



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

Sanderson Hudson da Silva Malta

**Modelagem Computacional da Hidrólise e do Potencial
Redox de Aquacomplexos de íons Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+} e Eu^{3+}**

Recife

2018

SANDERSON HUDSON DA SILVA MALTA

Modelagem Computacional da Hidrólise e do Potencial Redox de Aquacomplexos de íons Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+} e Eu^{3+}

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

Área de Concentração: Ciência em Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

M261m Malta, Sanderson Hudson da Silva
Modelagem Computacional da Hidrólise e do Potencial Redox
de Aquacomplexos de íons Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+} e Eu^{3+} /
Sanderson Hudson da Silva Malta. – 2019.
87 f.: fig., tab.

Orientador: Ricardo Luiz Longo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2019.
Inclui referências.

1. Ciclos Termodinâmicos. 2. Lantanídeos. 3. Modelagem
Computacional. I. Longo, Ricardo Luiz (orientador). II. Título.

546.41 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-11



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

SANDERSON HUDSON DA SILVA MALTA

Modelagem Computacional da Hidrólise e do Potencial Redox de Aquacomplexos de íons Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+} e Eu^{3+}

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

Aprovada em: 25/01/2019.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Ricardo Luiz Longo (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Silmar Andrade do Monte (Examinador Externo)

Universidade Federal da Paraíba

Profº. Oscar Manoel Loureiro Malta (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Para meus amados pais e minha querida esposa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, principal responsável por tudo isso.

A minha família pelo apoio, em especial aos meus pais, Cleonice Prazeres da Silva e Reny Malta, por me educarem e por me apresentarem a simplicidade e o gosto pela vida.

A minha esposa, melhor amiga e companheira de todas as horas, Sheila Cibelle, pelo carinho, compreensão, amor e solidariedade inefáveis.

Agradeço ao meu orientador, Ricardo Luiz Longo, pela paciência, dedicação, incentivo, sabedoria e pela prontidão em ajudar sempre.

Aos professores que compuseram a banca: Oscar M. L. Malta e Silmar Andrade do Monte pela colaboração para o texto da dissertação e discussões levantadas.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco (IFPE).

A Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) que, pública e gratuita, me ofereceu oportunidade de concretizar a pós-graduação *stricto sensu* em Ciência de Materiais.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da UFPE (PPGMtr).

Agradeço a Giovana Cunha pelo auxílio nas traduções e revisões.

Agradeço a todos os amigos da Pós-Graduação e aos integrantes do Laboratório de Química Teórica e Computacional/dQF que me apoiaram e acompanharam nessa caminhada, em especial a Lhaira Barreto, Marília Duarte, Edielen França, Laurertan Tavares (Cabra Safado), Sarah Manuelle, Calisa Dias, Thiago Estefane e Diego Raposo.

A todos que um dia passaram pela minha vida e que, de alguma forma, trouxeram ensinamentos que me ajudaram a crescer como pessoa e profissional.

RESUMO

A constante de acidez (pK_a) e o potencial de redução são importantes em diversos aspectos da Química, Biologia e Ciência de Materiais. É necessário compreender as principais características moleculares dos ciclos termodinâmicos para a obtenção do pK_a e potenciais de redução para que estratégias teóricas-computacionais possam ser utilizadas no planejamento de novos materiais lantanídicos. Nesse contexto, os aquacomplexos de íons lantanídeos, $[Ln(H_2O)_x]^{n+}$, são relevantes, pois podem ser utilizados como catalisadores ácidos de Lewis e em reações de óxido-redução. Logo, a determinação dos pK_a e dos potenciais de redução desses complexos $[Ln(H_2O)_x]^{n+}$ é importante para determinar a concentração das espécies hidrolisadas, $[Ln(OH)(H_2O)_{x-1}]^{(n-1)+}$, $[Ln(OH)_2(H_2O)_{x-2}]^{(n-2)+}$, etc. e não hidrolisada $[Ln(H_2O)_x]^{n+}$, pois apresentam diferentes propriedades catalíticas e redox. O objetivo deste trabalho é determinar, com métodos de modelagem computacional, as constantes de acidez e o potencial de redução de aquacomplexos com íons lantanídeos. Foram estudados aquacomplexos com os íons Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+} e Eu^{3+} por serem os principais lantanídeos aplicados em reações redox e como ácidos de Lewis. Foram utilizados os funcionais DFT (do inglês, *Density Functional Theory*): B3LYP e PBE1PBE, juntamente com potenciais efetivos de caroço ECPs (do inglês, *Effective Core Potentials*) que incluem ou não os elétrons da subcamada 4f no caroço. Não foram obtidos aquacomplexos com número de coordenação (NC) 10, o que é consistente com as observações experimentais de que os NC desses íons estão entre 8 e 9. As tendências nos valores das constantes de acidez e do potencial padrão de redução são adequadas e seguem as observações experimentais, assim como a dependência esperada com os raios iônicos e as densidades de carga superficiais. Contudo, a metodologia ainda precisa ser aprimorada para fornecer resultados quantitativos.

Palavras-chave: Ciclos Termodinâmicos. Lantanídeos. Modelagem Computacional. Constante de Acidez. Potencial de Redução. DFT.

ABSTRACT

The acidity constant (pK_a) and the reduction potential are important quantities in several aspects of Chemistry, Biology and Materials Science. It is thus necessary to understand the main molecular features of the thermodynamic cycles to obtain the pK_a and reduction potentials based on theoretical-computational strategies to yield the thermodynamic properties of new lanthanide-based materials. In this context, the aquacomplexes of lanthanide ions, $[Ln(H_2O)_x]^{n+}$, are relevant because they can be employed as Lewis acid catalysts as well as in redox reactions. Thus, the determination of the pK_a and reduction potentials of these complexes $[Ln(H_2O)_x]^{n+}$ is important to determine the concentrations of the hydrolyzed species, $[Ln(OH)(H_2O)_{x-1}]^{(n-1)+}$, $[Ln(OH)_2(H_2O)_{x-2}]^{(n-2)+}$, etc. and of the non-hydrolyzed ones $[Ln(H_2O)_x]^{n+}$, because they present different catalytic and redox properties. The main goal of this work is to determine, through computational modeling, the acidity constants and the reduction potentials of the aquacomplexes of lanthanide ions. This study was restricted to the aquacomplexes of Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+} , and Eu^{3+} ions because of their relevance in redox reactions and as Lewis acids. The following DFT (density functional theory) functionals B3LYP and PBE1PBE were employed with ECPs (effective core potentials) that included (MWB46+c) or not (MWB28) the $4f^c$ electrons in the core. The aquacomplex with coordinate number (CN) 10 was not obtained as a stable species, which is consistent with the experimental and computational observations that trivalent lanthanide ions have CN 8 and 9. The trends in the acid constants and reduction potentials are adequate and follow closely the experimental observations as well as the expected dependence with the ionic radii and the surface charge densities. However, the methodology can still be improved to provide quantitative results.

Keywords: Thermodynamic Cycles. Lanthanides. Computational Modeling. Acidity Constant. Reduction Potential. DFT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Variação dos raios iônicos (em Å = 10 ⁻¹⁰ m) dos cátions Ln ³⁺ em solução aquosa. Fonte: D'Angelo et al. (2011).....	20
Figura 2 -	Função de distribuição radial das subcamadas 4f, 5s e 5p do Ln ³⁺ obtida pelo método MCSCF Fonte: Freeman e Watson (1962) <i>apud</i> Rivera, Ferri e Marega (2012).....	21
Figura 3 -	Potenciais de redução (de meia-onda) para o processo Ln ³⁺ + e ⁻ → Ln ²⁺ . Fonte: Cotton (2006) adaptado.....	22
Figura 4 -	A superfície de energia potencial (SEP) parcial do ozônio calculada pelo método AM1. Fonte: Lewars (2016) adaptado.....	31
Figura 5 -	Ciclo Termodinâmico para previsão de pK _a	38
Figura 6 -	Ciclo termodinâmico para cálculo teórico-computacional do potencial de redução padrão da semirreação M(aq) + e ⁻ → M ⁻ (aq) de uma semicélula, em que ΔG _s ^o (X) é a energia de Gibbs padrão de solvatação da espécie X. Fonte: Ho et al (2016) adaptado.....	42
Figura 7 -	Ciclo termodinâmico para cálculo teórico-computacional do potencial de redução padrão da semirreação M(aq) + e ⁻ → M ⁻ (aq) com relação ao eletrodo de hidrogênio, em que ΔG _s ^o (X) é a energia de Gibbs padrão de solvatação da espécie X. Fonte: Ho et al. (2016) adaptado.....	43
Figura 8 -	Ciclo termodinâmico empregado para a determinação do potencial de redução absoluto do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Fonte: Ho et al. (2016).....	46
Figura 9 -	Estruturas de partida [Ce(H ₂ O) ₈] ³⁺ , [Ce(H ₂ O) ₉] ³⁺ e [Ce(H ₂ O) ₁₀] ³⁺ . Fonte: Autor.....	49
Figura 10 -	Ilustração das estruturas otimizadas dos complexos a) [Ce(H ₂ O) ₈] ³⁺ e b) [Ce(H ₂ O) ₉] ³⁺ com as geometrias SAP com simetria S ₈ e TTP com simetria C ₂ , respectivamente, as simetrias levam em consideração todos os átomos do complexo e não somente os átomos do poliedro de coordenação, Fonte: Autor, comparadas com c) e d) apresentadas por Dolg et al. (2014).....	52

Figura 11 -	Estruturas do complexo $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{3+}$: a) inicial BSAP (simetria C_2) e b) estrutura otimizada. Fonte: Autor.....	53
Figura 12 -	Estruturas dos complexos a) $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})]^{2+}$ e b) $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{2+}$ calculadas no nível PBE1PBE/47MWB-II.....	58
Figura 13 -	Ciclo termodinâmico para cálculo teórico-computacional do potencial de redução padrão de aquacomplexos de lantanídeo Ln^{n+} , em que $\Delta G_s^0(\text{X})$ é a energia de Gibbs padrão de solvatação da espécie X. Fonte: Ho et al (2016) adaptado.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Configurações eletrônicas dos lantanídeos e de seus íons, e dos raios dos íons trivalentes. Fonte: Cotton (2006) e D'Angelo et al. (2011) adaptado.	
	a) Valores em Å (10^{-10} m) dos raios iônicos dos cátions Ln^{3+} em solução aquosa.....	19
Tabela 2 -	Potencial padrão de redução de íons lantanídeos (V). Os valores em parênteses são estimados. ^{a)} Em THF. Fonte: Cotton (2006) adaptado.....	22
Tabela 3 -	Abundância dos lantanídeos e do ítrio na crosta terrestre em ppm. Fonte: Cotton (2006).....	24
Tabela 4 -	Convenções termoquímicas para o estado padrão elétron. As entalpias e energias de Gibbs estão em kJ/mol e as entropias estão em $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. CE é a convenção do elétron, CI é a convenção do íon, B é a estatística de Boltzmann e FD é estatística de Fermi-Dirac e CI (Bartmess) são os valores definidos por Bartmess (1994). Fonte: Ho et al. (2016). Adaptado.....	45
Tabela 5 -	Exemplos de modelos de solventes comumente usados, os níveis de teoria em que são aplicados e o valor do potencial padrão de hidrogênio correspondente. Fonte: Ho et al. (2016). Adaptado.....	47
Tabela 6 -	Valores médios das distâncias Ln-O (em Å) nos complexos $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ com geometria SAP e simetrias C_2 , C_4 e S_8 , calculados com os funcionais B3LYP e PBE1PBE, o ECP xMWB e diversos conjuntos de bases. Fonte: Autor.....	54
Tabela 7 -	Valores médios das distâncias Ln-O (em Å) nos complexos $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ com geometria TTP (simetrias C_1 e C_2) e $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{3+}$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{3+}$ com geometria BSAP (simetria C_2), calculados com os funcionais B3LYP e PBE1PBE, o ECP	55

xMWB e diversos conjuntos de bases. Fonte: Autor.....

Tabela 8 -	Valores médios das distâncias Ln-OH ₂ e da distância Ln-OH (em Å) nos aquacomplexos hidrolisados, calculados com os funcionais B3LYP e PBE1PBE, usando o ECP MWB46+c e os seguintes conjuntos de bases: especificar. Fonte: Autor.....	57
Tabela 9 -	Energias de Gibbs padrão das espécies (em E _h) e a variação da energia de Gibbs da reação de descoordenação em fase gás $\Delta_r G^\circ$ (em kcal/mol). Fonte: Autor.....	59
Tabela 10 -	Energias de Gibbs padrão das espécies (em E _h) e a variação da energia de Gibbs da reação de protonação da espécie hidrolisada em fase gás $\Delta_r G^\circ$ (em kcal/mol). Fonte: Autor.....	62
Tabela 11 -	Energias de Gibbs padrão das espécies (em E _h) e a variação da energia de Gibbs da reação de descoordenação em água $\Delta_r G^\circ$ (em kcal/mol). Fonte: Autor.....	63
Tabela 12 -	Energias de Gibbs padrão das espécies (em E _h) e a variação da energia de Gibbs da reação de protonação da espécie hidrolisada em água $\Delta_r G^\circ$ (em kcal/mol).....	66
Tabela 13 -	Valores pK _a obtidos com os funcionais B3LYP e PBE1PBE utilizando os ECPs MWB46+c (elétrons 4f implícitos) e MWB28 (elétrons 4f explícitos). Fonte: Autor.....	68
Tabela 14 -	Valores pK _a obtidos com os funcionais B3LYP e PBE1PBE utilizando os ECPs MWB46+c (elétrons 4f implícitos) e MWB28 (elétrons 4f explícitos). Fonte: Autor. Valores de Referências (Ref.): a = 8,31 ± 0,03 e b = 7,66 ± 0,03. Fonte: Brown e Ekberg (2016).....	70
Tabela 15 -	Valores calculados do potencial de redução padrão, E°, (em V) e as energias de Gibbs (em E _h) das espécies envolvidas no ciclo termodinâmico. Cálculos com ECP MWB28 da energia eletrônica para os funcionais DFT B3LYP e PBE1PBE, convenção EC/IC-FD, em que $G_g^\circ(e^-) = -3,63 E_h$. Fonte: Autor..	72

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
DFT	Density Functional Theory
ECPs	Potenciais Efetivos de Carço
ECS	Elétrodo de Calomelano Saturado
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
IEF-PCM	Formalismo de Equação Integral do Modelo de Contínuo Polarizável
IV	Infravermelho
MCSCF	Multiconfiguration Self-Consistent Field
NC	Número de Coordenação
PBE1PBE	Funcional híbrido de Perdew, Burke e Ernzerhof com um parâmetro desenvolvido por Adamo
PCM	Modelo de Contínuo Polarizável
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAP	Square Antiprism (antiprisma quadrado)
SMD	Modelo de Solvatação baseado na densidade (solvente model density)
TTP	Tricapped Trigonal Prism (prismática trigonal triencapusada)
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	Objetivo Geral.....	18
2.2	Objetivos Específicos.....	18
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1	Características dos Íons Lantanídeos.....	19
3.2	Separação e extração dos lantanídeos.....	24
3.3	Química Computacional.....	25
3.3.1	<i>Métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade.....</i>	<i>28</i>
3.3.2	<i>Estrutura molecular.....</i>	<i>30</i>
3.3.3	<i>Potencial Efetivo de Carço.....</i>	<i>32</i>
3.3.4	<i>Modelos de solvatação.....</i>	<i>33</i>
3.3.5	<i>Conversão entre estados padrão.....</i>	<i>36</i>
3.4	A Constante de acidez (pK_a) de aquacomplexos.....	36
3.4.1	<i>O ciclo termodinâmico dos aquacomplexos.....</i>	<i>37</i>
3.5	Cálculo Teórico de Potencial de Redução.....	41
3.5.1	<i>Estado padrão do elétron.....</i>	<i>44</i>
3.5.2	<i>Potencial de redução absoluto do EPH.....</i>	<i>46</i>
4	PROCEDIMENTOS COMPUTACIONAIS.....	49
4.1	Obtenção da estrutura molecular.....	49
4.2	Propriedades termoquímicas e de solvatação.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1	Estruturas.....	52
5.2	Termodinâmica de reações de aquacomplexos.....	58
5.3	Hidrólise e a constante de acidez pK_a de aquacomplexos.....	68
5.4	Potencial padrão de redução dos aquacomplexos.....	71
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	74
6.1	Conclusões	74
6.2	Perspectivas.....	76
	REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

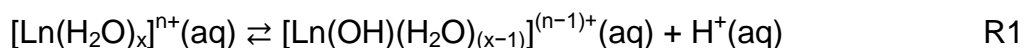
Os elementos terras raras formados por ítrio, escândio e lantanídeos são importantes em diversos campos da ciência e tecnologia, como, por exemplo, na química, materiais, física, bioquímica, medicina, agricultura, dentre outros, pois possuem várias aplicações em diferentes tipos de indústrias e processos. Esses elementos têm sido denominados de “elementos verdes”, pois, por exemplo, são bastante usados na produção de energia limpa, como em alguns componentes do carro elétrico, para os processos avançados de filtragem de água, entre outros, contribuindo assim para redução da dependência em combustíveis fósseis (FORMOSO et al., 2016).

As propriedades peculiares dos lantanídeos tornam os compostos e materiais lantanídeos importantes em diversas aplicações, como fotônica, bioensaios, diagnósticos e catálise. Por exemplo, íons lantanídeos e seus complexos são utilizados como catalisadores ácidos de Lewis resistentes à água, em contraste com vários outros ácidos de Lewis que perdem sua atividade catalítica na presença de água. Logo, íons lantanídeos têm sido utilizados como catalisadores de diversas reações, tais como, Aldol, Diels-Alder, Michael, acilação de Friedel-Crafts, dentre outras (KOBAYASHI et al, 2002; KOBAYASHI; NAGAYAMA; BUSUJIMA, 1998; KAWADA; MITAMURA; KOBAYASHI, 1993). De fato, algumas dessas reações são realizadas em água, o que as tornam verdes, pois utilizam solvente atóxico e não nocivos ao meio-ambiente. Logo, nessas reações, o catalisador ácido de Lewis tem a forma de aquacomplexos do íon lantanídeo. O papel desses aquacomplexos e da água na reação Mukaiyama-Aldol tem sido explorado experimental e computacionalmente. (HATANAKA; MOROKUMA, 2013).

Certamente a água é o solvente mais compatível com o meio ambiente. Visando isso, os estudos avançam para processos de reações orgânicas usando água como solvente, porém ainda há limitações por vários compostos orgânicos não solubilizarem em água. Como já relatado, os íons lantanídeos usados como ácidos de Lewis são promissores para química verde nesse sentido. Entretanto, os mecanismos de hidrólise desses compostos ainda não estão completamente estabelecidos. Estudos antigos sugeriam que esses ácidos de Lewis não poderiam ser utilizados em solução aquosa, por serem

instáveis em água (KOBAYASHI; NAGAYAMA; BUSUJIMA, 1998). Porém, novos estudos desmitificaram essa percepção, como nos trabalhos de Kobayashi, Nagayama e Busujima (1998) e Hatanaka e Morokuma (2013) apresentando ácidos de Lewis estáveis em água e que podem ser usados em diversas reações de formação de ligações carbono-carbono em diferentes meios aquosos. Sendo assim, se faz importante conhecer as características dos aquacomplexos de íons lantanídeos com relação ao pK_a , dependência com a carga do íon, com o raio iônico, série de Irving-Williams, entre outros. Por exemplo, pode-se estabelecer uma relação direta entre os valores das constantes de hidrólise e a acidez de Lewis desses cátions com os valores das energias de hidratação e das densidades de carga superficial, (carga do íon)/(raio iônico)² (HATANAKA; MOROKUMA, 2013).

Tanto em trabalhos experimentais como em estudos teóricos-computacionais, os aquacomplexos de íons lantanídeos são ácidos fracos, em que a acidez das moléculas de água coordenadas ao íon metálico é muito maior que a da própria água (BROWN e EKBERG, 2016). Ou seja, os aquacomplexos podem-se ionizar (ou hidrolisar) para produzir o íon hidrogênio e o hidróxido aquacomplexo correspondente conforme Reação 1 (BROWN e EKBERG, 2016):



em que, Ln^{n+} é o íon lantanídeo, x é o seu número de coordenação na solução aquosa. Pelo fato dos aquacomplexos de íons lantanídeos serem ácidos fracos é esperado que essa reação de hidrólise seja a mais relevante em pH mais básicos, ou seja, a hidrólise do hidróxido aquacomplexo $[Ln(OH)(H_2O)_{(x-1)}]^{(n-1)+}$ deve ocorrer somente em elevados pHs.

Existem dificuldades na determinação experimental de várias propriedades, especialmente os valores de pK_a , assim como nos efeitos da sua hidrólise em outras propriedades como as catalíticas e as de óxido-redução dos aquacomplexos de íons lantanídeos. Por exemplo, as determinações experimentais do pK_a do aquacomplexo de La(III) fornecem valores que variam desde 5,6 até 10,1 (citado em D. Yu *et al.*, 2018). Os métodos de modelagem

computacional podem então complementar essas informações e fornecer estimativas do pK_a , além de fornecerem aspectos eletrônicos e moleculares que racionalizem os valores de pK_a (D. Yu *et al.*, 2018). Vale salientar que os métodos de química quântica em geral e DFT em particular, em seus três aspectos – conceito, metodologia e formalismo – está em pleno desenvolvimento e configura-se como uma ferramenta importante nas pesquisas de estrutura eletrônica de sistemas químicos presentes em diversas subáreas da Química, como a Química Orgânica, a Química de Superfície, a Química Inorgânica, a Bioquímica, o Meio Ambiente e a Ciência dos Materiais (DUARTE; ROCHA, 2007).

Apesar do estado de oxidação +3 ser dominante, compostos e materiais com íons lantanídeos em outros estados de oxidação, especialmente Ce^{4+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tb^{4+} , Dy^{2+} e Yb^{2+} , são conhecidos e utilizados (BOCHKAREV, 2004; HARDER; NAGLAV, 2010; NIEF; MACDONALD *et al.*, 2013), por exemplo, na promoção de reações de óxido-redução e em aplicações como materiais luminescentes. O par Ce^{3+}/Ce^{4+} é um exemplo clássico dessa aplicação, pois é amplamente utilizado em titulação potenciométrica (SKOOG *et al.*, 2014). Outro exemplo é a utilização do íon Sm^{2+} , em particular, a solução com SmI_2 (conhecido como reagente de Kagan), como agente redutivo de um elétron em reações orgânicas (Girard; Namy; Kagan, 1980). O Eu^{2+} é utilizado há anos em materiais luminescentes (fósforos) para conversão de luz ultravioleta em várias cores (vermelho, amarelo, laranja, verde) dependendo da sua matriz (DAICHO *et al.*, 2018). Logo, para modelar as propriedades catalíticas, redox e luminescentes dos íons lantanídeos é necessário descrever adequadamente a acidez dos aquacomplexos desses íons e os seus potenciais de redução.

Estimulado por essas demandas e relevâncias, propomos realizar o estudo de modelagem computacional do pK_a e do potencial de redução de aquacomplexos de íons Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+} e Eu^{3+} e dos fatores que os influenciam. Os aquacomplexos $[Ln(H_2O)_x]^{n+}$ ao sofrerem hidrólise formam espécies $[Ln(OH)(H_2O)_{x-1}]^{(n-1)+}$, $[Ln(OH)_2(H_2O)_{x-2}]^{(n-2)+}$, etc. que apresentam reatividade e, portanto, atividades catalíticas como ácido de Lewis distintas, assim como potenciais de redução diferentes da espécie não hidrolisada, que

devem ser consideradas quando se estuda as propriedades químicas dos aquacomplexos.

2 OBJETIVOS

Nesta seção estão descritos o objetivo geral e os específicos deste trabalho.

2.1 Objetivo Geral

Realizar o estudo teórico-computacional da termoquímica das reações de hidrólise e do potencial redox de compostos de coordenação com íons lantanídeos e a água como ligante (aquocomplexos) e desenvolver uma metodologia quantitativa para a modelagem computacional desses processos.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Obtenção das estruturas moleculares dos aquocomplexos de íons lantanídeos $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$ e das espécies hidrolisadas $[\text{Ln}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{x-1}]^{(n-1)+}$, com $\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Eu}^{2+}$ e Eu^{3+} , incluindo os efeitos do solvente, utilizando métodos de química quântica.
- ✓ Determinação das propriedades termoquímicas das reações de hidrólise e das reações redox dos pares $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ e $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ em água.
- ✓ Comparações das previsões das constantes de acidez e dos potenciais de redução com valores experimentais e o desenvolvimento de uma metodologia quantitativa para a modelagem dessas reações.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Características dos lantanídeos

A série dos lantanídeos compreende os 15 elementos com números atômicos de 57 (La) a 71 (Lu) e são representados genericamente de Ln. Essa série juntamente com série dos actinídeos, são destacadas da tabela periódica e há discussões de sobre a posição dos elementos que iniciam (La e Ac) e terminam (Lu e Lr) essas séries (JENSEN, 1982).

Os lantanídeos são aqueles em que os orbitais 4f são preenchidos gradualmente e as configurações eletrônicas dos átomos e íons estão apresentadas na Tabela 1. Nota-se na Tabela 1 que há regularidade no preenchimento das subcamadas dos átomos lantanídicos e que os seus íons trivalentes apresentam configuração eletrônica altamente regular, a saber, [Xe] 4f^c, com c = 0 a 14 do início (La³⁺) ao final (Lu³⁺) da série. Essa regularidade tornam as propriedades dos íons Ln³⁺, que são as espécies encontradas em solução, muito similares, conforme pode ser visualizada para a dependência do raio iônico dos cátions Ln³⁺ em função do número atômico na Figura 1, e, portanto, de difícil separação como será discutido a seguir. Outra propriedade eletrônica importante para o comportamento dos íons lantanídeos é a função de distribuição radial das subcamadas 4f, 5s e 5p ilustradas na Figura 2.

	Ln	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln ²⁺	r(Ln ³⁺) ^{a)}
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]			1,250
Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	[Xe]		1,220
Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹		1,200
Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ⁴	1,175
Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴			--
Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵		[Xe] 4f ⁶	1,140
Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶		[Xe] 4f ⁷	1,120
Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷			1,105
Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷		1,090

Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ¹⁰	1,075
Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰			1,055
Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹			1,040
Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²		[Xe] 4f ¹³	1,025
Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³		[Xe] 4f ¹⁴	1,010
Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴			0,995

Tabela 1 - Configurações eletrônicas dos lantanídeos e de seus íons, e dos raios dos íons trivalentes. Fonte: Cotton (2006) e D'Angelo et al. (2011) adaptado.

a) Valores em Å (10^{-10} m) dos raios iônicos dos cátions Ln^{3+} em solução aquosa.

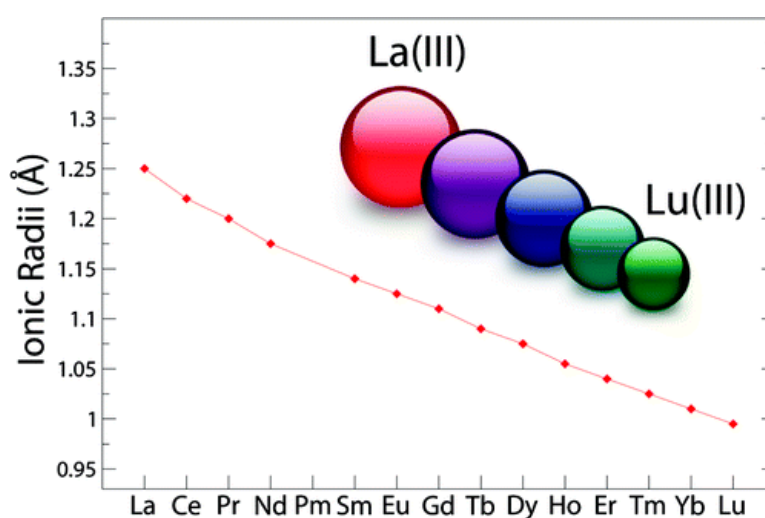


Figura 1 - Variação dos raios iônicos (em Å = 10^{-10} m) dos cátions Ln^{3+} em solução aquosa. Fonte: D'Angelo et al. (2011).

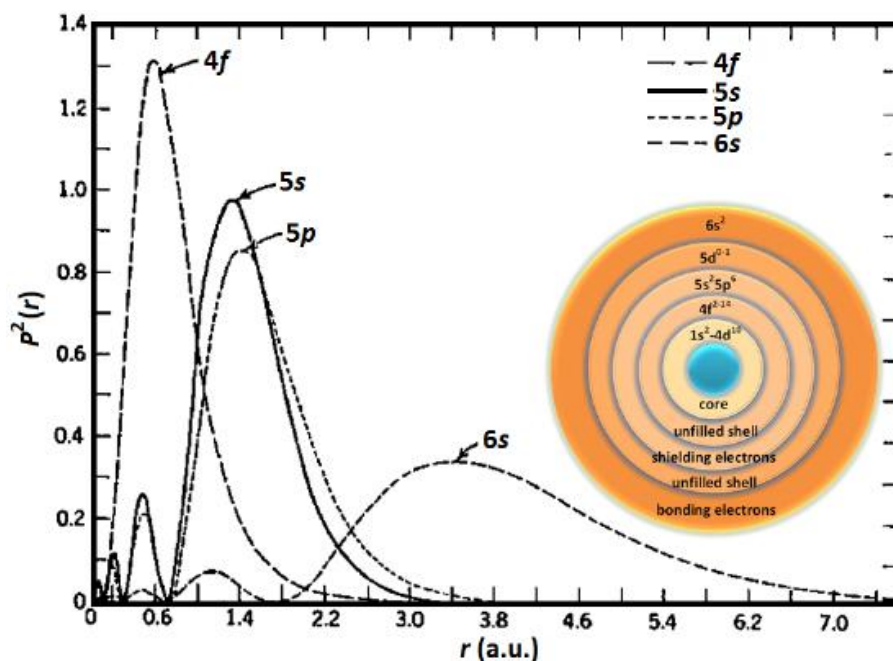


Figura 2 - Função de distribuição radial das subcamadas 4f, 5s e 5p do Ln^{3+} obtida pelo método MCSCF. Fonte: Freeman e Watson (1962) *apud* Rivera, Ferri e Marega (2012).

Nota-se que a subcamada 4f é espacialmente mais interna que as subcamadas preenchidas 5s e 5p e, portanto, os elétrons das subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ blindam os elétrons da subcamada 4f da interação com o ambiente químico (ligantes, contraíons e etc.) do íon Ln^{3+} . Essa característica dos íons Ln^{3+} faz com que eles tenham propriedades, especialmente espectroscópicas e magnéticas, peculiares e únicas comparadas aos demais íons metálicos, sendo então a fonte de inúmeras aplicações especializadas. Com isso, a interação dos orbitais 4f com os orbitais dos ligantes é muito pequena e praticamente desprezível para o estudo que estamos realizando, enquanto que os orbitais espacialmente mais externos 5s e 5p estão preenchidos e, portanto, não devem participar de ligações químicas. Logo, as ligações Ln^{3+} -ligantes têm caráter predominante iônico e os efeitos do campo ligante são desprezíveis. Essa característica das ligações Ln^{3+} -ligantes tem implicação importantes no número de coordenação, nas estruturas moleculares e na cinética de troca de ligantes em compostos com íons lantanídeos trivalentes.

Devido aos íons Ce^{4+} e Tb^{4+} apresentarem subcamada fechada e semifechada, respectivamente, assim como os íons Yb^{2+} e Eu^{2+} , os potenciais

de redução dos pares redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$, $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ devem apresentar valores pequenos e mensuráveis comparados aos demais íons Ln^{3+} , como apresentados na Tabela 2 e na Figura 3.

$\text{Ln}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Ln}$							
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
-2,37	-2,34	-2,35	-2,32	-2,29	-2,30	-1,99	-2,29
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
-2,30	-2,29	-2,33	-2,31	-2,31	-2,22	-2,30	-2,37
$\text{Ln}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ln}^{2+}$							
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
(-3,1)	(-3,2)	(-2,7)	-2,6 ^{a)}	(-2,6)	-1,55	-0,34	(-3,9)
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
(-3,7)	-2,5 ^{a)}	(-2,9)	(-3,1)	-2,3 ^{a)}	-1,05	---	---
$\text{Ln}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ln}^{3+}$							
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
---	1,70	(3,4)	(4,6)	(4,9)	(5,2)	(6,4)	(7,9)
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
(3,3)	(5,0)	(6,2)	(6,1)	(6,1)	(7,1)	(8,5)	---

Tabela 2 - Potencial padrão de redução de íons lantanídeos (V). Os valores em parênteses são estimados. ^{a)} Em THF. Fonte: Cotton (2006) adaptado.

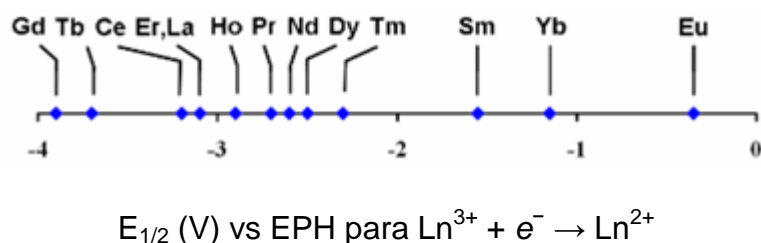


Figura 3 - Potenciais de redução (de meia-onda) para o processo $\text{Ln}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ln}^{2+}$. Fonte: Cotton (2006) adaptado.

Em resumo, as características mais comuns dos íons lantanídeos trivalentes e dos seus compostos são (COTTON, 2006):

1. Uma gama muito ampla de números de coordenação de 6 até 12. Contudo, números de coordenação de 2 a 5 também são conhecidos;
2. Fatores estéricos, em vez de efeitos de campo ligante, determinam as geometrias de coordenação;
3. As ligações Ln^{3+} -ligantes são praticamente iônicas e os complexos são lábeis, ou seja, facilmente sofrem troca de ligantes;
4. Os orbitais 4f no íon Ln^{3+} praticamente não participam da ligação com os ligantes;
5. Os elétrons nos orbitais 4f do íon Ln^{3+} são blindados da interação com o ambiente (ligantes) pelos elétrons nos orbitais 5s e 5p que são espacialmente mais externos. Assim, as propriedades químicas devidas aos elétrons na subcamada 4f são pouco influenciadas pelos ligantes;
6. São ácidos duros e preferem ligantes com átomos doadores (bases) também duros, tais como, oxigênio e nitrogênio;
7. Formam aquacomplexos com número de coordenação 9 para os íons no início da série e 8 para aqueles no final da série, sendo os íons no meio da série têm entre 8 e 9 águas de coordenação;
8. Os hidróxidos insolúveis precipitam em pH neutro, na ausência de agentes complexantes.

Apesar dos lantanídeos, juntamente com o escândio (Sc) e ítrio (Y), constituírem as chamadas terras-raras, esses elementos são mais abundantes que os metais nobres, por exemplo. A Tabela 3 apresenta a abundância dos lantanídeos na crosta terrestre.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
35	66	9,1	40	0	7	2,1	6,1	1,2	4,5	1,3	3,5	0,5	3,1	0,8	31

Tabela 3 - Abundância dos lantanídeos e do ítrio na crosta terrestre em ppm. Fonte: Cotton (2006).

Nota-se que alguns metais utilizados na indústria como Au, Ag, Pt, Pd, e Ru apresentam abundâncias (em ppm): 0,004; 0,075; 0,005; 0,015 e 0,001 menores que o elemento Tm (0,5ppm), que é o menos abundante dos lantanídeos, exceto o Pm que não é um elemento que ocorre naturalmente na crosta terrestre.

3.2 Separação e extração dos lantanídeos

Sobre a extração e a separação dos lantanídeos, Cotton (2006) afirma ainda que esses dois processos não são necessariamente coincidentes. Enquanto aplicações eletrônicas, ópticas e magnéticas requerem lantanídeos individuais puros, outras utilizam misturas, geralmente, de óxido.

Dado que as propriedades químicas dos íons lantanídeos trivalentes são muito semelhantes, a sua separação das soluções obtidas dos processos de extração é bastante difícil e representa um aspecto econômico relevante para a aplicação dos lantanídeos.

Os quatro tipos mais utilizados de separação dos lantanídeos são: separações químicas, cristalização fracionada, métodos de troca iônica e extração por solventes (COTTON, 2006). Desses, apenas o último método é usado em escala comercial para lantanídeos com pureza de até 99,9%. As separações químicas dependem do uso de estabilizantes de estados de oxidação incomuns. Assim, Eu^{2+} é o único íon nesse estado de oxidação formado na redução por amálgama de zinco e pode, a partir daí ser precipitado como EuSO_4 . A cromatografia de troca iônica, apesar de não ser utilizada para a produção em larga escala, é o método mais usado para a produção de lantanídeos em alta pureza (99,999%), utilizados em aplicações de alta tecnologia, após a extração por solventes.

Na extração por solventes, o coeficiente de partição D_A quantifica a distribuição de um lantanídeo Ln_A entre duas fases, aquosa e orgânica, como

$$D_A = \frac{[\text{Ln}_A(\text{org})]}{[\text{Ln}_A(\text{aq})]} \quad (1)$$

em que $[\text{Ln}_A(\text{org})]$ e $[\text{Ln}_A(\text{aq})]$ são as concentrações molares (mol/L) do lantanídeo Ln_A na fase orgânica e aquosa, respectivamente. Para dois lantanídeos Ln_A e Ln_B em uma mistura sendo separada, um fator de separação β_B^A pode ser definido como

$$\beta_B^A = \frac{D_A}{D_B} \quad (2)$$

Note que β_B^A será muito próximo da unidade para dois lantanídeos adjacentes na série. Claro que, quanto maior for β_B^A , melhor será a separação dos lantanídeos Ln_A e Ln_B na mistura. Uma vez separados pelos solventes, a fração com o lantanídeo é tratada com oxalato ou hidróxido para formar um precipitado que é convertido no óxido por decomposição térmica.

Outros métodos de separação estão descritos, em que, por exemplo, um método recente envolve o uso de dióxido de carbono (CO_2) supercrítico em 40 °C e 100 atm para converter os lantanídeos em seus carbonatos, enquanto os metais tetravalentes (por exemplo, Th e Ce) permanecem como seus óxidos (COTTON, 2006).

3.3 Química Computacional

Na química computacional, consideramos que estamos simulando o comportamento de entidades químicas reais, ainda que com o auxílio de modelos; e que os melhores modelos refletem mais precisamente o comportamento das moléculas e materiais no mundo real (LEWARS, 2016).

Em particular, a química quântica computacional busca uma solução da equação de Schrödinger eletrônica para a determinação das propriedades moleculares utilizando métodos que aproveitam a capacidade dos computadores. Essa equação de Schrödinger eletrônica é obtida após a

realização da aproximação de Born-Oppenheimer na equação de Schrödinger molecular (não-relativística).

Conforme Lewars (2016), os problemas químicos comumente investigados pela química quântica computacional são:

- ✓ A geometria molecular, que corresponde às formas das moléculas - comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diédricos;
- ✓ As energias de moléculas e de estados de transição, que informam o produto favorecido no equilíbrio e quão rápido uma reação deve ocorrer;
- ✓ A reatividade química, para saber, por exemplo, onde os elétrons estão concentrados (sítios nucleofílicos) e para onde eles são direcionados (sítios eletrofílicos) ajuda a prever onde vários tipos de reagentes atacarão um substrato.
- ✓ Os espectros vibracionais (infravermelho e Raman), eletrônicos (ultravioleta-visível), ressonância magnética nuclear, dentre outros, que consistem numa impressão digital da molécula e permitem a sua caracterização;
- ✓ A interação de um substrato com uma enzima, para verificar como um substrato se insere no sítio ativo de uma enzima, que é uma abordagem para aperfeiçoar drogas.
- ✓ As propriedades físicas das substâncias, que dependem das propriedades individuais das moléculas e como estas interagem no material. Por exemplo, a resistência e o ponto de fusão de um polímero (por exemplo, um plástico) dependem da eficiência de inserção das moléculas e da intensidade da força entre elas. Pesquisadores que investigam esses itens trabalham no campo da ciência dos materiais.

Essa aproximação permite a exploração e obtenção da superfície de energia potencial (SEP) molecular, isto é, da energia molecular em função dos comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diédricos (ATKINS, PAULA, FRIEDMAN, 2011), permitindo obter estruturas de relevância química, como reagentes, produtos, intermediários, estados de transição, etc., que são utilizados para determinar a termoquímica e a cinética de inúmeros processos químicos.

Os métodos de estrutura eletrônica são aqueles utilizados para solucionar a equação de Schrödinger eletrônica de moléculas e podem ser classificados naqueles baseados na teoria da função de onda (WFT, do inglês *wave function theory*) e na teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *density functional theory*). Os métodos WFT realizam aproximações na função de onda da molécula, tais como, aproximação orbital, expansão em funções de base e utilizam o método variacional e/ou a teoria de perturbação ou de *coupled-cluster* para aprimorar a função de onda. Quando esses aprimoramentos ocorrem de forma hierárquica até a solução exata, sem a utilização de dados experimentais, exceto os valores das constantes físicas, esses métodos são denominados *ab initio*. Segundo Atkins, Paula e Friedman (2011), alguns dos principais métodos WFT são:

- ✓ O método Hartree-Fock (HF), que aproxima a função de onda por um determinante de funções de um-elétron (spin-orbitais) ou orbitais moleculares (multiplicados por uma função de spin). Os orbitais moleculares são expressos como uma expansão linear de conjunto de funções de base (ou de orbitais moleculares) com tamanho M . Com isso, a demanda computacional do método fica aproximadamente em M^4 .
- ✓ Os métodos semiempíricos que realizam aproximações nas equações HF e no operador de Fock, além de utilizarem um conjunto mínimo de funções de base, em geral, $M_{\min} \ll M$. Para corrigir essas aproximações as equações e integrais são parametrizadas com relação a um conjunto de dados experimentais contendo diversas propriedades moleculares, tais como, geometria, entalpia de formação, energia de ionização, afinidade eletrônica, momento dipolar, energia de excitação, etc. A demanda computacional dos métodos escala com aproximadamente M_{\min}^{2-3} .
- ✓ Os métodos pós-HF que incluem os efeitos da correlação eletrônica que é desprezada no método HF. A teoria de perturbação de Møller-Plesset de ordem n , MP n , com $n = 2, 3, 4$, etc. é uma das mais utilizadas, pois no nível mais simples MP2 introduz boa parte dos efeitos de correlação eletrônica, principalmente na geometria e propriedades monoelétrônicas.

O MP2 é o método correlacionado com menor demanda computacional $\cong M^5$. Outro método bastante utilizado para cálculos precisos é o método de *coupled-cluster* (CC), sendo aquele que inclui excitações simples, duplas e triplas perturbativas, CCSD(T), é considerado estado da arte e apresenta precisão química, isto é, erros da ordem de 5 kJ/mol em diferenças de energia. Entretanto sua demanda computacional $\cong M^7$ é bastante elevada.

- ✓ Para algumas aplicações e sistemas pode ser necessário utilizar métodos com multirreferência ou multideterminantal, tais como, CAS, CASPT2, MCSCF, MRCISD, etc., em que os métodos de interação de configurações (CI, do inglês *configuration interaction*) com substituições simples e duplas (CISD) também são classificados como pós-HF (JENSEN, 1982).

Nesse trabalho foram utilizados métodos DFT, que serão então detalhados a seguir.

3.3.1 Métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês *density functional theory*), durante as últimas décadas, tem possibilitado o desenvolvimento de métodos de estrutura eletrônica com resultados mais próximos aos dados experimentais que o método HF e com quase a mesma demanda computacional. Diante disso, os métodos baseados na DFT tornaram-se os importantes nos estudos de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos (DUARTE; ROCHA, 2007). Uma das vantagens da DFT é possibilitar o estudo de sistemas de tamanho moderado a grande (20 a 100 átomos) com precisão aceitável a um custo computacional bem menor do que o método MP2 (DUARTE; ROCHA, 2007).

A DFT está formalmente baseada nos teoremas de Hohenberg-Kohn demonstrados em 1964 (DUARTE; ROCHA, 2007), em que um deles mostra que a energia eletrônica é um funcional único da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$. Entretanto, esse funcional não tem forma conhecida. Durante os anos seguintes foram estabelecidas várias propriedades exatas que o funcional da

densidade deve satisfazer. Além disso, vários conceitos químicos como índices de reatividade, potencial químico eletrônico, maciez e dureza, dentre outros, puderam ser definidos e quantificados dentro da DFT.

Em 1965, Kohn e Sham (DUARTE e ROCHA, 2007) mapearam o problema da densidade eletrônica de elétrons interagentes em um sistema modelo de elétrons não-interagentes no qual a energia cinética, a atração elétron-núcleo e a repulsão eletrônica média (Coulomb) podem ser determinadas exatamente. As correções devidas aos efeitos de troca e de correlação eletrônica, bem como a correção da energia cinética para sistemas interagentes foram incluídas num funcional de troca-correlação. A DFT, baseada no formalismo de Kohn-Sham, passou então a buscar o funcional de troca-correlação. Muitos estudos foram e vêm sendo realizados para desenvolver os novos funcionais de troca-correlação, os quais permitem a descrição cada vez mais acurada de sistemas moleculares (DUARTE e ROCHA, 2007). De fato, atualmente há disponíveis mais de uma centena de funcionais DFT implementados em diversos programas de química quântica.

Nesse trabalho foram usados os funcionais híbridos B3LYP e PBE1PBE. Nos funcionais híbridos, a energia de troca é obtida combinando-se a energia de troca calculada com o funcional de troca e a energia de troca Hartree-Fock (exata). O funcional B3LYP utiliza a expressão desenvolvida por Becke em 1988, denominada de B88, que realiza correções envolvendo o gradiente da densidade (não-local) para o funcional de troca local (BECKE, 1988). A parte de correlação eletrônica (LYP) é dada por uma expressão desenvolvida por Vosko, Wilk e Nusair (VOSKO, WILK, NUSAIR, 1980) para correlação local, acrescida de uma correção não-local para a correlação dada pela expressão de Lee, Yang e Parr (LYP) (LEE, YANG, PARR, 1988; MIEHLICH, SAVIN, STOLL, PREUSS, 1989). São então utilizados três parâmetros universais ajustados a dados termoquímicos para quantificar as contribuições do funcional B88 e Hartree-Fock para a energia de troca e da não-local para a correlação eletrônica, originando o funcional B3LYP. O funcional híbrido PBE1PBE, conhecido também como PBE0 (ADAMO e BARONE, 1999), utiliza apenas um parâmetro universal ajustável, pois fixa em 25% a contribuição de troca exata (Hartree-Fock) e em 75% para a correlação não-local. Ambos os funcionais de

troca e de correlação são interdependentes e desenvolvidos por Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW, BURKE, ERNZERHOF, 1996 e 1997).

3.3.2 *Estrutura molecular*

A determinação da estrutura do sistema químico de interesse é o primeiro passo para determinação das propriedades moleculares, da termoquímica e da cinética dos processos químicos. Geralmente, utiliza-se uma estrutura inicial cuja geometria é baseada em conceitos químicos e que utilizam valores médios de distâncias de ligações, e arranjos estruturais típicos (lineares, trigonal plano, tetraédricos, etc.). A determinação da estrutura molecular consiste então em realizar as variações das posições dos núcleos, dadas pela geometria da estrutura inicial, de maneira a obter uma estrutura em que energia seja mínima e os gradientes da energia, isto é, as derivadas da energia com relação às coordenadas nucleares, sejam nulos. Diz-se então que temos uma estrutura otimizada. Pelo fato dos gradientes serem nulos, o ponto na superfície de energia potencial correspondente à essa estrutura otimizada é considerado um ponto estacionário. A determinação da energia eletrônica em função das coordenadas dos núcleos fornece então a SEP, esquematizada na Figura 4 para o ozônio.

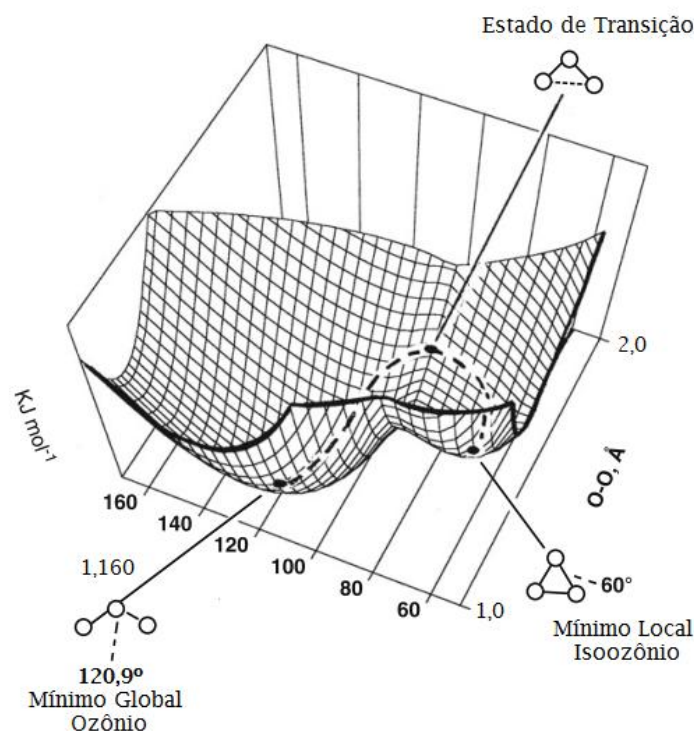


Figura 4 - A superfície de energia potencial (SEP) parcial do ozônio calculada pelo método AM1. Fonte: Lewars (2016) adaptado.

O processo de otimização é baseado nos gradientes da energia, em que o algoritmo direciona as modificações da geometria para minimizar esses gradientes até que atinjam valores menores que um certo valor preestabelecido próximo de zero. Para superfícies de energia potencial que apresentem vários mínimos locais, como é o caso dos aquacomplexos, é importante notar que a estrutura otimizada dependerá da estrutura inicial utilizada. Ou seja, os algoritmos de otimização encontram o mínimo local, que será a estrutura otimizada, mais próximo da estrutura inicial. Ainda, como os algoritmos encontram um ponto estacionário na SEP, não há garantia de que seja um ponto de mínimo ou de sela ou de máximos. Portanto, é importante realizar o cálculo da matriz Hessiana que é a derivada segunda da energia com relação às coordenadas nucleares, cuja diagonalização fornecerá $3N_{\text{at}}$ autovalores, em que N_{at} é o número de átomos do sistema. Desses autovalores, $(3N_{\text{at}} - 6)$ corresponderão às constantes de força, para sistemas não-lineares, e se todas as constantes de força forem positivas então o ponto estacionário será um ponto de mínimo na SEP, enquanto se todas forem positivas, exceto uma,

então é um ponto de sela na SEP, e se houver mais de uma constante de força negativa é um ponto de sela de ordem superior, que não apresenta significado químico.

Cabe ainda ressaltar que o procedimento de otimização depende do tipo de coordenada utilizada para descrever a geometria do sistema, tais como, coordenadas cartesianas, internas (ou matriz-Z), ou internas redundantes. Em geral, esse último sistema de coordenadas é o mais eficiente, mas podem ocorrer problemas, especialmente com a transformação inversa.

3.3.3 *Potencial Efetivo de Caroço*

Os elétrons internos ou “de caroço” participam pouco das ligações químicas e contribuem de maneira quase constante para a energia total. Logo, é comum substituir esses elétrons, principalmente em átomos com números atômicos elevados (átomos pesados), por um potencial efetivo - Potencial Efetivo de Caroço (ECP, do inglês *Effective Core Potential*). Com isso, além de, segundo Lewars (2016), reduzir o tempo computacional, ocorre uma diminuição do número de elétrons tratados explicitamente, outros efeitos, como relativísticos, spin-órbita, etc. podem ser considerados de forma aproximada e simples no ECP.

De acordo com Ho et al. (2016) e Dyall e Faegri (2007) os efeitos dos acoplamentos spin-órbita podem ser relevantes para os cálculos das diferenças de energia e não são, geralmente, incluídos nos ECPs relativísticos. Para isso, a teoria de perturbação ou de métodos variacionais são utilizados para adicionar os efeitos dos acoplamentos spin-órbita, pelo menos de forma aproximada.

Dentre os tipos de ECP disponíveis para lantanídeos, os RECPs (*relativistic effective core potentials*) incluem efeitos relativísticos relevantes em átomos pesados, particularmente as correções escalares (DOLG; CAO, 2011; DOLG, 2015). No presente trabalho foi utilizado o tipo MWBx, em que x corresponde ao número de elétrons tratados implicitamente (“caroço”), pois foram desenvolvidos também para os íons Ln^{2+} , Ln^{3+} e Ln^{4+} dentro dos RECPs.

Os ECPs do tipo MWBx podem ser separados em dois grupos, dependendo do número de elétrons de caroço (DOLG; STOLL; PREUSS, 1989; HÜLSEN; WEIGAND; DOLG, 2009):

- MWB28 que utiliza 28 elétrons de caroço e trata explicitamente os demais elétrons, inclusive aqueles no subnível 4f, aumentando bastante a demanda computacional, pois terá também que tratar os multipletos de spin (camadas abertas) de maneira apropriada. Esse ECP de caroço pequeno será utilizado em cálculos de energia (*single point*), que podem ser relevantes para a descrição adequada da contribuição da energia eletrônica na termoquímica;
- MWB46+c, em que c é o número de elétrons na subcamada 4f, isto é, c = 0 a 14 para íons lantanídeos trivalentes do La^{3+} ao Lu^{3+} . Logo, serão tratados explicitamente os elétrons das subcamadas $5s^2 5p^6$ dos íons Ln^{3+} e os elétrons do subnível $4f^c$ estarão no caroço (MARON; EISENSTEIN, 2000; HATANAKA; MOROKUMA, 2013). O Ce^{3+} , com configuração $4f^1$, será descrito pelo MWB47, Ce^{4+} ($4f^0$) pelo MWB46, Eu^{2+} ($4f^7$) pelo MWB53 e Eu^{3+} ($4f^6$) MWB52. Assim, esses MWB46+c além de diminuir significativamente o número de elétrons tratados (somente 8 para todos os íons lantanídeos), também tornam esses íons camada fechada (singletos), evitando assim as dificuldades inerentes no tratamento de camadas abertas e estados quase-degenerados.

3.3.4 Modelos de solvatação

A maioria dos processos químicos ocorrem em algum meio condensado, especialmente, em solventes. Em muitos casos, a termoquímica desses processos é determinada utilizando-se um ciclo termodinâmico em que os efeitos do solvente são separados e incluídos explicitamente nas expressões termoquímicas. Logo, a energia de Gibbs de solvatação torna-se uma propriedade fundamental para a determinação da termoquímica e da cinética de inúmeros processos e reações químicas. Consequentemente, vários modelos de solvatação têm e continuam sendo desenvolvidos e aperfeiçoados.

Esses modelos podem ser classificados em três categorias: i) discretos, ii) contínuos e iii) discreto-contínuos. Os modelos discretos empregam uma descrição atômica-molecular do solvente e, portanto, requerem métodos de simulação computacional como, por exemplo, Monte Carlo ou dinâmica molecular, para obter configurações do solvente e as energias de solvatação através de médias configuracionais. Os modelos contínuos descrevem o solvente como um dielétrico contínuo cuja interação com o soluto é dominada pela contribuição eletrostática dada pelo campo de reação. Nesses modelos é criada uma cavidade no dielétrico contínuo com o formato do soluto e a energia para formação dessa cavidade também é levada em consideração. Note que as interações específicas soluto-solvente não são consideradas nos modelos contínuos. Para remediar essa deficiência, quando necessário, são incluídas algumas moléculas de solvente explicitamente para descrever essas interações específicas soluto-solvente e esse novo sistema passa a ser o soluto que é inserido no dielétrico contínuo, originando assim os modelos discreto-contínuos.

Os modelos dielétricos contínuos foram elaborados para descrever os efeitos do solvente e prever as energias livres de solvatação (HO et al, 2016; OROZO; LUQUE, 2000; CRAMER; TRUHLAR, 2008) as quais podem então ser combinadas com as energias de Gibbs em fase gasosa para chegar a energia livre de Gibbs de reação em solução. Nesses modelos, o soluto é encapsulado em uma cavidade, que ao redor está o solvente descrito por um dielétrico contínuo. A densidade de carga do soluto gera uma densidade imagem no dielétrico e o campo de reação gerado descreve a interação (eletrostática) entre o soluto e solvente. O campo de reação polariza a densidade eletrônica do soluto que, por sua vez, altera a densidade imagem no dielétrico, e essa polarização é determinada de maneira autoconsistente. Além das contribuições eletrostáticas, são incluídas as contribuições de dispersão e de cavitação para a determinação da energia de Gibbs de solvatação. De acordo com Ho et al. (2016), existem vários modelos de dielétricos contínuos disponíveis, por exemplo:

- Modelos de tipo 3, segundo Cramer e Truhlar (1991) possuem menor exatidão. Nessa classe estão os modelos contínuos

polarizados (PCM), que são os mais utilizados, por exemplo, IEF-PCM, em que IEF designa o formalismo da equação integral (CANCES et al., 1997);

- Modelos do tipo 4, de acordo com Cramer e Truhlar (2009), Marenich et al. (2009) e Kelly et al. (2005) possuem maior exatidão do que os modelos do tipo 3, sendo o SM8 um dos mais utilizados nessa classe (Marenich et al., 2007);
- Modelo de solvatação com base na densidade (SMD, do inglês *solvent model density*), conforme Marenich et al. (2009) é o que possui maior acurácia dentre os modelos de dielétrico contínuo. O SMD é baseado no modelo PCM, em que os raios dos átomos utilizados para construir a cavidade do soluto foram ajustados para reproduzir dados experimentais de energias de Gibbs de solvatação de solutos neutros e iônicos numa diversidade de solventes.

A energia de Gibbs de solvatação representa a transferência da molécula de soluto da fase gasosa (gás ideal) para a solução. Logo, é importante que o estado padrão utilizado para as duas fases seja o mesmo. Quando o estado padrão no qual a concentração de soluto nas duas fases é 1 mol/L a sua representação é ΔG_s^* , para diferenciá-la de ΔG_s^0 em que o soluto está na pressão (parcial) padrão (10^5 Pa).

O modelo discreto-contínuo é importante para a inclusão dos efeitos específicos de interação soluto-solvente. No caso de íons metálicos a interação com a água é específica e importante para as propriedades estruturais e termoquímicas do aquacomplexo. Logo, é importante considerar as águas de coordenação explicitamente e, então, representar o solvente por um dielétrico contínuo. Ainda, para aquacomplexos de íons lantanídeos, a geometria do soluto (aquacomplexo) pode ser influenciada pelo solvente, pois a interação íon-ligante é praticamente iônica. Com isso, a estrutura do complexo será determinada principalmente pelas interações entre os ligantes e também pelas interações específicas com o solvente. Daí a importância de tratar explicitamente as moléculas coordenadas ao íon lantanídeo.

Dada a relevância da geometria molecular, Ho et al. (2016) afirmam que a precisão dos cálculos da energia de Gibbs de solvatação aumenta quando são realizados com as geometrias nas fases gasosa e líquida, ambas otimizadas nas respectivas fases, especialmente quando há mudanças conformacionais ou outras mudanças estruturais associadas à solvatação.

3.3.5 Conversão entre estados padrão

As energias livres de solvatação calculadas com método de química quântica, geralmente, utilizam uma concentração do soluto (estado padrão) igual a 1 mol/L. Entretanto, em outras aplicações da termoquímica, essa concentração é expressa em 1 mol/(kg de solvente). Para soluções aquosas diluídas, é possível aproximar a concentração 1 mol/(kg de água) por 1 mol/L, mas quando se utiliza outros solventes, essa conversão não é mais possível, especialmente para solventes com densidades diferentes de 1 kg/L. Além disso, os cálculos de química quântica em fase gasosa utilizam, geralmente, a pressão padrão (1 atm ou 1 bar = 10^5 Pa) como estado padrão. Em outras palavras, a energia de Gibbs de solvatação é calculada para o estado padrão 1 mol/L, enquanto a energia de Gibbs do soluto no estado gasoso (gás ideal) é determinada na pressão padrão, p^0 . Logo, deve-se utilizar a seguinte conversão entre as energias de Gibbs de solvatação,

$$\Delta G_s^0 = \Delta G_s^* + \Delta G_{\text{conc}}^0 \quad (3)$$

em que

$$\Delta G_{\text{conc}}^0 = RT \ln \left(\frac{RT}{p^0} \right) = 7,96 \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

sendo a última igualdade válida para a temperatura de 298 K e pressão padrão $p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, enquanto, $\Delta G_{\text{conc}}^0 = 7,93 \text{ kJ/mol}$ para $p^0 = 1 \text{ atm}$.

3.4 A Constante de acidez (pK_a) de aquacomplexos

Os aquacomplexos ao sofrerem hidrólise formam espécies que apresentam propriedades químicas diferentes e, portanto, precisam ser consideradas. A hidrólise de aquacomplexos pode ser tratada como uma

reação genérica de dissociação ácida e, portanto, quantificada pelo valor do pK_a , isto é, $-\log K_a$, em que K_a é a constante (de equilíbrio) de dissociação do ácido. No caso dos aquacomplexos de íons lantanídeos, devido às propriedades semelhantes dos íons Ln^{3+} , dados precisos de pK_a são mais difíceis de obter experimentalmente do que para outros metais (Burgess, 1978). Os valores de pK_a dos íons lantanídeos e ítrio trivalentes foram sistematicamente estudados por Yu et al. (2018) usando cálculos DFT baseando-se em três reações propostas de hidrólise e quatro formas prováveis mais simples do aquacomplexo hidratado.

De acordo com Shields e Seybold (2014), os cálculos de pK_a por métodos computacionais dependem de quatro itens: (1) um ciclo termodinâmico que relaciona a fase gasosa à fase de solução; (2) conhecimento de valores experimentais para certas propriedades; (3) cálculos precisos da termoquímica em fase gasosa; e (4) cálculos precisos da solvatação.

Cabe ressaltar que diversos fatores podem afetar a precisão dos cálculos de pK_a , tais como o modelo de coordenação, a escolha do método de estrutura eletrônica, em particular do funcional DFT e do conjunto de funções de base, e de como os efeitos de solvatação são considerados (THAPA; SCHLEGEL, 2016). Alguns desses fatores foram estudados por Jackson et al. (2015), que relataram que os valores de pK_a obtidos a partir de um modelo de hidrólise podem ser usados para medir a acidez dos íons metálicos com exatidão (WANDER et al., 2010; BOGATKO et al., 2011; SWEENEY et al., 2014).

3.4.1 O ciclo termodinâmico dos aquacomplexos

Diante das contribuições das pesquisas de ciclos termodinâmicos para previsão do pK_a de Bryantsev et al. (2008) com ciclos *cluster* (agregado) e monômero para o cálculo da energia de Gibbs de solvatação, ΔG_s^* , de íons, da proposta de Ciupka et al. (2010) de um ciclo para íons Ln^{3+} e de Sutton et al. (2012) para ciclos diretos, semidiretos e com troca de próton, propomos utilizar

o ciclo termodinâmico ilustrado na Figura 5 para as reações de hidrólise dos aquacomplexos de íons lantanídeos apresentadas por Jackson (2015) e Yu (2018). De fato, Ho e Coote (2010) realizaram uma extensa revisão e um estudo comparativo de ciclos termodinâmicos para calcular pK_a . Eles relataram que, enquanto o método direto é o mais usualmente implementado, ele é, no entanto, menos preciso que o método de troca de próton para a maioria dos cálculos de pK_a , exceto para os casos de fenóis e ácidos carboxílicos alifáticos.

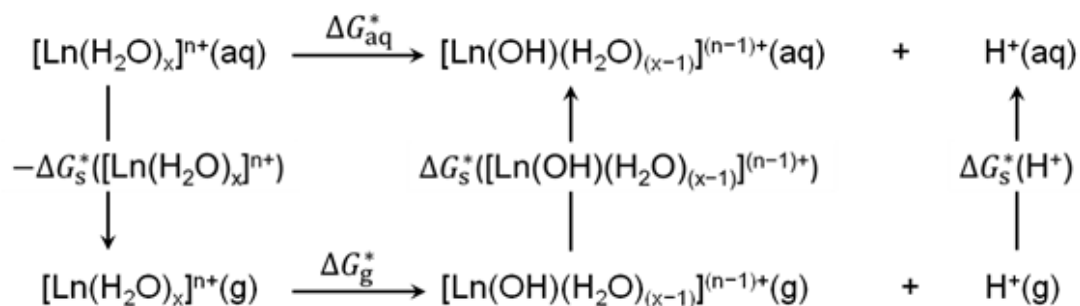


Figura 5 - Ciclo Termodinâmico para previsão de pK_a . Fonte: Autor.

No ciclo termodinâmico apresentado na Figura 5, a grandeza de interesse é a variação da energia de Gibbs padrão da reação em água, ΔG_{aq}^* , que pode ser expressa em termos da variação da energia de Gibbs padrão da reação na fase gasosa, ΔG_g^* , e das energias de Gibbs de solvatação (hidratação), $\Delta G_s^*(X)$, com X representando o aquacomplexo, a espécie hidrolisada e o íon hidrogênio. Note que os modelos utilizados para a determinação da hidratação do próton são muito imprecisos e para serem aprimorados precisam tratar o próton e algumas moléculas de água explicitamente, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, requerendo o tratamento de *clusters* (agregados) ou de monômeros de água e, portanto, da energia de Gibbs de hidratação da água. Mesmo utilizando tais modelos de hidratação, é provável que as incertezas nos cálculos das energias de hidratação do íon hidrogênio e da água sejam grandes e causem erros significativos na estimativa da energia de Gibbs da reação em água. Logo, optamos por utilizar o ciclo termodinâmico da Figura 5 que é mais simples em termos formais, teóricos e computacionais, e procuramos alcançar a precisão desejada no cálculo do pK_a utilizando o valor

experimental da energia de Gibbs de solvatação do íon hidrogênio, $\Delta G_s^*(H^+) = \Delta G_{s,exp}^*(H^+)$.

É importante observar que cada reagente ou produto na parte superior e inferior das etapas de um ciclo termodinâmico precisam estar em estados padrão idênticos. As energias livres em fase gasosa usualmente são definidas com relação ao estado padrão de gás ideal na pressão padrão, geralmente, 1 atm e denotada por ΔG_g^0 . Entretanto, a energia de Gibbs de solvatação, por mol, está associada ao processo de transferência de 1 mol do gás ideal numa concentração de 1 mol/L para uma solução também na concentração de 1 mol/L, a qual é denotada por ΔG_s^* . Essas considerações, especialmente para o modelo de agregados de água, foram bem estabelecidos por Bryantsev et al. (2008) e esclareceram muitas confusões nesses cálculos e suas comparações. Logo, é preciso transformar as energias de Gibbs em fase gasosa calculadas considerando o gás ideal na pressão de 1 atm, ΔG_g^0 , para o gás ideal na concentração de 1 mol/L, ou seja,

$$\Delta G_g^* = \Delta G_g^0 + \Delta G_g^{0 \rightarrow *} \quad (5)$$

em que

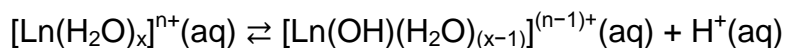
$$\Delta G_g^{0 \rightarrow *} = RT \ln \left(\frac{V^0}{V^*} \right) = RT \ln(24,46) = 3,197 \times RT \quad (6)$$

representa a variação da energia de Gibbs de 1 mol de um gás ideal na pressão 1 atm ($V^0 = 24,46$ L/mol) para o gás na concentração de 1 mol/L.

Para os cálculos da energia de solvatação, é utilizado neste trabalho um modelo de dielétrico contínuo denominado SMD (do inglês, *solvent model density*) desenvolvido por Marenich et al. (2009). Nesse modelo o solvente é tratado como um dielétrico contínuo caracterizado por uma constante dielétrica (relativa) ϵ . O modelo SMD separa a energia livre de solvatação em duas contribuições principais: i) a contribuição eletrostática oriunda do campo de reação autoconsistente obtida da solução da equação integral de um contínuo polarizável (IEF-PCM), e ii) a contribuição da formação da cavidade e das correções de dispersão. Em termos simples, é formada uma cavidade no formato do soluto num dielétrico contínuo, e quando o soluto é inserido nessa cavidade sua densidade de carga gera uma densidade imagem no dielétrico e

essas duas densidades interagem de forma autoconsistente (campo de reação). Para a definição da forma do soluto e, portanto, da cavidade no dielétrico, a cada átomo da molécula é atribuída uma esfera centrada no núcleo com raio estabelecido. A junção de todas as esferas representando os átomos que compõem o soluto forma então a cavidade. É sobre a superfície dessa cavidade que as equações IEF-PCM são resolvidas (numericamente) para fornecer a contribuição eletrostática para a energia de Gibbs de solvatação. No modelo SMD, os raios dos átomos foram ajustados de tal maneira a reproduzir as energias de Gibbs de solvatação de centenas de solutos neutros e iônicos em inúmeros solventes. Esse ajuste forneceu os melhores resultados com o nível de teoria B3LYP/6-31G*, no qual o modelo SMD apresenta erros médios absolutos entre 0,6 e 1,0 kcal/mol para as energias de Gibbs de solvatação de solutos neutros e erros médios absolutos de 4 kcal/mol solutos iônicos. O modelo SMD pode ser aplicado a qualquer solvente (ou meio) para os quais os descritores macroscópicos relevantes sejam conhecidos ou possam ser aproximados.

Logo, o pK_a do aquacomplexo $[Ln(H_2O)_x]^{n+}$ está associado à constante (de equilíbrio) de acidez K_a da reação:



e pode ser expresso como,

$$pK_a = -\log K_a = \frac{\Delta G_{aq}^*}{RT \ln 10} = \frac{\Delta G_{aq}^*}{2,3026 \times RT} \quad (7)$$

em que

$$\Delta G_{aq}^* = \Delta G_g^0 + \Delta G_g^{0 \rightarrow *} + \Delta G_s^*([Ln(OH)(H_2O)_{(x-1)}]^{(n-1)+}) + \Delta G_{s,exp}^*(H^+) - \Delta G_s^*([Ln(H_2O)_x]^{n+}) \quad (8)$$

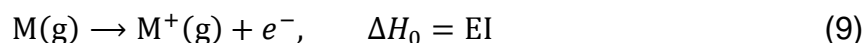
foi obtido do ciclo termodinâmico na Figura 5.

Com o intuito de aumentar a precisão dos resultados do pK_a , foi utilizada a estimativa experimental da energia de Gibbs de hidratação do íon hidrogênio $\Delta G_{s,exp}^*(H^+) = -265,9$ kcal/mol sugerida por Tissandier et al. (1998), sendo o valor mais aceito atualmente para essa grandeza (YU et al., 2018).

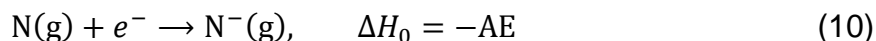
3.5 Cálculo teórico de potenciais de redução

Assim como no caso dos cálculos de pK_a (em solução), as estimativas teóricas do potencial de redução de uma espécie eletroativa focam nos métodos baseados em ciclos termodinâmicos nos quais as energias de Gibbs são reduzidas pela combinação de energias de Gibbs em fase gasosa com energias de Gibbs de solvatação dos produtos e reagentes.

As reações em fase gasosa envolvem transferência de elétron e , portanto, as energias de ionização e afinidades eletrônicas das espécies. A energia de ionização pode ser adiabática ou vertical, assim como a afinidade eletrônica também pode ser adiabática ou vertical. A energia de ionização EI é definida como a variação da energia do processo de remoção de um elétron (e^-) do substrato M , a saber,



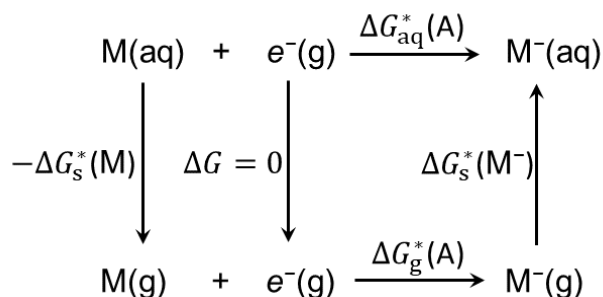
em que por ser um processo termoquímico é dependente da temperatura e nesse caso a temperatura considerada é 0 K. Além disso, o elétron removido tem energia cinética nula. Similarmente, a afinidade eletrônica AE do substrato N é definida pelo processo de captura de um elétron,



No caso em que as geometrias das espécies M e M^+ ou N e N^- são as mesmas nos processos de perda/captura de elétron, então o processo é dito vertical e as energias associadas, isto é, a energia de ionização ou a afinidade eletrônica, são verticais. No caso em que as geometrias das espécies M e M^+ ou N e N^- são aquelas de equilíbrio, então o processo é chamado de adiabático. Tal distinção é importante quando forem realizadas comparações entre os valores calculados e experimentais para essas grandezas. Por exemplo, em espectroscopia fotoeletrônica, o processo de ionização é tão rápido que não há tempo para os núcleos relaxarem para a nova densidade eletrônica da espécie ionizada e, portanto, o valor da energia de ionização medido por essa técnica é o vertical.

Nas medidas experimentais, os potenciais de redução não são medidos de forma isolada, pois são comparados com o potencial de um eletrodo de referência. Essa limitação, entretanto, não se aplica à obtenção do potencial de

redução de forma teórica-computacional, pois é possível obter os resultados considerando uma reação de semicélula ilustrada no Ciclo Termodinâmico A da Figura 6. Nesse caso, cuidado especial tem que ser dado ao tratamento do elétron envolvido na semirreação.



Ciclo Termodinâmico A

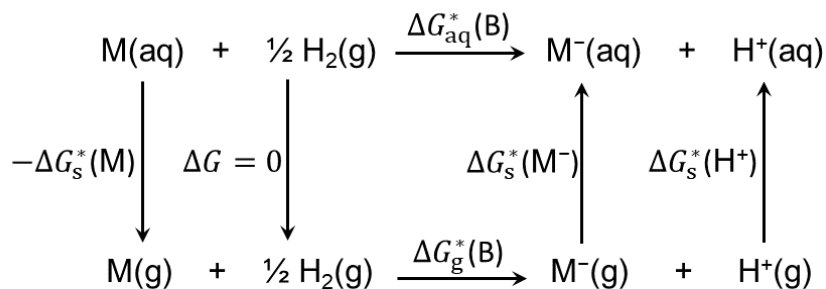
Figura 6 - Ciclo termodinâmico para cálculo teórico-computacional do potencial de redução padrão da semirreação $\text{M(aq)} + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^-(\text{aq})$ de uma semicélula, em que $\Delta G_{\text{s}}^0(\text{X})$ é a energia de Gibbs padrão de solvatação da espécie X. Fonte: Ho et al (2016) adaptado.

O potencial padrão de redução correspondente ao Ciclo Termodinâmico A, com relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), é

$$E^0 = \frac{-\Delta G_{\text{aq}}^*(\text{A})}{nF} - E_{\text{EPH}} \quad (11)$$

em que $\Delta G_{\text{aq}}^0(\text{A})$ é a energia de Gibbs padrão da reação de redução, na Figura 6, em água envolvendo n elétrons, F é a constante de Faraday e E_{EPH} é o potencial de redução do eletrodo padrão de hidrogênio, determinado de forma consistente com o Ciclo Termodinâmico A.

Outra possibilidade é o Ciclo Termodinâmico B ilustrado na Figura 7, que envolve explicitamente o eletrodo de referência, isto é, o eletrodo padrão de hidrogênio.



Ciclo Termodinâmico B

Figura 7 - Ciclo termodinâmico para cálculo teórico-computacional do potencial de redução padrão da semirreação $\text{M(aq)} + \text{e}^- \rightarrow \text{M}^-(\text{aq})$ com relação ao eletrodo de hidrogênio, em que $\Delta G_{\text{s}}^{\circ}(\text{X})$ é a energia de Gibbs padrão de solvatação da espécie X. Fonte: Ho et al. (2016) adaptado.

O potencial padrão de redução correspondente ao Ciclo Termodinâmico B é

$$E^{\circ} = \frac{-\Delta G_{\text{aq}}^*(\text{B})}{nF} \quad (12)$$

em que $\Delta G_{\text{aq}}^{\circ}(\text{B})$ é a energia de Gibbs padrão da reação do substrato com dihidrogênio, na Figura 7, em água envolvendo a transferência de n elétrons, F é a constante de Faraday .

Os potenciais de redução podem ser obtidos por ambos os ciclos termodinâmicos apresentados, em que o valor do potencial de redução do eletrodo padrão de hidrogênio, E_{EPH} , está explícito e calculado no mesmo ciclo termodinâmico B, enquanto no ciclo termodinâmico A esse potencial deve ser determinado de maneira consistente com a metodologia utilizada na semirreação de interesse. Entretanto, o ciclo termodinâmico B envolve a energia de solvatação do íon hidrogênio, enquanto o ciclo termodinâmico A está isento dessa grandeza e, talvez por causa disso, mesmo sendo mais simples, apresente maior acurácia do que o ciclo termodinâmico B (Ho et al., 2016).

3.5.1 Estado padrão do elétron

Para o ciclo termodinâmico A, a energia de Gibbs padrão da reação na fase gasosa é dada por

$$\begin{aligned}
 \Delta G_g^0(A) &= G^0(M^-) - [G^0(M) + G^0(e^-)] \\
 &= [E_{\text{ele}}(M^-) + E_{\text{ZPE}}(M^-) + \Delta G_{\text{term}}(M^-)] \\
 &\quad - [E_{\text{ele}}(M) + E_{\text{ZPE}}(M) + \Delta G_{\text{term}}(M)] - G^0(e^-) \\
 &= AE(M) + [\Delta G_{\text{term}}(M^-) - \Delta G_{\text{term}}(M)] - G^0(e^-) \\
 &= AE(M) + \Delta \Delta G_{\text{term}} - G^0(e^-)
 \end{aligned} \tag{13}$$

em que $E_{\text{ele}}(X)$ é a energia total (eletrônica), $E_{\text{ZPE}}(X)$ é a energia do ponto zero vibracional, $\Delta G_{\text{term}}(X)$ é a correção térmica para a energia de Gibbs, $AE(X)$ é a afinidade eletrônica, com todas as grandezas referentes à espécie X , enquanto $G^0(e^-)$ é a energia de Gibbs padrão do elétron. Logo, no ciclo termodinâmico A para a determinação do potencial de redução é necessário levar em conta a energia livre de Gibbs do elétron. Há duas convenções termoquímicas para o elétron, a saber, a convenção de elétrons (CE) e a convenção de íons (CI). A CE define a entalpia de formação do elétron como zero em todas as temperaturas, $\Delta_f H_T^0(e^-) = 0$. Enquanto a CI, segundo Ervin (2001), toma a entalpia padrão de formação do elétron como igual à sua capacidade calorífica integrada até a temperatura de interesse T . Nessa perspectiva, o valor da entalpia padrão de formação do elétron dependerá do formalismo estatístico utilizado para tratar o elétron.

De acordo com Ho et al. (2016), no modelo de gás ideal e levando em consideração a estatística de Boltzmann, a energia de Gibbs do elétron é nula em 298 K. Entretanto, como os elétrons são férmions, a estatística de Fermi-Dirac é a mais adequada para a sua descrição e isso produz uma energia de Gibbs padrão de $-3,6$ kJ/mol em 298 K, fato que fez com que utilizássemos esse dado em nossos estudos. Porém, para Bartmess (1994), os valores da energia de Gibbs, entalpia e entropia do elétron foram definidos como zero. A Tabela 4 sumariza essas possibilidades e os valores adotados em cada convenção.

Propriedade termoquímica	CE-B	CI (Bartmess)	CI-B	CE/CI-FD
$\Delta_f H^\circ$ (298 K)	0	0	6,197	0
$\Delta_f G^\circ$ (298 K)	0	0	0	0
S° (298 K)	20,979	0	20,979	22,734
$[H^\circ$ (298 K) – $[H^\circ$ (0 K)]	6,197	0	6,197	3,146
G° (298 K)	-0,058	0	-0,058	-3,632

Tabela 4 - Convenções termoquímicas para o estado padrão elétron. As entalpias e energias de Gibbs estão em kJ/mol e as entropias estão em J mol⁻¹ K⁻¹. CE é a convenção do elétron, CI é a convenção do íon, B é a estatística de Boltzmann e FD é estatística de Fermi-Dirac e CI (Bartmess) são os valores definidos por Bartmess (1994). Fonte: Ho et al. (2016). Adaptado.

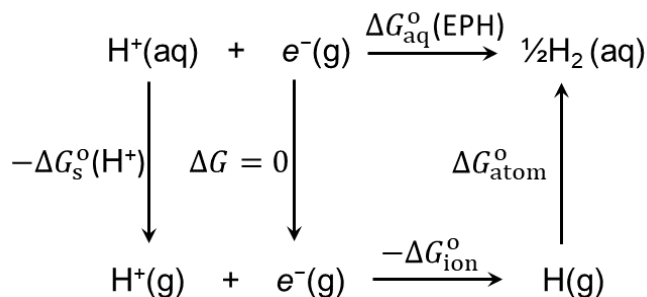
Convém ressaltar a importância de classificar os elétrons como férmions e assim tratá-los com a estatística de Fermi-Dirac. O caráter ondulatório dos elétrons pode ser quantificado pelo comprimento de onda térmico de De Broglie para o movimento translacional de uma partícula com massa m na temperatura T , a saber, (ATKINS, PAULA, FRIEDMAN, 2011)

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\pi m k_B T}} \quad (14)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann. Esse comprimento de onda é menor que 10⁻¹¹ m para moléculas ($M \sim 20 m_u$), que é muito menor que as distâncias típicas entre as moléculas num gás, e aproximadamente 10⁻⁹ m para elétrons, sendo da ordem das distâncias típicas num gás e, portanto, os fenômenos ondulatórios tornam-se relevantes. Logo, a estatística de Boltzmann não se aplica ao elétron para o caso em estudo. Essa decisão conceitual faz diferença na acurácia do cálculo teórico do potencial de redução.

3.5.2 Potencial de redução absoluto do EPH

Ho et al. (2016) e Hünenberger e Reif (2011) afirmam que a energia livre de solvatação do íon calculada (energia livre absoluta ou intrínseca de solvatação) é diferente da energia livre de solvatação real, pois esta última inclui o potencial de superfície do solvente (PSS). Kathmann e Kuo (2008) e Fawcett (2008) esclarecem que quando este solvente é a água, o valor deste potencial apresenta uma ampla dispersão de até 1 V. Como o PSS influencia diretamente o valor da energia livre de solvatação do próton, pode então causar uma grande incerteza no valor do potencial de redução do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), E_{EPH} , quando determinado pelo ciclo termodinâmico da Figura 8.



Ciclo Termodinâmico EPH

Figura 8 - Ciclo termodinâmico empregado para a determinação do potencial de redução absoluto do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Fonte: Ho et al. (2016).

Do ciclo termodinâmico da Figura 8 pode-se calcular potencial de redução absoluto do eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) como

$$E_{\text{EPH}} = \frac{-\Delta G_{\text{aq}}^{\circ}(\text{EPH})}{F} \quad (15)$$

com

$$-\Delta G_{\text{aq}}^{\circ}(\text{EPH}) = \Delta G_{\text{ion}}^{\circ} + \Delta G_{\text{atom}}^{\circ} + \Delta G_{\text{s}}^{\circ}(\text{H}^+) = \Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{H}^+(\text{g})) + \Delta G_{\text{s}}^{\circ}(\text{H}^+) \quad (16)$$

em que $\Delta G_{\text{ion}}^{\circ}$ é a energia de Gibbs padrão de ionização do átomo de hidrogênio, $\Delta G_{\text{atom}}^{\circ}$ é a energia de Gibbs padrão de atomização da molécula de dihidrogênio, $\Delta G_{\text{s}}^{\circ}(\text{H}^+)$ é a energia de Gibbs padrão de solvatação do íon

hidrogênio (próton), e $\Delta_f G^\circ(\text{H}^+_{(g)})$ é a energia de Gibbs padrão de formação do íon hidrogênio (próton) gasoso.

Diante dessas considerações, os valores do E_{EPH} podem variar devido a vários fatores como, por exemplo, a inclusão do PSS, a escolha do formalismo estatístico usado para tratar o elétron, o modelo de solvatação utilizado, dentre outros. Os valores de E_{EPH} estão apresentados na Tabela 5. Ho et al. (2016) afirmam que em modelagem computacional, os valores de E_{EPH} de 4,28 e 4,42 V são os mais usados, entretanto, o último valor estaria mais correto por incluir o PSS da água. Note que é importante manter o mesmo estado padrão para todas as etapas de um dado ciclo termodinâmico e, portanto, o valor de E_{EPH} deve ser consistente com o estado padrão utilizado para a determinação da energia de Gibbs de solvatação do íon hidrogênio, $\Delta G_s^\circ(\text{H}^+)$. Segundo Ho et al. (2016) e Donald (2010 e 2009) estimativas experimentais mais recentes do E_{EPH} são 4,05, 4,11 e 4,21 V obtidas por medidas nanocalorimétricas, porém ainda há uma grande incerteza associada a essa técnica.

Modelo de Solvente	$\Delta G_s^\circ(\text{H}^+)$ (kJ/mol)	Nível de Teoria	E_{EPH} (V)
(C)-PCM-UAHF (BARONE et al., 1997)	-1.093,7	HF/6-31G(d) para neutras e HF/6-31+G(d) para íons	4,47
(C)-PCM-UAKS	-1.093,7	B3LYP ou PBE0/6-31+G(d)	4,47
SM6 (KELLY, 2005)	-1.105,8	MPW25/MIDI!6D ou 6- 31G(d) ou 6-31+G(d); B3LYP/6-31+G(d,p); B3PW91/6-31+G(d,p)	4,34
SMD (MARENICH, 2009)	-1.112,5	Vários funcionais DFT, B3LYP/6-31+G(d,p)	4,28
SM8 (MARENICH, 2007)	-1.112,5	Método HF e muitos funcionais DFT com conjuntos de base com funções de polarização	4,28
COSMO-RS (KLAMT,	-----	BP/TZP	----

1998)

Tabela 5 - Exemplos de modelos de solventes comumente usados, os níveis de teoria em que são aplicados e o valor do potencial padrão de hidrogênio correspondente.

Fonte: Ho et al. (2016). Adaptado.

4 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Nesta seção estão descritos os procedimentos computacionais utilizados neste trabalho para o estudo computacional da constante de acidez e potencial de redução envolvendo os aquacomplexos dos íons Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+} e Eu^{3+} .

O programa GaussView 5.0 foi utilizado para a criação e visualização das estruturas moleculares. O programa Gaussian09 foi utilizado para a obtenção das estruturas moleculares, das propriedades termoquímicas e de solvatação, com os critérios padrões (*default*) do programa.

4.1 Obtenção da estrutura molecular

A modelagem inicia-se com a elaboração de uma geometria de partida (inicial) com distâncias e ângulos de ligação próximas de estruturas possíveis com base na literatura. Dessa forma foram determinadas as geometrias de partida dos aquacomplexos dos íons lantanídeos Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+} e Eu^{3+} com 8, 9 e 10 águas coordenadas a cada íon.

A geometria relacionada com a simetria de cada aquacomplexo está de acordo com a quantidade de águas ao redor do íon lantanídeo analisado. Os complexos com 8 águas de coordenação foram construídos com geometria SAP e simetrias C_2 , C_4 e S_8 , os com 9 águas de coordenação têm geometria TTP e simetrias C_1 e C_2 e os com 10 águas de coordenação foram construídos com geometria BSAP e simetria C_{2v} . Essas estruturas estão representadas na Figura 9.

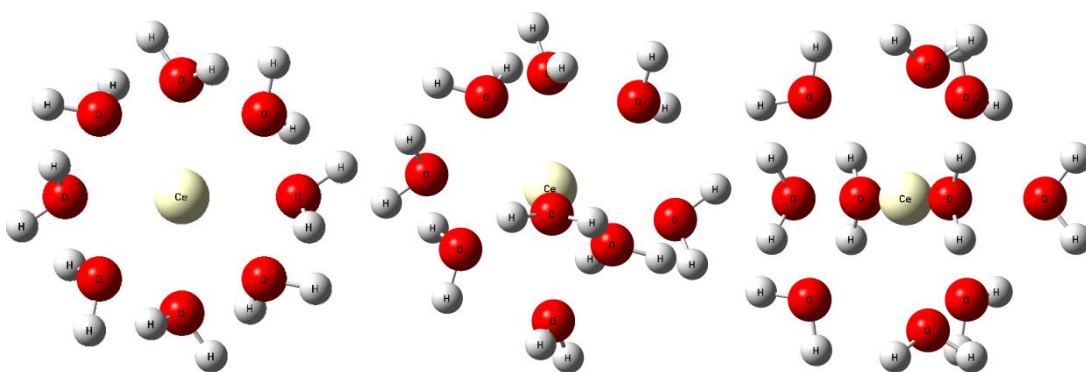


Figura 9 - Estruturas de partida $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ e $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{3+}$. Fonte: Autor.

As estruturas dos aquacomplexos foram otimizadas com os funcionais B3LYP (Becke, 1988); (Lee; Yang; Parr, 1988) e PBE1PBE (Perdew; Burke; Ernzerhof, 1996); (Perdew; Burke; Ernzerhof, 1996); (Adamo; Barone, 1999). Os conjuntos de funções de base utilizados foram: aug-cc-pVDZ para os átomos de hidrogênio e oxigênio. Para os íons Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+} e Eu^{3+} foram usados um potencial efetivo de caroço (ECP) MWB46+c, em que c é o número de elétrons na subcamada 4f do íon lantanídeo e são incluídos no caroço. Para o Ce^{3+} MWB47, Ce^{4+} MWB46, Eu^{2+} MWB53 e Eu^{3+} MWB52. Somente os elétrons nas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ são tratados explicitamente (Dolg; Stoll; Preuss, 1989). Neste caso, os íons lantanídeos têm camada fechada e como os ligantes também apresentam camada fechada, os complexos terão multiplicidades de spin singlete. Foram também realizados cálculos de energia (*single point*) com o ECP MWB28 para os íons lantanídeos, ou seja, somente 28 elétrons foram incluídos no caroço. Logo, os elétrons na subcamada 4f, dentre muitos outros, são tratados explicitamente e, portanto, os aquacomplexos podem apresentar multiplicidades de spin diferentes de singlete. Como os ligantes apresentam camada fechada, a multiplicidade de spin do aquacomplexo será dada pela multiplicidade de spin do íon lantanídeo, a saber, singlete para Ce^{4+} ($4f^0$), duplete para Ce^{3+} ($4f^1$), septeto para Eu^{3+} ($4f^6$) e octeto para Eu^{2+} ($4f^7$).

As constantes de força e as frequências vibracionais de todas as estruturas otimizadas foram determinadas para garantir que são estruturas de mínimo.

4.2 Propriedades termoquímicas e de solvatação

Uma vez obtidas as estruturas dos aquacomplexos e confirmadas que são estruturas de mínimo, as suas geometrias foram utilizadas para os cálculos das propriedades termoquímicas em fase gasosa (pressão padrão 1 atm e temperatura 298,15 K) e da energia de Gibbs de solvatação com o modelo

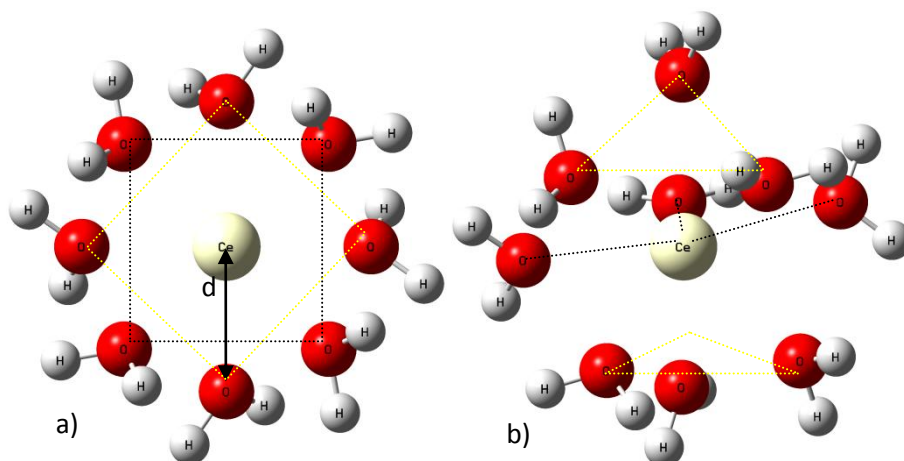
SMD (*universal solvation model based on solute electron density*) utilizando água como solvente. Para a etapa de hidrólise do aquacomplexo, foi removido o próton das moléculas de água com a menor distância íon-água. Após a remoção do próton, a estrutura do aquacomplexo hidrolisado foi otimizada e suas propriedades termoquímicas e de solvatação determinadas.

5 RESULTADO E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados obtidos está descrita da seguinte forma: na seção 5.1 estão discutidas as estruturas moleculares de aquacomplexos; na 5.2 estão descritos os resultados termoquímicos; na 5.3 estão descritos os valores da constante de acidez; na 5.4 estão descritos os cálculos para determinação do potencial de redução.

5.1 Estruturas

As geometrias após otimização por DFT, na sua maioria, não sofreram distorções angulares das estruturas modelos iniciais. Houve somente um rearranjo nas distâncias de ligações interatômicas dependendo do número de coordenação. As geometrias com números de coordenação (NC) iguais a 8 e 9 permaneceram com as estruturas antiprisma quadrática (SAP, do inglês *square antiprism*) (KUTA e CLARK, 2010; ZHANG et al., 2014) e prismática trigonal triencapsada (TTP, do inglês *tricapped trigonal prism*) (D'ANGELO e SPEZIA, 2012; DOLG et al., 2014), ilustradas na Figura 10.



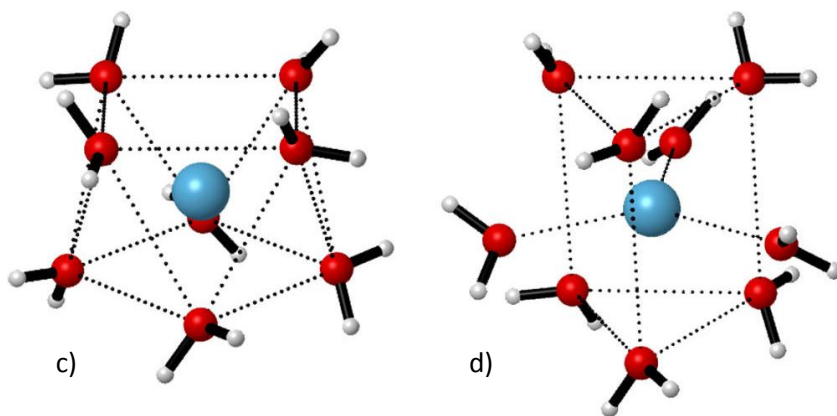


Figura 10 - Ilustração das estruturas otimizadas dos complexos a) $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ e b) $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ com as geometrias SAP com simetria S_8 e TTP com simetria C_2 , respectivamente, as simetrias levam em consideração todos os átomos do complexo e não somente os átomos do poliedro de coordenação, Fonte: Autor, comparadas com c) e d) apresentadas por Dolg et al. (2014).

Para $\text{NC} = 10$ foram construídos os complexos com uma geometria denominada de BSAP, em que "B" representa *bis*, a adição de duas moléculas de águas no eixo C_4 da geometria SAP. As estruturas inicial e otimizada estão ilustradas na Figura 11.

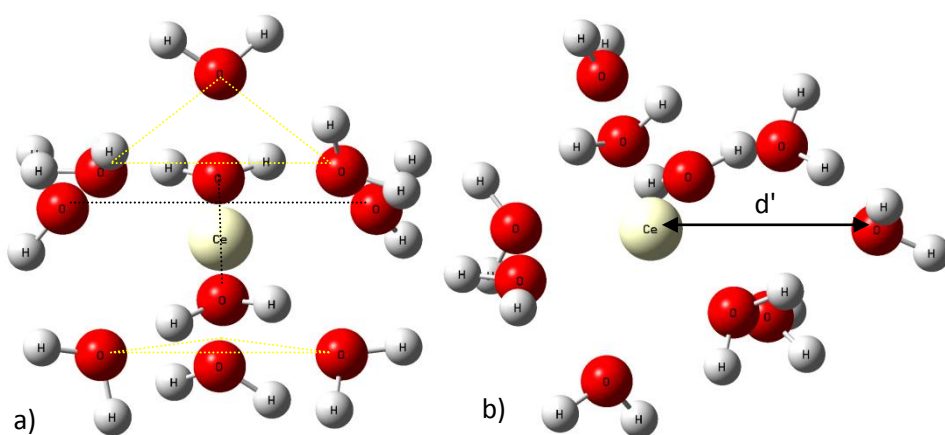


Figura 11 - Estruturas do complexo $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{3+}$: a) inicial BSAP (simetria C_2) e b) estrutura otimizada. Fonte: Autor.

Como se pode observar na Figura 11, houve uma distorção completa da geometria de partida após otimização, inclusive com o distanciamento de uma molécula de água (d') para fora da esfera de coordenação do íon Ce^{3+} , retornando, ao $\text{NC} = 9$. Isso também ocorre com os aquacomplexos dos íons Ce^{4+} , Eu^{2+} e Eu^{3+} com $\text{NC} = 10$. Estes resultados estão em concordância com as observações experimentais e os resultados de modelagens prévias em que os aquacomplexos dos íons lantanídeos trivalentes não suportam $\text{NC} = 10$. Quanto ao íon divalente Eu^{2+} , espera-se que também não comporte 10 moléculas de água de coordenação devido à sua menor densidade de carga superficial compara à dos íons trivalentes. Entretanto, o caso do íon Ce^{4+} mereceu uma investigação mais detalhada, pois o cério é o segundo maior lantanídeo e por ser tetravalente, deverá apresentar carga superficial maior que os íons trivalentes e, portanto, poderia comportar mais águas de coordenação. Após várias tentativas de otimização de estrutura partindo-se de diferentes estruturas iniciais, não se obteve aquacomplexo com $\text{NC} = 10$. Para os íons trivalentes, há evidências de que o NC dos aquacomplexos muda ao longo da série, inicialmente com $\text{CN} = 9$, enquanto um equilíbrio é estabelecido entre $\text{CN} = 9$ e $\text{CN} = 8$ no meio da série e estabiliza em $\text{CN} = 8$ no final da série (KUTA e CLARK, 2010; D'ANGELO e SPEZIA, 2012). Essa ambiguidade quanto ao NC no meio da série é devida às interações não-específicas e de ligação de hidrogênio entre as moléculas coordenadas e a primeira camada de hidratação (D'ANGELO e SPEZIA, 2012).

As médias das distâncias interatômicas entre o íon lantanídeo e os oxigênios das águas (Ln-O) nas estruturas de equilíbrio dos aquacomplexos estão apresentadas nas Tabelas 6 e 7.

ECP/Base	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE
	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ SAP C ₂		$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ SAP C ₄		$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ SAP S ₈	
47MWB	2,581	2,559	2,581	2,559	2,581	2,559
47MWB-II	2,569	2,547	2,569	2,547	2,569	2,546
	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ SAP C ₂		$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ SAP C ₄		$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ SAP S ₈	
46MWB-AVDZ	2,440	2,419	2,440	2,419	2,441	2,419

46MWB-AVQZ	2,426	2,405	2,426	2,405	2,426	2,405
46MWB-AVTZ	2,426	2,405	2,426	2,405	2,426	2,405
	[Eu(H₂O)₈]²⁺ SAP C₂		[Eu(H₂O)₈]²⁺ SAP C₄		[Eu(H₂O)₈]²⁺ SAP S₈	
53MWB	2,688	2,666	2,688	2,666	2,688	2,665
	[Eu(H₂O)₈]³⁺ SAP C₂		[Eu(H₂O)₈]³⁺ SAP C₄		[Eu(H₂O)₈]³⁺ SAP S₈	
52MWB	2,492	2,472	2,492	2,472	2,492	2,472
52MWB-II	2,483	2,474	2,483	2,463	2,483	2,463

Tabela 6 - Valores médios das distâncias Ln–O (em Å) nos complexos [Ce(H₂O)₈]³⁺, [Ce(H₂O)₈]⁴⁺, [Eu(H₂O)₈]²⁺ e [Eu(H₂O)₈]³⁺ com geometria SAP e simetrias C₂, C₄ e S₈, calculados com os funcionais B3LYP e PBE1PBE, o ECP xMWB e diversos conjuntos de bases. Fonte: Autor.

ECP/Base	B3LYP		PBE1PBE		B3LYP		PBE1PBE	
	[Ce(H ₂ O) ₉] ³⁺ TTP C ₂				[Ce(H ₂ O) ₁₀] ³⁺ BSAP C ₂			
47MWB	2,619		2,595		2,789		2,789	
47MWB-I	2,619		2,594		2,800		2,775	
47MWB-II	2,607		2,583		2,789		2,789	
	[Ce(H ₂ O) ₉] ⁴⁺ TTP C ₂				[Ce(H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺ BSAP C ₂			
46MWB AVDZ	2,478		2,455		2,653		2,629	
46MWB AVQZ	2,465		2,442		2,639		2,615	
46MWB AVTZ	2,466		2,443		2,640		2,617	
ECP/Base	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE
	[Eu(H ₂ O) ₉] ²⁺ TTP C ₁		[Eu(H ₂ O) ₉] ²⁺ TTP C ₂		[Eu(H ₂ O) ₁₀] ²⁺ BSAP C ₂			
53MWB	2,739	2,719	2,740	2,716	3,095		3,068	
	[Eu(H ₂ O) ₉] ³⁺ TTP C ₁		[Eu(H ₂ O) ₉] ³⁺ TTP C ₂		[Eu(H ₂ O) ₁₀] ³⁺ BSAP C ₂			

52MWB	2,536	2,514	2,536	2,514	2,718	2,695
52MWB-I	2,536	2,513	2,536	2,513	2,718	2,694
52MWB-II	2,528	2,505	2,528	2,505	2,710	2,686

Tabela 7 - Valores médios das distâncias Ln-O (em Å) nos complexos $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ com geometria TTP (simetrias C_1 e C_2) e $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{3+}$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{3+}$ com geometria BSAP (simetria C_2), calculados com os funcionais B3LYP e PBE1PBE, o ECP xMWB e diversos conjuntos de bases. Fonte: Autor.

Em geral, pode-se constatar que os cálculos com o funcional PBE1PBE retornaram valores médios de distâncias Ln-O (Ln = Ce e Eu) mais próximos do referencial do que aqueles obtidos com o funcional B3LYP.

De fato, os valores médios das distâncias Ln-O, para aquacomplexos com número de coordenação (NC) 8 e 9, utilizando diferentes ECPs/bases e os funcionais B3LYP e PBE1PBE, são bem próximos aos valores encontrados por D'Angelo e Spezia (2012), por exemplo, para o funcional B3LYP: Ce-O = 2,55 Å para $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ e Eu-O = 2,47 Å para $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$. Também são coerentes com dados experimentais de EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*) para lantanídeos trivalentes hidratados: Ce-O = 2,570 Å com NC = 9,0 e Eu-O = 2,470 Å com NC = 9,0 (D'ANGELO e SPEZIA, 2012). Convém observar que na análise das médias das distâncias de ligações com conjunto de funções de base utilizados no ECP possuem uma relação clara quando comparadas:

- Para os complexos $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ com geometria SAP: 47MWB = 47MWB-I > 47MWB-II, 46MWB-AVDZ > 46MWB-AVQZ = 46MWB-AVTZ e 52MWB = 52MWB-I > 52MWB-II;
- Para os complexos $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ com geometria TTP: 47MWB = 47MWB-I > 47MWB-II, 46MWB-AVDZ > 46MWB-AVQZ = 46MWB-AVTZ e 52MWB = 52MWB-I > 52MWB-II.

A natureza predominantemente iônica da ligação Ln-O é verificada comparando-se os valores das distâncias Ln-O com o aumento da carga do íon, a saber, as distâncias Ln-O diminuem para os pares $\text{Ce}^{3+} > \text{Ce}^{4+}$ e $\text{Eu}^{2+} > \text{Eu}^{3+}$.

No estudo da hidrólise dos aquacomplexos, as águas que apresentaram as menores distâncias Ln-O foram inicialmente desprotonadas. A razão para esse procedimento é que esta seria a água sob maior influência do metal e, portanto, a água com maior acidez. É observado na Tabela 8 que, por causa da desprotonação, houve uma acomodação significativa da estrutura em todos os complexos. As estruturas dos complexos hidrolisados $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})]^{2+}$ e $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{2+}$ estão ilustradas na Figura 12. Nas estruturas $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{3+}$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^+$ e demais com oito moléculas de água coordenadas é perceptível um leve aumento no valor médio nas distâncias Ln-OH₂. Isso se deve ao encurtamento significativo da distância Ln-OH⁻ que aumenta o efeito estérico ao redor do cátion lantanídeo e também devido à diminuição da carga positiva efetiva do cátion quando coordenado ao ligante aniônico. Para os aquacomplexos com Eu^{2+} foi observada a descoordenação do ligante hidróxido durante o procedimento de otimização da geometria utilizando o funcional PBE1PBE para o aquacomplexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})]^+$ e o funcional B3LYP para o aquacomplexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^+$. Nota-se ainda que a distância média Ln-OH₂ no aquacomplexo $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^+$ calculada com o funcional PBE1PBE, em que ligante hidróxido manteve-se coordenado, é bem maior (2,824 Å) que nos demais complexos pelo fato de uma das moléculas de água ter se descoordenado do íon lantanídeo. Esses resultados anômalos estão sendo investigados com mais detalhes e fazem parte das perspectivas desse trabalho.

	B3LYP	PBE1PBE	B3LYP	PBE1PBE
Distâncias	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})]^{2+}$ SAP		$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{2+}$ TTP	
Ln-OH ₂	2,637	2,611	2,650	2,618
Ln-OH	2,125	2,114	2,211	2,212
	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})]^{3+}$ SAP		$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{3+}$ TTP	
Ln-OH ₂	2,497	2,474	2,532	2,506

Ln-OH	1,995	1,982	2,017	2,004
	[Eu(H ₂ O) ₇ (OH)] ⁺ SAP		[Eu(H ₂ O) ₈ (OH)] ⁺ TTP	
Ln-OH ₂	2,700	2,622	2,701	2,824
Ln-OH	2,568	3,365	3,443	2,456
	[Eu(H ₂ O) ₇ (OH)] ²⁺ SAP		[Eu(H ₂ O) ₈ (OH)] ²⁺ TTP	
Ln-OH ₂	2,553	2,523	2,568	2,538
Ln-OH	2,061	2,055	2,160	2,164

Tabela 8 - Valores médios das distâncias Ln-OH₂ e da distância Ln-OH (em Å) nos aquacomplexos hidrolisados, calculados com os funcionais B3LYP e PBE1PBE, usando o ECP MWB46+c e o seguinte conjunto de base aug-cc-pVTZ para o O e H. Fonte: Autor.

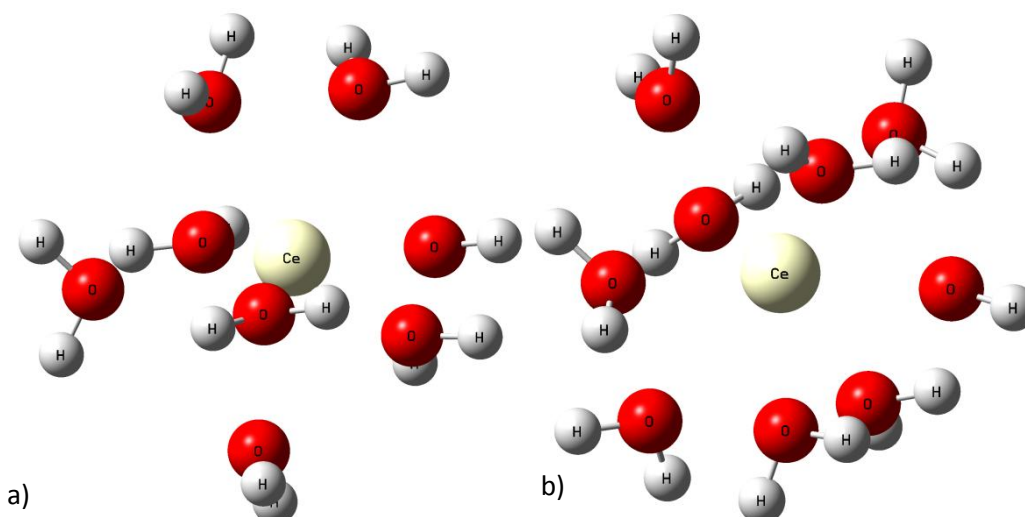
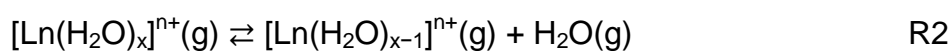


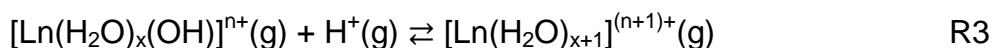
Figura 12 - Estruturas dos complexos a) [Ce(H₂O)₇(OH)]²⁺ e b) [Ce(H₂O)₈(OH)]²⁺ calculadas no nível PBE1PBE/47MWB-II.

5.2 Termoquímica de reações de aquacomplexos

Conforme apresentado na metodologia, a determinação do valor do pK_a de aquacomplexos depende, dentre outras grandezas, da variação da energia livre de Gibbs da reação ($\Delta_r G$) em fase gás. Logo, torna-se relevante a determinação de $\Delta_r G^0$ das seguintes reações e das comparações entre os diferentes funcionais e conjuntos de funções de base:



e



em que $n = 2, 3$ e 4 e $x = 8$ e 9 . Os valores de $\Delta_r G^\circ$ são calculados pela seguinte equação,

$$\Delta_r G^\circ = \sum_J^{\text{produtos}} \nu_J G_g^\circ(J) - \sum_J^{\text{reagentes}} \nu_J G_g^\circ(J) \quad (17)$$

sendo ν_J o coeficiente estequiométrico da espécie química J na equação química balanceada e $G_g^\circ(J)$ é a energia livre de Gibbs dessa espécie no gás, que é expressa como

$$G_g^\circ(J) = E_c^\circ(J) + E_e(J) \quad (18)$$

em que $E_c^\circ(J)$ é a correção térmica para energia livre de Gibbs padrão e $E_e(J)$ energia eletrônica da espécie J na fase gás.

Os resultados para a reação de descoordenação do ligante água estão apresentados na Tabela 9.

	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	\rightarrow	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	+	H_2O	$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-719,407		-642,949		-76,419	24,473
B3LYP MWB28	-1162,28		-1085,825		-76,419	22,590
PBE1PBE	-718,65		-642,273		-76,333	27,610
PBE1PBE MWB28	-1161,416		-1085,04		-76,333	26,983
	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$	\rightarrow	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$	+	H_2O	$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-725,02		-648,542		-76,419	37,023
B3LYP MWB28	-1161,517		-1085,043		-76,419	34,513
PBE1PBE	-724,267		-647,871		-76,333	39,533
PBE1PBE MWB28	-1160,657		-1084,265		-76,333	37,023
	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	\rightarrow	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$	+	H_2O	$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-716,974		-640,531		-76,419	15,060
B3LYP MWB28	-1398,096		-1321,654		-76,419	14,433
PBE1PBE	-716,206		-639,849		-76,333	15,060
PBE1PBE MWB28	-1397,228		-1320,871		-76,333	15,060

	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	\rightarrow	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	+	H_2O	$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-722,473		-646,017		-76,419	23,583
B3LYP MWB28	-1397,558		-1321,111		-76,419	17,951
PBE1PBE	-721,711		-645,336		-76,333	26,355
PBE1PBE MWB28	-1396,695		-1320,328		-76,333	21,335

Tabela 9 - Energias de Gibbs padrão das espécies (em E_h) e a variação da energia de Gibbs da reação de descoordenação em fase gás $\Delta_r G^\circ$ (em kcal/mol). Fonte: Autor.

Observa-se da Tabela 9 que todos os funcionais e ECPs indicam que a descoordenação da água é desfavorável, pois $\Delta_r G^\circ > 0$, apesar da variação de entropia ser positiva uma vez que os produtos têm dois mols de moléculas, enquanto os reagentes apenas um mol. Nota-se ainda que utilizando o ECP com caroço pequeno (MWB28), que não inclui os elétrons 4f no caroço, os valores de $\Delta_r G^\circ$ são menores que aqueles obtidos com o ECP grande (MWB46+c), que inclui os elétrons 4f no caroço. Essa diferença está aproximadamente no intervalo de 0,3 a 2 kcal/mol. Além disso, é esperado que os íons com maior carga Ce^{4+} e Eu^{3+} tenham maior densidade de carga superficial que os íons com menor carga Ce^{3+} e Eu^{2+} , respectivamente. Por terem maior densidade de carga superficial os íons Ce^{4+} e Eu^{3+} devem coordenar as moléculas de água mais fortemente que os íons Ce^{3+} e Eu^{2+} . De fato, essa tendência esperada é corroborada pelos resultados quantitativos na Tabela 9, pois os íons Ce^{4+} e Eu^{3+} coordenam as águas mais fortemente que os íons Ce^{3+} e Eu^{2+} , respectivamente, visto que as energias de Gibbs de descoordenação dos primeiros são mais positivas, em cerca de 12 kcal/mol, e, portanto, a descoordenação é menos favorecida que aquelas com os íons Ce^{3+} e Eu^{2+} . Comparando-se os íons com mesma valência, percebe-se que a energia de Gibbs de descoordenação do íon Ce^{3+} é maior (mais positiva) que do íon Eu^{3+} , indicando que o Ce^{3+} coordena a água mais fortemente que o Eu^{3+} . Lembrando que o íon Ce^{3+} apresenta maior raio iônico que o íon Eu^{3+} (ver Tabela 1), nota-se então uma competição entre a carga superficial e a repulsão estérica entre os ligantes. Ou seja, uma maior carga superficial, devido ao menor raio iônico, causa uma maior atração com os ligantes e a estabilização da estrutura, enquanto o maior raio iônico causa uma maior repulsão estérica entre

os ligantes e, portanto, uma maior desestabilização. Logo, comparando-se os resultados com Ce^{3+} e Eu^{3+} , pode-se inferir que os efeitos estéricos predominam ligeiramente sobre os efeitos da densidade de carga superficial. Certamente que essa inferência precisa ser generalizada comparando-se outros íons lantanídeos com a mesma valência.

É importante ressaltar que a pequena diferença observada entre os resultados obtidos com os ECPs MWB28 e MWB46+c pode ser devido ao fato do MWB28 ter sido empregado somente no cálculo da energia e não na otimização da estrutura. Dolg e colaboradores mostraram que o tratamento explícito com o MWB28 leva à uma elevada ocupação dos orbitais 4f em cálculos com funcionais híbridos como B3LYP e PBE1PBE, que causam problemas nas distâncias Ln-ligante (DOLG et al., 2014). Essa afirmação vem do estudo detalhado sobre a ocupação dos orbitais 4f em cálculos com ECP MWB28 utilizando métodos DFT e HF, MP2, MRCI e CCSD(T) para o complexo EuI_3 (DOLG et al., 2014). De fato, os funcionais DFT testados apresentam distâncias Eu-I inconsistentes, exceto quando a contribuição da troca exata (Hartree-Fock) no funcional é maior que 50% (DOLG et al., 2014). Os funcionais B3LYP e PBE1PBE fornecem resultados inconsistentes para a geometria quando o ECP MWB28 é utilizado (DOLG et al., 2014). Entretanto, os resultados fornecidos por esses e todos os outros funcionais testados tornam-se consistentes quando o ECP utilizado inclui os elétrons 4f no caroço (MWB46+c). Daí então a opção em realizar os cálculos somente das energias com o ECP MWB28 e evitar possíveis inconsistências nas estruturas.

Os resultados para a reação de protonação da espécie hidrolisada, Eq. (R2), em fase gás estão apresentados na Tabela 10.

	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{2+}$	$+$	H^+	\rightarrow	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-719,281		-0,01		-719,407	-72,791
B3LYP MWB28	-1162,16		-0,01		-1162,28	-69,026
PBE1PBE	-718,521		-0,01		-718,65	-74,674
PBE1PBE MWB28	-1161,295		-0,01		-1161,416	-69,654

	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{3+} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$			$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-725,082	-0,01	-725,020	45,260
B3LYP MWB28	-1161,597	-0,01	-1161,517	56,169
PBE1PBE	-724,329	-0,01	-724,267	45,183
PBE1PBE MWB28	-1160,737	-0,01	-1160,657	56,158
	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$			$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-716,693	-0,01	-716,974	-170,06
B3LYP MWB28	-1397,816	-0,01	-1398,096	-169,43
PBE1PBE	-715,927	-0,01	-716,206	-168,8
PBE1PBE MWB28	-1396,95	-0,01	-1397,228	-168,17
	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$			$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-722,349	-0,01	-722,473	-71,536
B3LYP MWB28	-1397,447	-0,01	-1397,558	-63,378
PBE1PBE	-721,586	-0,01	-721,711	-72,164
PBE1PBE MWB28	-1396,58	-0,01	-1396,695	-65,888

Tabela 10 - Energias de Gibbs padrão das espécies (em E_h) e a variação da energia de Gibbs da reação de protonação da espécie hidrolisada em fase gás $\Delta_r G^\circ$ (em kcal/mol). Fonte: Autor.

Nota-se na Tabela 10 que as reações de protonação da espécie hidrolisada, Eq. (R2), calculadas com os funcionais B3LYP e PBE1PBE são altamente espontânea, com $\Delta_r G$ variando entre aproximadamente -65 a -170 kcal/mol, exceto para o íon Ce^{4+} que apresenta $\Delta_r G$ positivo (45 a 56 kcal/mol). Ainda, os valores de $\Delta_r G$ obtidos com o ECP MWB28 são sistematicamente maiores (menos negativos), em cerca de 5 a 10 kcal/mol, que aqueles obtidos com o ECP MWB46+c. A reação inversa àquela expressa na Eq. (R2) está relacionada com a acidez do aquacomplexo $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{n+}$, em que quanto menor (menos positivo) for o valor de $\Delta_r G$ mais ácido deve ser o aquacomplexo. Nesse caso, nota-se que os complexos com maior densidade de carga superficial do íon, por exemplo, Ce^{4+} e Eu^{3+} apresentam maior acidez que os íons Ce^{3+} e Eu^{2+} , respectivamente, com menor densidade de carga superficial. De fato, o aquacomplexo $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ apresenta elevada acidez em

fase gás, pois a reação de dissociação ácida é altamente espontânea, caracterizando-se assim um ácido muito forte em fase gás.

A equação 17 pode ser generalizada para a reação em solução como

$$\Delta_r G^o(\text{sol}) = \sum_J^{\text{produtos}} \nu_J G_{\text{sol}}^o(J) - \sum_J^{\text{reagentes}} \nu_J G_{\text{sol}}^o(J) \quad (19)$$

com $G_{\text{sol}}^o(J) = G_g^o(J) + \Delta G_{\text{sol}}^o(J)$ e

$$\Delta G_{\text{sol}}^o(J) = E_{\text{sol}}(J) - E_g(J) - \Delta G_{\text{conc}}^o \quad (20)$$

em que $E_{\text{sol}}(J)$ é a energia da espécie J no solvente, descrito pelo modelo SMD, e $E_g(J)$ é a energia dessa espécie em fase gás, ambas calculadas no mesmo nível de teoria, usualmente, B3LYP/6-31+G(d) para o modelo SMD.

	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	\rightarrow	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	+	H_2O	$\Delta_r G^o$
B3LYP	-720,065		-643,633		-76,418	8,785
B3LYP	-1162,938		-1086,509		-76,418	6,903
MWB28						
PBE1PBE	-719,301		-642,952		-76,335	8,785
PBE1PBE	-1162,067		-1085,718		-76,335	8,785
MWB28						
	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$	\rightarrow	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$	+	H_2O	$\Delta_r G^o$
B3LYP	-726,178		-649,748		-76,418	7,530
B3LYP	-1162,676		-1086,249		-76,418	5,648
MWB28						
PBE1PBE	-725,420		-649,072		-76,335	8,158
PBE1PBE	-1161,810		-1085,466		-76,335	5,648

MWB28

	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	\rightarrow	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$	+	H_2O	$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-717,277		-640,841		-76,418	11,295
B3LYP	-1398,399		-1321,964		-76,418	10,668
MWB28						
PBE1PBE	-716,507		-640,157		-76,335	9,413
PBE1PBE	-1397,528		-1321,179		-76,335	8,785
MWB28						
	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	\rightarrow	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$	+	H_2O	$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-723,122		-646,694		-76,418	6,554
B3LYP	-1398,208		-1321,788		-76,418	0,922
MWB28						
PBE1PBE	-722,357		-646,010		-76,335	7,530
PBE1PBE	-1397,341		-1321,002		-76,335	2,510
MWB28						

Tabela 11 - Energias de Gibbs padrão das espécies (em E_h) e a variação da energia de Gibbs da reação de descoordenação em água $\Delta_r G^\circ$ (em kcal/mol). Fonte: Autor.

As energias de Gibbs da descoordenação da água nos aquacomplexos em solução aquosa são positivas (Tabela 11), mas são bem menores que aquelas em fase gás (Tabela 9), demonstrando assim a importância da solvatação. Além disso, uma menor energia livre de descoordenação é consistente com as observações experimentais de que os íons lantanídeos trivalentes, especialmente, aqueles no meio da série, apresentam 8 e 9 águas de coordenação em solução aquosa. Esse fato é corroborado pela menor energia de Gibbs de descoordenação do íon Eu^{3+} , que está próximo ao meio

da série, do que o íon Ce^{3+} , que está no início da série. Esses resultados mostram a consistência da metodologia utilizada. Note, entretanto, que há uma mudança qualitativa com relação à dependência da energia livre de descoordenação com a carga (ou valência) do íon. Em fase gás, observou-se que o aumento da carga do íon de Ce^{4+} para Ce^{3+} ou de Eu^{3+} para Eu^{2+} causava uma diminuição da energia livre de descoordenação, ou seja, a maior densidade de carga superficial dos íons com maior valência causa uma maior coordenação da água. Em fase aquosa, essa tendência se inverte, ou seja, íons com menor carga (Ce^{3+} ou Eu^{2+}) apresentam energia livre de descoordenação ligeiramente maior os íons com maior valência (Ce^{4+} ou Eu^{3+}). As razões para essa inversão no comportamento precisam ser investigadas com maiores detalhes, entretanto, como nos íons com maior valência os efeitos do solvente são mais pronunciados, os aquacomplexos com menor número de coordenação apresentam menores cavidades e, portanto, energias de solvatação mais negativas. Isso faz com que os efeitos da solvatação sejam mais significativos nesses íons com maior valência do que aqueles com menor valência. Esses efeitos são tão mais significativos que se contrapõem aos efeitos da densidade de carga superficial e causam essa inversão. Entretanto, como não há determinações experimentais das constantes de equilíbrio entre os aquacomplexos com números de coordenação 8 e 9 para os íons Ce^{4+} e Eu^{2+} , a observação dessa inversão de comportamento torna-se uma previsão. Métodos e modelos de solvatação mais aprimorados precisam então ser empregados em tais estudos para corroborar ou não tal previsão, assim como o efeito da assimilação da água e medidas experimentais das constantes de equilíbrio, por exemplo, das reações $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ em água.

As reações de protonação da espécie hidrolisada em água também foram estudadas e os resultados estão apresentados na Tabela 12.

	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{2+}$	+	H^+	\rightarrow	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-719,605		-0,225		-720,065	-147,352
B3LYP	-1162,484		-0,225		-1162,938	-143,586
MWB28						
PBE1PBE	-718,841		-0,225		-719,301	-147,352
PBE1PBE	-1161,615		-0,225		-1162,067	-142,331
MWB28						
	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{3+}$	+	H^+	\rightarrow	$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$	$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-725,744		-0,225		-726,178	-131,036
B3LYP	-1162,259		-0,225		-1162,676	-120,369
MWB28						
PBE1PBE	-724,987		-0,225		-725,420	-130,409
PBE1PBE	-1161,394		-0,225		-1161,810	-119,741
MWB28						
	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^+$	+	H^+	\rightarrow	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$	$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-716,819		-0,225		-717,277	-145,910
B3LYP	-1397,942		-0,225		-1398,399	-145,159
MWB28						
PBE1PBE	-716,050		-0,225		-716,507	-145,304
PBE1PBE	-1397,073		-0,225		-1397,528	-144,243
MWB28						
	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{2+}$	+	H^+	\rightarrow	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$	$\Delta_r G^\circ$
B3LYP	-722,666		-0,225		-723,122	-144,987

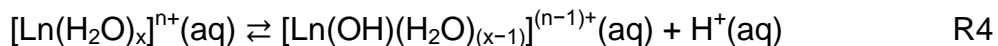
B3LYP	-1397,764	-0,225	-1398,208	-137,358
MWB28				
PBE1PBE	-721,900	-0,225	-722,357	-145,611
PBE1PBE	-1396,894	-0,225	-1397,341	-139,150
MWB28				

Tabela 12 - Energias de Gibbs padrão das espécies (em E_h) e a variação da energia de Gibbs da reação de protonação da espécie hidrolisada em água $\Delta_r G^\circ$ (em kcal/mol).

Os efeitos (dielétricos) do solvente afetam significativamente as energias de Gibbs das reações de protonação da espécie hidrolisada, a saber, as reações se tornam muito mais espontâneas ($\Delta_r G^\circ$ mais negativos) em água. A espontaneidade pode ser explicada pela formação da ligação O–H no produto, conforme observado em fase gás (Tabela 10). O aumento da espontaneidade em solução deve-se, principalmente, à diferença de carga entre as espécies reagentes e produto, por exemplo, os reagentes têm cargas +2 (aquacomplexo hidrolisado) e +1 (íon hidrogênio), enquanto o produto tem carga +3 (aquacomplexo). Note que como o produto tem carga maior e tamanho similar ao reagente (aquacomplexo hidrolisado) sua energia de solvatação será muito mais negativa e não é compensada pela energia de solvatação do íon hidrogênio. Com isso, a reação se torna mais espontânea devido à maior estabilização do produto comparada à dos reagentes. Esse efeito é muito pronunciado no aquacomplexo $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, que em fase gás possui energia livre maior que a espécie hidrolisada $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{3+}$ (Tabela 10), enquanto em água, o aquacomplexo $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ é mais estável que a espécie hidrolisada $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{3+}$, sugerindo que o solvente afeta a acidez desse aquacomplexo em várias ordens de grandeza.

5.3 Hidrólise e a constante de acidez (pK_a) de aquacomplexos

As constantes de acidez (pK_a) dos aquacomplexos foram determinadas usando o ciclo termodinâmico da Figura 5 referente à reação:



com base nos trabalhos de Bryantsev, Diallo e Lii (2008), Sutton et al. (2012) e Yu et al. (2018). O valor do pK_a é determinado pelas Eqs. (7) e (8), em que o modelo de solvatação SMD foi utilizado para calcular as energias de solvatação das espécies, exceto do íon hidrogênio, para o qual foi utilizado o valor experimental da energia de Gibbs de hidratação. Os valores dos pK_a dos aquacomplexos com números de coordenação 8 e 9 estão apresentados na Tabela 13.

Ln	Funcional	[Ln(H ₂ O) ₈] ⁿ⁺		[Ln(H ₂ O) ₉] ⁿ⁺		Ref.
		MWB46+c	MWB28	MWB46+c	MWB28	
Ce ³⁺	B3LYP	12,45	9,24	13,50	10,37	a
	PBE1PBE	12,69	7,60	13,53	9,97	
Ce ⁴⁺	B3LYP	-2,07	-8,95	1,80	-6,19	
	PBE1PBE	-1,95	-8,96	1,08	-9,56	
Eu ²⁺	B3LYP	16,14	15,81	12,40	11,85	
	PBE1PBE	14,60	14,06	11,95	11,17	
Eu ³⁺	B3LYP	12,55	9,60	11,72	6,14	b
	PBE1PBE	12,62	10,41	12,18	7,45	

Tabela 13 - Valores pK_a obtidos com os funcionais B3LYP e PBE1PBE utilizando os ECPs MWB46+c (elétrons 4f implícitos) e MWB28 (elétrons 4f explícitos). Fonte: Autor. Valores de Referências (Ref.): a = $8,31 \pm 0,03$ e b = $7,66 \pm 0,03$. Fonte: Brown e Ekberg (2016).

A teoria do funcional da densidade (DFT) é o método que oferece a abordagem mais eficiente para cálculos termoquímicos tanto na fase gasosa como em solução, embora deva ser lembrado que cada funcional da DFT tem

um determinado certo grau de aproximação, bem como pode depender do método de parametrização. O funcional DFT inclui parte da energia de correlação, de troca e da correção da energia cinética, embora a solução exata para recuperar todos esses efeitos quânticos ainda seja desconhecida e também assunto de muita pesquisa teórica. Mas, os cálculos com os funcionais B3LYP e PBE1PBE têm apresentado resultados termoquímicos precisos com as funções de base 6-31++G** e aug-cc-pVTZ, respectivamente (SHIELDS e SEYBOLD, 2014).

Cabe frisar que o uso do modelo SMD para os cálculos da energia de Gibbs de solvatação pode ou não envolver a otimização da estrutura também em solução. Entretanto, seguiu-se a formulação proposta pelos autores do modelo SMD que sugerem a utilização da geometria da fase gás para o cálculo da energia eletrônica no solvente. A energia livre de solvatação é calculada então como a diferença entre energia eletrônica no solvente e a energia eletrônica em fase gás, nas mesmas geometrias, e no mesmo nível da teoria, por exemplo B3LYP/6-31G*. Com esse procedimento, as energias de Gibbs de solvatação devem ser precisas em torno de 1 kcal/mol para solutos neutros e 4 kcal/mol para espécies iônicas (HO, 2010). Como todas as espécies envolvidas na hidrólise dos aquacomplexos são iônicas, estima-se erros da ordem de ± 5 kcal/mol nas suas energias de solvatação. Cabe notar ainda que foi utilizada a energia livre de hidratação experimental do íon hidrogênio, $\Delta G_s^*(H^+) = -265,9$ kcal/mol sugerido por Tissandier et al. (1998), mas deve-se enfatizar que o valor da energia de hidratação do íon hidrogênio ainda é motivo de incertezas e debates (YU et al., 2018). De fato, os cálculos dos pK_a utilizando esse valor experimental para a energia livre de hidratação do íon hidrogênio forneceram valores mais consistentes e mais próximos dos valores experimentais, conforme mencionado nos trabalhos de Sutton, Franks e Silva (2012), Jackson, Felmy e Dixon (2015) e Yu et al. (2018), do que cálculos que utilizam, por exemplo, o valor da energia de Gibbs de hidratação do íon hidrogênio estimada pelo modelo SMD.

Apesar de todas essas incertezas referentes à metodologia empregada, os valores dos pK_a dos aquacomplexos com números de coordenação 8 e 9 (Tabela 13) são consistentes e seguem a mesma tendência experimental. Por

exemplo, os cálculos estimam os pK_a dos aquacomplexos com Ce^{3+} maiores que com Eu^{3+} , o que é consistente com os dados experimentais e com o fato do íon Ce^{3+} ter maior raio que o Eu^{3+} . Além disso, os valores de pK_a dos aquacomplexos com íons com maior valência (Ce^{4+} e Eu^{3+}) são menores que aqueles com íons com menor valência (Ce^{3+} e Eu^{2+}), o que é consistente com a maior densidade de carga superficial dos primeiros. De fato, os aquacomplexos com Ce^{4+} possuem acidez média a forte, pois apresentam valores negativos de pK_a calculados, enquanto estimativas experimentais indicam que o valor do pK_a deve ser menor que 1.

Recentemente, Yu et al. (2018) obtiveram os seguintes valores de pK_a 5,41-5,35 para $[Ce(H_2O)_9]^{3+}$ e 3,98-3,92 para $[Eu(H_2O)_9]^{3+}$ com cálculos baseados no funcional B3PW91 e o modelo CPCM (do inglês, *conductor polarizable continuum model*) para o cálculo da energia livre de solvatação, os quais apresentam uma diferença de aproximadamente 3 unidades de pK_a comparadas com os valores experimentais apresentados na Tabela 14. Enquanto que os valores calculados com a presente metodologia, especialmente, com o ECP MWB28, diferem de aproximadamente 1 unidade de pK_a dos valores experimentais. Entretanto, conforme Yu et al. (2018), existem algumas dificuldades na medição experimental dos valores do pK_a de Ln^{3+} variando de 5,6 a 10,1 na literatura. Por isso há uma busca nos estudos computacionais para realizar uma melhor previsão deste valor.

Íon	(1)	(2)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Ce³⁺	9,00	9,30	9,30			5,25	8,31±0,03
Eu³⁺	8,31	8,63	8,00	8,58	4,80	3,74	7,66±0,03

(1) Po-Heng Lin, Michael K. Takase and Theodor Agapie, Inorg. Chem. 54 (1), 59 (2015).

(2) C. Ronald Geyer and Dipankar Sen, J. Mol. Biol. 275 (3), 483 (1998).

(3) John Burgess, Metal ions in solution, Burgess, John, Chichester 1978.

(4) Frolova, U.K., Kumok, V.N., Serebrennikov, V.V., Izvest, Vyssh. Ucheb. Zaved. SSSR, 9, 176 (1966).

(5) Guillaumont, R., Desire, B., and Galin, M., Radiochem. Radioanalyt. Lett., 8, 189 (1971).

(6) BROWN, Paul L.; EKBERG, Christian. Hydrolysis of Metal Ions. Wiley-VCH, 2016.

Tabela 14 - Valores pK_a obtidos por várias técnicas experimentais. Fonte: Yu et al. (2018) e Brown e Ekberg (2016) adaptado.

Da Tabela 13, nota-se que os aquacomplexos com Ce^{3+} e Ce^{4+} apresentam maior acidez (menor valor de pK_a), quando o número de coordenação é menor. Isto deve-se, provavelmente, ao fato desses íons terem raios maiores e comportarem um número de coordenação maior e, quando, está coordenado a 8 moléculas de água a repulsão entre os ligantes é menor e as moléculas de água podem se aproximar mais do íon, sendo então mais influenciadas, ou seja, terem maior acidez. Para o caso dos íons menores Eu^{2+} e Eu^{3+} , essa tendência é oposta, devido, provavelmente, ao efeito oposto da repulsão entre os ligantes e a proximidade ao íon.

5.4 Potencial padrão de redução dos aquacomplexos

Os potenciais padrão de redução dos íons Ce^{4+} e Eu^{3+} em água foram calculados com o ciclo termodinâmico A ilustrado na Figura 6 e reproduzido na Figura 13 para os aquacomplexos.

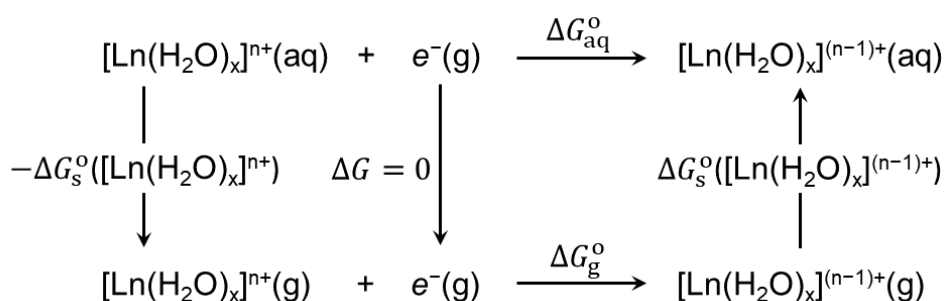


Figura 13 - Ciclo termodinâmico para cálculo teórico-computacional do potencial de redução padrão de aquacomplexos de lantanídeo Ln^{n+} , em que $\Delta G_s^o(X)$ é a energia de Gibbs padrão de solvatação da espécie X. Fonte: Ho et al (2016) adaptado.

Como as medidas experimentais do potencial de redução são reportadas com relação um eletrodo de referência, por exemplo, o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), o potencial de redução padrão da espécie $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}(\text{aq})$ é dado pela Eq. (11), em que $n = 1$ e $E_{\text{EPH}} = 4,28 \text{ V}$. Esse último valor é decorrente da consistência com o uso do modelo SMD para determinar as energias de Gibbs de solvatação das espécies envolvidas no ciclo termodinâmico da Figura 13 (Truhlar et al., 2004).

Os resultados obtidos com os funcionais B3LYP e PBE1PBE, utilizando o ECP MWB28 para o cálculo das energias eletrônicas, estão apresentados na Tabela 15. Note que os valores calculados com os ECPs MWB46+c não foram incluídos na tabela, pois não são adequados visto que são da ordem de centenas a milhares de volts. Tal comportamento deve-se ao fato dos ECPs das formas oxidada e reduzida dos íons serem diferentes e, portanto, não há cancelamento de erros, como no caso dos cálculos de $\text{p}K_{\text{a}}$, fornecendo assim resultados sem significado físico-químico.

$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+} + e^- \rightarrow [\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$						
	$G_{\text{g}}^{\circ}(\text{Red})$	$G_{\text{g}}^{\circ}(\text{Oxi})$	$\Delta G_{\text{s}}^{\circ}(\text{Red})$	$\Delta G_{\text{s}}^{\circ}(\text{Oxi})$	$\Delta G_{\text{s}}^{\circ}$	E°
B3LYP	-681365,77	-680874,69	-429,16	-757,17	-159,44	2,63
PBE1PBE	-680872,68	-680386,31	-425,59	-753,62	-154,71	2,43
$[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+} + e^- \rightarrow [\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$						
	$G_{\text{g}}^{\circ}(\text{Red})$	$G_{\text{g}}^{\circ}(\text{Oxi})$	$\Delta G_{\text{s}}^{\circ}(\text{Red})$	$\Delta G_{\text{s}}^{\circ}(\text{Oxi})$	$\Delta G_{\text{s}}^{\circ}$	E°
B3LYP	-729341,46	-728863,19	-413,00	-727,06	-160,58	2,68
PBE1PBE	-728799,31	-728323,36	-409,00	-723,41	-157,91	2,57
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+} + e^- \rightarrow [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$						
	$G_{\text{g}}^{\circ}(\text{Red})$	$G_{\text{g}}^{\circ}(\text{Oxi})$	$\Delta G_{\text{s}}^{\circ}(\text{Red})$	$\Delta G_{\text{s}}^{\circ}(\text{Oxi})$	$\Delta G_{\text{s}}^{\circ}$	E°
B3LYP	-829350,32	-829009,56	-194,50	-425,15	-106,47	0,34
PBE1PBE	-828858,91	-828518,54	-193,66	-422,75	-107,66	0,39
$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + e^- \rightarrow [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$						
	$G_{\text{g}}^{\circ}(\text{Red})$	$G_{\text{g}}^{\circ}(\text{Oxi})$	$\Delta G_{\text{s}}^{\circ}(\text{Red})$	$\Delta G_{\text{s}}^{\circ}(\text{Oxi})$	$\Delta G_{\text{s}}^{\circ}$	E°
B3LYP	-877318,64	-876981,16	-189,95	-407,49	-116,30	0,76
PBE1PBE	-876773,72	-876439,47	-188,43	-405,40	-113,65	0,65

Tabela 15 - Valores calculados do potencial de redução padrão, E° , (em V) e as energias de Gibbs (em E_h) das espécies envolvidas no ciclo termodinâmico. Cálculos com ECP MWB28 da energia eletrônica para os funcionais DFT B3LYP e PBE1PBE, convenção EC/IC-FD, em que $G_g^0(e^-) = -3,63 E_h$. Fonte: Autor.

Os valores obtidos com o ECP MWB28 são da ordem dos valores experimentais e seguem as tendências dos valores observados. Na Tabela 15, observa-se que não há uma dependência significativa com o funcional utilizado e que os valores dos potenciais de redução padrão são independentes do número de moléculas de água coordenadas ao íon Ce^{4+} . No caso do íon Eu^{3+} , há uma dependência notável com o número de coordenação. Os valores médios calculados com os funcionais B3LYP e PBE1PBE são, respectivamente, 2,66 e 2,50 V para a reação $Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ em água e 0,55 e 0,52 V para a reação $Eu^{3+} + e^- \rightarrow Eu^{2+}$. Esses valores podem ser comparados aos experimentais 1,70 V e -0,34 V para as reações $Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ e $Eu^{3+} + e^- \rightarrow Eu^{2+}$, respectivamente (ver Tabela 2). De fato, os valores calculados superestimam os valores experimentais em aproximadamente 0,8 V, mas a diferença experimental (2,04 V) entre os potenciais de redução dos íons Ce^{4+} e Eu^{3+} é bem reproduzida pela metodologia teórica-computacional (2,11 e 1,98 V). Isso indica que há necessidade do aprimoramento da metodologia para torna-la quantitativa, entretanto, ela fornece tendências corretas e valores relativos quantitativos. Além disso, a modelagem precisa ser aprimorada para levar em conta os efeitos da hidrólise do aquacomplexo nas estimativas dos potenciais de redução.

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusões

Realizou-se a modelagem teórica-computacional com sucesso dos aquacomplexos $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$ e das espécies hidrolisadas $[\text{Ln}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{x-1}]^{(n-1)+}$, com $x = 8, 9$ e 10 , $n = 4, 3$ e 2 , $\text{Ln} = \text{Ce}$ e Eu , utilizando métodos DFT com os funcionais B3LYP e PBE1PBE e ECPs para os íons lantanídeos que incluem ou não os elétrons na subcamada 4f no caroço. Os efeitos do solvente (água) foram simulados pelo modelo de dielétrico contínuo baseado na densidade SMD. Diversas estruturas dos complexos foram consideradas, por exemplo, geometria SAP (antiprismática quadrada) com simetrias C_2 , C_4 e S_8 para número de coordenação (NC) 8, geometria TTP (piramidal trigonal triencapusada) com simetrias C_1 e C_2 para NC = 9 e BSAP (antiprismática quadrada biencapusada) com simetrias C_{2v} para NC = 10. A modelagem forneceu contribuições relevantes para a estrutura molecular, a termoquímica (constante de acidez, pK_a) e eletroquímica (potencial de redução) dos aquacomplexos.

Do ponto de vista estrutural, não foram obtidos aquacomplexos com NC = 10, pois uma das moléculas de água se descoordenava e passava a fazer parte da camada de hidratação do complexo. Esses aquacomplexos têm propriedades estruturais e termoquímicas similares aos aquacomplexos com NC = 9. O funcional PBE1PBE apresentou as distâncias Ln–O nos complexos com oito e nove águas mais próximas dos valores experimentais, embora o funcional B3LYP também forneceu resultados adequados e muito próximos dos experimentais. Os termoquímicos da variação do número de coordenação 8 e 9 dos aquacomplexos são consistentes com as observações experimentais de que o íon Ce^{3+} apresenta NC preferencial 9, enquanto para o Eu^{3+} a variação da energia de Gibbs da reação de interconversão $\text{NC } 8 \rightleftharpoons 9$ é muito pequena e também consistente com as observações experimentais da ambiguidade da coordenação desse íon. Com o aumento da valência para Ce^{4+} há o aumento da preferência pelo NC 9, enquanto a diminuição da carga do íon para Eu^{2+}

aumenta a preferência pelo NC 8. Essas tendências são explicadas pela densidade de carga superficial do íon lantanídeo.

Os valores das constantes de acidez (pK_a) calculados com a metodologia desenvolvida apresentam as mesmas tendências que aquelas observadas experimentalmente e são consistentes com a densidade de carga superficial do íon lantanídeo. O íon trivalente com menor raio Eu^{3+} apresenta menor valor de pK_a que aquele com maior raio Ce^{3+} . O aumento da valência aumenta significativamente a acidez e torna o aquacomplexo com Ce^{4+} um ácido médio a forte, isto é, com pK_a negativo. A tendência oposta é observada com a diminuição da valência como no caso do aquacomplexo com Eu^{2+} . Apesar dos valores calculados superestimarem a acidez dos aquacomplexos por cerca de 1-2 unidades de pK_a , os resultados obtidos ainda estão em melhor concordância com os dados experimentais do que metodologias recentes disponíveis na literatura. A utilização da energia de Gibbs de solvatação do íon hidrogênio foi muito importante para a reprodução semiquantitativa dos valores experimentais. Logo, espera-se que as diferenças de pK_a sejam calculadas de forma quantitativa, visto que essas diferenças são independentes da energia de solvatação do íon hidrogênio.

Os potenciais de redução padrão de um-elétron dos íons Ce^{4+} e Eu^{3+} foram calculados adequadamente com a utilização do ECP MWB28 para a determinação da energia eletrônica e superestimaram os valores experimentais de maneira sistemática. Com isso, a diferença entre os potenciais de redução é bem reproduzida pela metodologia desenvolvida, embora aprimoramentos sejam necessários para a obtenção de resultados quantitativos para os potenciais de redução padrão dos íons lantanídeos. Foi observada uma dependência significativa do potencial de redução do íon Eu^{3+} com o número de coordenação do aquacomplexo, enquanto para o íon Ce^{4+} não foi observada essa dependência. Cabe frisar que na previsão dos potenciais de redução o entendimento do estado padrão do elétron como férmion foi crucial para a compreensão teórica do problema e, conseqüentemente, para a obtenção de resultados mais próximos dos valores experimentais.

6.2 Perspectivas

O trabalho desenvolvido foi relevante para a calibração da metodologia, cujo aprimoramento, especialmente dos métodos de química quântica para o cálculo das energias eletrônicas das espécies envolvidas no ciclo termodinâmico. Funcionais DFT duplo-híbridos, por exemplo, podem ser utilizados em conjunto com o ECP MWB28 e conjuntos de funções de bases maiores para o íon lantanídeo e para os átomos dos ligantes. Além disso, modelos de solvatação mais aprimorados que incluam a primeira camada de hidratação e, por conseguinte, as interações de ligação de hidrogênio entre as águas coordenadas e as águas de solvatação possam ser consideradas.

Além das perspectivas de aprimoramento, alguns sistemas adicionais precisam ser considerados e tratados para completar o trabalho e as análises. Por exemplo:

- calcular os perfis de concentrações das espécies hidrolisadas $[\text{Ln}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{x-1}]^{(n-1)+}$ e não-hidrolisadas $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$ em termos dos valores de pK_a ;
- considerar as espécies hidrolisadas $[\text{Ce}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{x-1}]^{3+}$ e $[\text{Eu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{x-1}]^{2+}$ (suas concentrações) nos cálculos dos potenciais de redução padrão e verificar os efeitos dessas espécies nas comparações com os valores experimentais;
- ampliar os cálculos de pK_a para outros íons lantanídeos e verificar se as tendências observadas se mantêm;
- ampliar os cálculos dos potenciais de redução padrão de um-elétron para outros íons lantanídeos, tais como, Sm^{3+} (–1,55 V), Yb^{3+} (–1,05 V), Tm^{3+} (–2,3 V) e Dy^{3+} (–2,5 V).

REFERÊNCIAS

- ADAMO, C., BARONE, V., **J. Chem. Phys.**, 1999, 110, 6158–6170.
- ARNOLD, W., WINGET, P., CRAMER, C. **J. Environ. Sci. Technol.** 2002, 36, 3536–3541.
- ATKINS, P., PAULA, J.de, FRIEDMAN, R. **Quanta, Matéria e Mudança: Uma abordagem molecular para a físico-química.** LTC, 2011.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química.** 9a. ed. LTC, 2012.
- ATKINS, P.W., JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 3ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BARD, A. J., FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, 2 ed. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001.
- BARONE, V., COSSI, M., TOMASI, J. **J. Chem. Phys.** 1997, 107, 3210–3221.
- BARTMESS, J. E. **J. Phys. Chem.** 1994, 98, 6420–6424.
- BECKE, A. D. **Phys. Rev. A** 1988, 38, 3098–3100.
- BEN-NAIM, A. **Statistical Thermodynamics for Chemists and Biochemists.** Plenum: New York, 1992.p. 421ff.
- BERRY, R. S., RICE, S., ROSS, S. A. **Physical Chemistry**, 2 ed. Oxford University Press: New York, 2000. p.749.

BOESE, D., OREN, M., ATASOYLU, O., MARTIN, J. M. L., KÁLLAY, M.; GAUSS, J. **J. Chem. Phys.** 2004, 120, 4129–4141.

BOGATKO, S.; CAUËT, E.; GEERLINGS, P. **J. Phys. Chem. C**, 2011, 115 (14), pp 6910–6921.

BROWN, P. L.; EKBERG, C. **Hydrolysis of Metal Ions**. Weinheim: Wiley-VCH, 2016.

BRYANTSEV, V. S., DIALLO, M. S., III, W. A. G. **J. Phys. Chem. B**, 2008, 112, 9709-9719.

CANCES, M. T., MENNUCCI, B., TOMASI, J. **J. Chem. Phys.** 1997, 107, 3032–3041.

CIUPKA, J.; CAO-DOLG, X; WIEBKEA, J; DOLG, M. **J. Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2010,12, 13215-13223.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Rutland: John Wiley & Sons Ltd, 2006.

CRAMER, C. J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. 2. ed. West Sussex: Wiley, 2004.

CRAMER, C. J., TRUHLAR, D. G. **Acc. Chem. Res.** 2008, 41, 760–768.

CRAMER, C. J., TRUHLAR, D. G. **Acc. Chem. Res.** 2009, 42, 493–497.

CRAMER, C. J., TRUHLAR, D. G. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2009, 11, 10757–10816.

CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. **J. Am. Chem. Soc.** 1991, 113, 8305–8311.

CURTISS, L. A., RAGHAVACHARI, K., REDFERN, P. C., RASSOLOV, V.,
POPLE, J. A. **J. Chem. Phys.** 1998, 109, 7764–7776.

CURTISS, L. A., REDFERN, P. C., RAGHAVACHARI, K. **J. Chem. Phys.** 2007,
126, 084108/084101–084112.

CURTISS, L. A., REDFERN, P. C., RAGHAVACHARI, K., RASSOLOV, V.,
POPLE, J. A. **J. Chem. Phys.** 1999, 110, 4703–4709.

D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 9th Edition, Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, CA, USA, 2014.

D'ANGELO, P. et al. **Inorg. Chem.**, 2011, 50, 4572-4579.

D'ANGELO, P., SPEZIA, R. *Chem. - Eur. J.*, 2012, 18, 11162 – 11178.

DIGGLE, J. W., PARKER, A. **J. Aust. J. Chem.** 1974, 27, 1617–1621.

DOLG, M. (Ed.). **Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry**. Rutland: Wiley, 2015.

DOLG, M., CAO, X. **Chem. Rev.** 2012, 112, 403–480.

DOLG, M., CAO, X., CIUPKA, J. J. *Electron Spectr. Related Phen.*, 2014, 194, 8-13.

DOLG, M., STOLL, H., PREUSS, H. **J. Chem. Phys.** 1989, 90, 1730–1734.

DONALD, W. A., DEMIREVA, M., LEIB, R. D., AIKEN, M. J., WILLIAMS, E. R. **J. Am. Chem. Soc.** 2010, 132, 4633–4640.

DONALD, W. A., LEIB, R. D., DEMIREVA, M., O'BRIEN, J. T., PRELL, J. S., WILLIAMS, E. R. **J. Am. Chem. Soc.** 2009, 131, 13328–13337.

DUARTE, H. A., ROCHA, W. R. Teoria do Funcional da Densidade. In: MORGON, N. H., COUTINHO, K. (Ed.). **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo, SP: Livraria da Física, 2007. Cap. 3. p. 73-111.

DYALL, K. G., FAEGRI, K. **Introduction to Relativistic Quantum Chemistry**. Oxford University Press: New York, 2007.

ERVIN, K. M. **Chem. Rev.** 2001, 101, 391–444.

F. Nief, Molecular chemistry of the rare-earth elements in uncommon low-valent states, **Handbook Phys. Chem. Rare Earths** 40 (2010) 241–300.

FOGARASI, G., ZHOU, X., TAYLOR, P., PULAY, P. **J. Am. Chem. Soc.** 1992, 114, 8191-201.

FORMOSO, M. L. L. et al. Os elementos terras raras e sua importância para o setor mineral do Brasil. In: MELFI, A. Jo. et al (Org.). **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016. Cap. 1. p. 68-85.

Gaussian 09, Revision C.01, FRISCH, M.J., TRUCKS, G.W., SCHLEGEL, H.B., SCUSERIA, G.E., ROBB, M.A., CHEESEMAN, J.R., SCALMANI, G., BARONE, V., MENNUCCI, B., PETERSSON, G.A., CARICATO, H. M., LI, X., HRATCHIAN H.P., IZMAYLOV, A.F., BLOINO J., ZHENG G., SONNENBERG J.L., HADA M., EHARA M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., T. NAKAJIMA, Y. H., KITAO, O., NAKAI, H., VREVEN T.,

MONTGOMERY JR., J.A., PERALTA J.E., OGLIARO, F., BEARPARK, M., HEYD, J.J., BROTHERS E., KUDIN, K.N., STAROVEROV, V.N., KEITH T., KOBAYASHI, R.J. N., RAGHAVACHARI, K., RENDELL, A., BURANT, J.C., IYENGAR, S.S., TOMASI, J., COSSI, M., REGA, N., MILLAM, J.M., KLENE, M., KNOX, J.E., CROSS, J.B., BAKKEN, V., ADAMO, C., JARAMILLO, J. R. G., STRATMANN, R.E., YAZYEV, O., AUSTIN, A.J., CAMMI, R., POMELLI, C., OCHTERSKI, J.W., MARTIN, R.L., MOROKUMA, K., ZAKRZEWSKI, V.G., VOTH, G.A., SALVADOR, P., DANNENBERG, J.J., DANIELS, A.D., FARKAS, O., FORESMAN, J.B., ORTIZ, J.V., CIOŚLOWSKI, J., GAUSSIAN Inc.: Wallingford CT 2010.

H. Daicho, Y. Shinomiya, K. Enomoto, A. Nakano, H. Sawa, S. Matsuishi, H. Hosono, **Chem. Commun.** 54 (2018) 884-887.

HAVLAS, Z., KYVELA, M., MICHL, J. In: **Computational Methods in Photochemistry**. KUTATELADZE, A. G. ed. Taylor & Francis: Boca Raton, FL, 2005; p. 111.

HO, J. et al. **Theoretical Calculation of Reduction Potentials**. In: HAMMERICH, O.; SPEISER, B. Organic Electrochemistry. 5. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016. cap. 6, p. 229-259.

HO, J., COOTE, M. L. **Theor. Chem. Acc.** 2010, 125, p 3 – 21.

HÜLSEN, M.; WEIGAND, A.; DOLG, M. **Theor. Chem. Acc.**, 122, 23–29 (2009).

HÜNENBERGER, P., REIF, M. **Single-Ion Solvation: Experimental and Theoretical Approaches to Elusive Thermodynamic Quantities.** RSC Publishing: Cambridge, U.K., 2011.

JACKSON, V. E.; FELMY, A. R.; DIXON, D. A. **J. Phys. Chem. A**, 2015, 119, 2926-2939.

JAUQUE, P., MARENICH, A. V., CRAMER, C. J., TRUHLAR, D. G. **J. Phys. Chem. C** 2007, 111, 5783–5799.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry.** 3. ed. Wiley, 2017.

JENSEN, W.B. **J. Chem. Educ.**, 1982, 59, 634-636.

KARTON, A., MARTIN, J. M. L. **J. Chem. Phys.** 2010, 133, 144102/144101–144117.

KATHMANN, S. M., KUO, I. F. W., MUNDY, C. J. **J. Am. Chem. Soc.** 2008, 130, 16556–16561.

KAWADA, A.; MITAMURA, S.; KOBAYASHI, S. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** 1993, 1157–1158.

KELLY, C. P., CRAMER, C. J., TRUHLAR, D. G. **J. Chem. Theory Comput.** 2005, 1, 1133–1152.

KHARE, S. P., PRAKASH, S., MEATH, W. J. **Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.** 1989, 88, 299–308.

KLAMT, A., COSMO, R. S. **From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design.** Elsevier Science Ltd.: Amsterdam, the Netherlands, 2005.

KLAMT, A., JONAS, V., BURGER, T., LOHRENZ, J. C. W. **J. Phys. Chem. A.** 1998, 102, 5074–5085.

KOBAYASHI, S.; NAGAYAMA, S.; BUSUJIMA, T. **J. Am. Chem. Soc.** 1998, 120, 8287–8288.

KOBAYASHI, S.; SUGIURA, M.; KITAGAWA, H.; LAM, W. W. L. **Chem. Rev.** 2002, 102, 2227–2302.

KUTA, J., CLARK, A. E. *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 7808–7817.

LEE, C., YANG, W., PARR, R. G. **Phys. Rev. B** 1988, 37, 785–789.

LEWARS, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 3. ed. Springer, 2016.

LEWIS, G.N., RANDALL, M., PITZER, K. S., BREWER, L. **Thermodynamics**. McGraw-Hill: New. York, 1961.p. 353.

LI, X., FRISCH, M. J. **J. Chem. Theory Comput.** 2006, 2, 835-39.

M. N. BOCHKAREV, **Coord. Chem. Rev.** 2004, 248, 835.

M.R. MACDONALD, J.E. BATES, J.W. ZILLER, F. FURCHE, W.J. EVANS, **J. Am. Chem. Soc.** 135 (2013) 9857–9868.

MARENICH, A. V., CRAMER, C. J., TRUHLAR, D. G. **J. Chem. Theory Comput.** 2009, 5, 2447–2464.

MARENICH, A. V., CRAMER, C. J., TRUHLAR, D. G. **J. Phys. Chem. B** 2009, 113, 6378–6396.

MARENICH, A. V., OLSON, R. M., KELLY, C. P., CRAMER, C. J., TRUHLAR, D. G. **J. Chem. Theory Comput.** 2007, 3, 2011–2033.

MARON, L.; EISENSTEIN, O. **J. Phys. Chem. A** 2000, 104, 7140–7143.

MARTIN, J. M. L., OLIVEIRA, G. D. **J. Chem. Phys.** 1999, 111, 1843–1856.

MARTIN, J. M. L., PARTHIBAN, S. In: **Quantum Mechanical Prediction of Thermochemical Data**; CIOŚŁOWSKI, J. ed.: Understanding Chemical Reactivity series. vol. 22. Kluwer-Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2001, p 31–65.

MERRICK, J. P., MORAN, D., RADOM, L. **J. Phys. Chem. A** 2007, 111, 11683–11700.

MIEHLICH, B., SAVIN, A., STOLL, H., PREUSS, H. **Chem. Phys. Lett.**, 157 (1989) 200-06.

NAKAJIMA, T., HIRAO, K. **Chem. Rev.** 2012, 112, 385–402.

O'MALLEY, T. F. **Phys. Rev.** 1966, 150, 14–29.

OROZO, M., LUQUE, F. J. **Chem. Rev.** 2000, 100, 4187–4226.

P. GIRARD, J. L. NAMY, H. B. KAGAN, **J. Am. Chem. Soc.**, 102 (1980) 2693-2698.

PATTERSON, E. V., CRAMER, C. J., TRUHLAR, D. G. **J. Am. Chem. Soc.** 2001, 123, 2025–2031.

PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M. **Phys. Rev. Lett.** 1996, 77, 3865–3868.

PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M. **Phys. Rev. Lett.** 1997, 78, 1396–1396.

PULAY, P., FOGARASI, G., PANG, F., BOGGS, J. E. **J. Am. Chem. Soc.** 1979, 101, 2550-60.

RAGHAVACHARI, K., ANDERSON, J. B. **J. Phys. Chem.** 1996, 100, 12960–12973.

RIBEIRO, R. F., MARENICH, A. V., CRAMER, C. J., TRUHLAR, D. G. **J. Phys. Chem. B** 2011, 115, 14556– 14562.

RIVERA, V. A. A.; FERRI, F. A.; MAREGA, E. Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions. **Plasmonics - Principles and Applications**, p.283-312, 24 out. 2012. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/50753>.

ROY, L. E., HAY, P. J ., MARTIN, R. L .J. **Chem. Theory Comput.** 2008, 4, 1029 1031.

S. HARDER, D. NAGLAV, **Eur. J. Inorg. Chem.** 2010, 2836–2840.

SCHOLZ, F. In: **Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications**; Scholz, F., 2 ed, vol 210. Springer: Berlin, Germany, 2005; p. 20.

SCOTT, A. P., RADOM, L. **J. Phys. Chem.** 1996, 100, 16502–16513.

SHIELDS, G. C., SEYBOLD, P. G. **Computational approaches for the prediction of pK_a values**. Boca Raton: CRC Press, 2014.

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição norte-americana. Editora Thomson: São Paulo, 2006.

STEVENS, W. J., BASCH, H., KRAUSS, M. **J. Chem. Phys.** 1984, 81, 6026–6033.

STOLL, H., METZ, B., DOLG, M. **J. Comput. Chem.** 2002, 23, 767–778.

SUTTON, C. C. R.; FRANKS, G. V.; SILVA, G. da. **J. Phys. Chem. B** 2012, 116, 11999-12006.

SWEENEY, A. F.; ARMENTROUT, P. B. **Guided Ion Beam Studies of the Collision-Induced Dissociation of $\text{CuOH}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-4$): Comprehensive Thermodynamic Data for Copper Ion Hydration**. *J. Phys. Chem. A* 2014, 118, 10210–10222. DOI: 10.1021/jp508962d.

THAPA, B.; SCHLEGEL, H. B. **J. Phys. Chem. A** 2016, 120, 44, 8916-8922.

THAPA, B.; SCHLEGEL, H. B. **J. Phys. Chem. A**, 2016, 120 (28), pp 5726–5735.

TISSANDIER, M. D., COWEN, K. A., FENG, W. Y., GUNDLACH, E., COHEN, M. H., EARHART, A. D., COE, J. V. **J. Phys. Chem. A**. 1998, 102, 7787.

TRUHLAR, D. G. et al. *J. Chem. Educ.*, 2004, 81, 596-603.

UUDSEMAA, M., TAMM, T. **J. Phys. Chem. A** 2003, 107, 9997–10003.

VANLENTHE, E., BAERENDS, E. J., SNIJDERS, J. G. **J. Chem. Phys.** 1994, 101, 9783–9792.

VOSKO, S. H., WILK, L., NUSAIR, M. **Can. J. Phys.**, 58 (1980) 1200-11.

VREVEN, T., MOROKUMA, K. **J. Chem. Phys.** 1999, 111, 8799–8803.

VREVEN, T., MOROKUMA, K. **J. Comput. Chem.** 2000, 21, 1419–1432.

WANDER, M. C. F.; RUSTAD, J. R.; CASEY, W. H. **Influence of Explicit Hydration Waters in Calculating the Hydrolysis Constants for Geochemically Relevant Metals.** *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 1917–1925.
DOI: 10.1021/jp908938p.

WANGSNESS, R. K. **Electromagnetic Fields.** Wiley: New York, 1979; p. 179.

YU, D., DU, R., XIAO, J. C., XU, S., RONG, C., LIU, S. **J. Phys. Chem. A**, 2018, 122, 700-707.

ZHANG, J.; HEINZ, N.; DOLG, M. **Inorg. Chem.** 2014, 53, 7700–7708.