p. 15)

Figura 90 — Complexo de itérbio(III) $[\text{Yb}(\text{bpy})_3]^{3+}$ de *stereoisomer ID* {[M(AA)3] OC-6 D3 c 6 A [1 2 5 4 3 6]} e código de referência CSD RENXIR. Apesar das relativas diferenças nas estruturas de partida, decorrente das liberdades de rotação dos ângulos de dobradiças do ligante 2,2-bipiridina, ambas as estruturas otimizadas são bastante semelhante, praticamente idênticas



Fonte: Munguba; Urquiza-Carvalho; Silva, F. T.; Simas (2021a, p. 16)

Figura 91 — Complexo de lutécio(III) $\text{Lu}(\text{O}-2,6\text{-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3(\text{THF})_2$ de *stereoisomer ID* {[Ma3b2] SPY-5 C2v a 2 B [1 2 4 3 5]} e código de referência CSD POGWEN. As maiores diferenças entre as estruturas estão nas liberdades de rotações dos ligantes monodentados de rotacionarem em torno de seus ângulos de volantes. Ainda assim, as geometrias otimizadas preservam suas conformações estereoquímicas originais



Fonte: MUNGUBA; URQUIZA-CARVALHO; SILVA, F. T.; SIMAS (2021a, p. 17)