

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

RAISSA CRISTINA PIRES

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS, ELETRÔNICAS E
ÓPTICAS DO COMPLEXO $Mn-DPA$ E SUAS ESPÉCIES
HIDRATADAS**

LONDRINA
2018

RAISSA CRISTINA PIRES

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS, ELETRÔNICAS E
ÓPTICAS DO COMPLEXO Mn-DPA E SUAS ESPÉCIES
HIDRATADAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado ao Curso Superior de Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, câmpus Londrina, como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luís Henrique Cardozo Amorin
Co-orientador: Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta

LONDRINA
2018



TERMO DE APROVAÇÃO

RAISSA CRISTINA PIRES

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DO COMPLEXO Mn-DPA E SUAS ESPÉCIES HIDRATADAS

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 30 de novembro de 2018 como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Cristiano Torres Miranda
(UTFPR – DAQUI)

Prof. Dr. Walmir Eno Pottker
(UTFPR – DAMAT)

Prof. Dr. Luís Henrique Cardozo Amorin
(UTFPR – DAFIS)

RESUMO

O composto orgânico denominado ácido piridina-2,6-dicarboxílico (DPA), vem sendo amplamente estudado em diversos processos de complexação, devido as suas importantes características como baixa toxicidade e elevada atividade biológica. A proporção metal:ligante, quando o DPA é coordenado ao íon metálico de Manganês é 1:2, pois o ligante é tridentado, coordenando-se pelo átomo de Nitrogênio, presente na piridina, e pelos dois átomos de Oxigênio, do ácido carboxílico, resultando em um complexo com arranjo octaédrico. Desse modo, o principal objetivo deste estudo foi analisar e investigar as propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas e ópticas deste complexo por meio de cálculos computacionais de baixo custo. Além disso, os modelos foram estudados considerando diferentes graus de hidratação possíveis para este composto alvo. Para isso, utilizou-se o método DFT associado ao funcional híbrido B3LYP com base 6-31G adequada para átomos de Potássio a Zinco. Todos os cálculos teóricos foram executados em fase gasosa pelo pacote Gaussian 09. Portanto, ficou evidente que a utilização dos cálculos computacionais tem grande potencial para auxiliar a síntese com características altamente direcionadas.

Palavras-chave: Ligante tridentado. Cálculos Teóricos. Complexo de Manganês.

ABSTRACT

The organic compound called pyridine-2,6-dicarboxylic acid (DPA) has been widely studied in several complexation processes, due to its important characteristics such as low toxicity and high biological activity. The metal:ligand proportion when the DPA is coordinated to the metal ion of Manganese is 1:2 because the ligand is tridentate and coordinated by the Nitrogen atom and by the two Oxygen atoms of the carboxylic acid, resulting in a compound with the octahedral arrangement. Thus, the main objective of this study was to analyze and investigate the structural, vibrational, electronic and optical properties of this compound by means of computational calculation of low cost. Beyond that, the models were studied considering the possible different degrees of hydration for this target compound. For this, was used the DFT method associated with the hybrid function B3LYP with base 6-31G suitable for atoms from Potassium to Zinc. All the theoretical calculations were performed, in gas phase by the Gaussian 09 package, so it was evident that the use of computational calculations has great potential to aid the synthesis with highly targeted characteristics.

Keywords: Tridented ligand. Theoretical calculations. Manganese complex.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Eliane e José, por seu suporte e sabedoria.

A meu estimado irmão, por suas contribuições e sua paciência.

Por fim, ao meu amado companheiro Vitor Hugo, por seu apoio e carinho incondicional.

Vocês são essenciais em minha vida!

AGRADECIMENTOS

À minha família, pais, irmão e companheiro, pelo apoio e inestimável paciência durante esta jornada.

Ao meu orientador, Luís Henrique Amorin, e meu co-orientador, Felipe La Porta, por guiarem meu caminho, me conduzindo à luz do conhecimento.

Aos meus amigos de sala, Renan, Michel, João, Daiane e Beth por todas as conversas, confidências e desabafos.

Aos meus colegas do laboratório NanoQC, por suas contribuições e incontáveis “cafézinhos”.

À todos os professores que contribuíram com minha formação, em especial aos membros da banca examinadora deste trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela infraestrutura.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1. Íon metálico M coordenado a dois ligantes DPA..... | 11 |
| Figura 2. Ligante piridino-2,6-dicarboxilato obtido após desidrogenção da função dicarboxílica..... | 13 |
| Figura 3. Elementos essenciais para a vida animal..... | 15 |
| Figura 4. Abundância dos metais da primeira série de transição (ppm) encontrados naturalmente..... | 16 |
| Figura 5. Relação entre raios atômicos dos metais de transição..... | 17 |
| Figura 6. Elementos do bloco d da tabela periódica..... | 18 |
| Figura 7. Divisões da Química Computacional..... | 20 |
| Figura 8. Publicações sobre o Método DFT nas últimas décadas..... | 21 |
| Figura 9. Comparação de estudos DFT entre os elementos da tabela periódica... | 23 |
| Figura 10. Complexação do Mn-DPA..... | 24 |
| Figura 11. Mecanismo proposto para formação dos produtos. a) Primeira reação de coordenação. b) Segunda reação de coordenação..... | 26 |
| Figura 12. Complexo Mn-DPA e seus respectivos comprimentos de ligação..... | 28 |
| Figura 13. Espectro Infravermelho da Transformada de Fourier (FT-IR)..... | 29 |
| Figura 14. Espectro RAMAN..... | 30 |
| Figura 15. Estruturas hidratadas do complexo de Manganês após otimização. a) $[\text{Mn}(\text{DPA})_2]$ anidro b) $[\text{Mn}(\text{DPA})_2] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ c) $[\text{Mn}(\text{DPA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 31 |
| Figura 16. Infravermelho do complexo de Manganês. a) $[\text{Mn}(\text{DPA})_2]$ anidro b) $[\text{Mn}(\text{DPA})_2] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ c) $[\text{Mn}(\text{DPA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 33 |
| Figura 17. Orbital Molecular HOMO do complexo Mn-DPA: a) Anidro b) Mono-hidratado c) Di-hidratado..... | 34 |
| Figura 18. Orbital Molecular LUMO do complexo Mn-DPA: a) Anidro b) Mono-hidratado c) Di-hidratado..... | 34 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Energia Livre de Gibbs das reações de complexação..... | 27 |
| Tabela 2. Ângulos de ligação do complexo Mn-DPA anidro, mono-hidratado e di-hidratado..... | 32 |
| Tabela 3. Valores estimados das propriedades eletrônicas do complexo anidro, mono-hidratado e di-hidratado (eV)..... | 36 |
| Tabela 4. Momento de dipolo dos compostos de coordenação com diferentes graus de hidratação..... | 36 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 13 |
| 2.1 LIGANTE | 13 |
| 2.2 METAL..... | 15 |
| 2.3 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E COMPLEXO MN-DPA..... | 18 |
| 2.4 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE COMPOSTOS INORGÂNICOS..... | 20 |
| 3 METODOLOGIA | 24 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 26 |
| 4.1 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS..... | 26 |
| 4.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS | 28 |
| 4.3 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS..... | 29 |
| 4.4 EFEITO DA HIDRATAÇÃO..... | 31 |
| 5 CONCLUSÃO | 38 |
| REFERÊNCIAS..... | 39 |

1 INTRODUÇÃO

A vasta química dos compostos de coordenação, um dos principais ramos da química inorgânica, sofreu grande influência a partir da publicação dos trabalhos de Alfred Werner, por volta do ano de 1905. Conseqüentemente, devido ao reconhecimento destes seus trabalhos, Werner recebeu o prêmio Nobel de Química em 1913 (TOMA, 2014). Nascido no ano de 1866, Werner era extremamente curioso, ainda na adolescência, montou um pequeno laboratório caseiro para realizar seus primeiros experimentos em química.

Em 1889, após graduar-se em química na Escola Técnica Superior de Zurique (ETH) na Suíça, iniciou seu doutorado com Arthur Rudolf Hanstzsch trabalhando com compostos contendo nitrogênio. Assim, Werner trabalhava especificamente com os arranjos espaciais de diversas moléculas nitrogenadas.

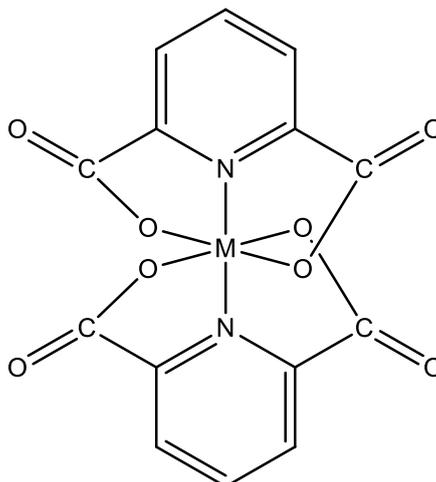
A valência e a estereoquímica de compostos inorgânicos sempre estiveram presentes em seus estudos e, portanto, foram os principais pontos da teoria desenvolvida por Werner, onde o íon metálico se localiza no centro da esfera de coordenação e coordena-se aos ligantes (TOMA, 2014; RAMOS, 2011). Os centros metálicos, em geral, devem ser ácidos de Lewis, ou seja, receptores de elétrons, enquanto que, os ligantes devem ser bases de Lewis, ou seja, atuando como doadores de elétrons, para que ocorra a formação de ligações covalentes coordenadas.

Particularmente, a valência primária está diretamente relacionada à carga do metal, e pode ser facilmente balanceada por ânions dentro ou fora da esfera de coordenação, ligantes e contra íons, respectivamente. Por outro lado, a valência secundária é fortemente associada à capacidade de coordenação do íon metálico, essa capacidade é denominada número de coordenação. O número de coordenação pode fornecer subsídios para elucidação do arranjo espacial e, conseqüentemente, permitem compreender melhor as propriedades fundamentais destes complexos.

Assim, é possível constatar que a relevância sobre os complexos metálicos com diferentes tipos de ligantes orgânicos expandiu-se, principalmente sobre aqueles que apresentam nitrogênio como ligante (RAMOS, 2011; LA PORTA, 2015). Sabemos que o ácido piridina-2,6-dicarboxílico (ácido dipicolínico) é um versátil ligante tridentado, que se coordena através de um átomo de Nitrogênio,

presente na piridina, e por dois átomos de Oxigênio, do íon carboxilato. Dessa forma, no caso de um arranjo octaédrico, a proporção metal:ligante deverá ser de 1:2, como ilustrado na Figura 1.

Figura 1. Íon metálico M coordenado a dois ligantes DPA.



Fonte: Próprio autor.

Além disso, este composto orgânico vem sendo amplamente estudado em diversos processos de complexação, devido as suas importantes características como baixa toxicidade e elevada atividade biológica (LA PORTA, 2014). Por exemplo, o quelato de ferro, $[\text{Fe}(\text{DPA})_2]^{2-}$, tem sido o principal foco de estudos anteriores desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa, visto que tem ampla aplicação como catalisador, principalmente em processos fotocatalíticos para degradação de corantes de quinolina (RAMOS, 2011; LA PORTA, 2015).

Neste trabalho, a escolha do íon metálico manganês (Mn^{+x}) baseou-se na similaridade entre seu mecanismo de reação quando comparado com o ferro, que, assim como citado anteriormente, é amplamente estudado com o ligante em questão. Além disso, diferenciando-se do ferro, o manganês apresenta uma maior variedade de estados de oxidação, valência primária, podendo assumir cargas entre +7 e -3, respectivamente. Porém, adota-se, geralmente, $x = +2, +3$ e $+4$, pois são encontrados naturalmente nestes estados em diversos minerais (ILTON, 2016).

Ainda, do ponto de vista experimental, esse composto também pode eventualmente ser obtido em sua forma hidratada. Nos compostos de coordenação a água de hidratação encontra-se na região externa à esfera de coordenação (DALL'OGGIO, HOEHNE, 2013).

Com auxílio da química computacional é possível prever diversas características dos complexos inorgânicos, como por exemplo, os parâmetros eletrônicos de estados de spin, estados de ligação, conformação (PINTER et al., 2018; RADÓN, 2014; IBARRA-RODRÍGUEZ et al., 2018; ARSENOV et al., 2018). Esses parâmetros eletrônicos são extremamente importantes no desenvolvimento de novos compostos inorgânicos, onde permitem, por sua vez, conseguir planejar corretamente sua síntese. Assim, é viável estudar todas as suas propriedades de forma otimizada, que estão intimamente relacionadas com a sua geometria, através de cálculos teóricos, que são uma ferramenta poderosa de auxílio à síntese de novos compostos com propriedades direcionadas para uma grande variedade de aplicações.

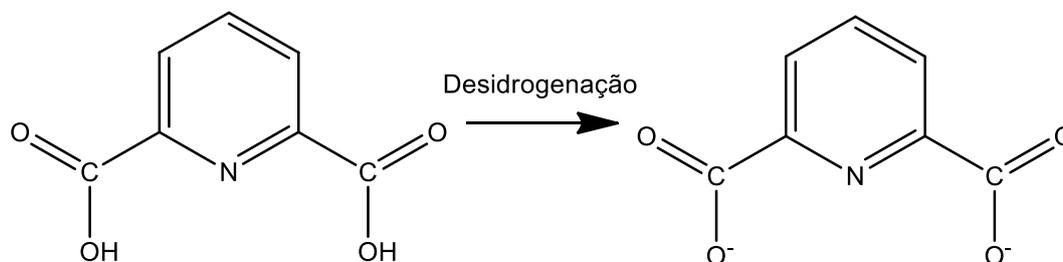
Com isso, neste trabalho, propõe-se o estudo das propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas e ópticas do composto de coordenação bis(piridino-2,6-dicarboxilato-*k*-N,*k*²-O)manganês(IV) com diferentes graus de hidratação através de métodos de química computacional. Todos os cálculos computacionais foram executados utilizando o pacote do Gaussian 09 (FRISCH, 2009) e um método *ab initio* conhecido como teoria do funcional de densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), associada ao funcional híbrido B3LYP com base 6-31G, adequada para átomos de K a Zn (RASSOLOV, 1998).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 LIGANTE

O DPA após a desidrogenação das funções orgânicas de seus ácidos carboxílicos torna-se o composto piridino-2,6-dicarboxilato (Figura 2), um ligante tipicamente tridentado, ou seja, que se coordena através de três átomos, sendo dois oxigênios e um nitrogênio.

Figura 2. Ligante piridino-2,6-dicarboxilato obtido após desidrogenação da função dicarboxílica



Fonte: Próprio autor.

Assim, se faz necessário a presença de duas moléculas ligantes para obter-se a hexacoordenação do íon metálico, tornando a proporção metal:ligante, 1:2, como foi observado na Figura 1.

Este ácido orgânico está presente, massivamente, no núcleo de esporos de *Bacillus sp.*, muitas vezes coordenado ao íon Ca^{2+} (HINTZE, 2010). Assim, de acordo com Ramos (2011, p. 35):

O ácido dipicolínico está presente em outros sistemas naturais como produto de degradação oxidativa de vitaminas, coenzimas, alcalóides, ácidos flúvicos, como um intermediário na via de degradação do triptofano e como precursor para a enzima NAD.

Sendo a enzima NAD de extrema importância para o sistema de respiração celular, responsável pelo transporte dos íons H^+ , que por sua vez irão produzir energia em forma de ATP (Adenosina Trifosfato) (NELSON, COX, 2014).

Além de amplos estudos sobre sua atividade catalítica (RAMOS, 2011; LA PORTA, 2015), há grande investigação acerca de sua luminescência, geralmente envolvendo complexos em que o DPA se coordena a diferentes íons metálicos de interesse. A este respeito, particularmente as pesquisas sobre luminescência em complexos com o ligante DPA coordenado a íons terra-raras, tais como: Eu^{3+} , Tb^{3+} e La^{3+} , tem tido uma grande notoriedade, especialmente na última década, devido a sua importância para o desenvolvimento de diversas aplicações tecnológicas (BAKIR, 2010; VITHANARACHCHI et al., 2016; GEORGE et al., 2006; D'ALÉO et al., 2008). Para George et al. (2006, p. 1740): “Dos muitos tipos de complexos estudados, a família de $\text{La}^{3+}(\text{DPA})_3$ (DPA = 2,6-piridinodicarboxilato) é de particular interesse porque satisfaz plenamente os requisitos de octa e nonacoordenação de La^{3+} .”

Ainda, Hauser, Knupp e Officer (2015) investigam as aplicações destas pesquisas no ramo das ciências forenses, voltadas à identificação de impressões digitais com o complexo $[\text{Tb}(\text{DPA})_3]^{-3}$. Este trabalho conclui:

A vida útil das emissões do $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{DPA})_3]$ incorporado foi menor em comparação com o complexo puro e pesquisas adicionais devem investigar se concentrações incorporadas mais altas do complexo podem aumentar a vida útil da luminescência dos grânulos. (HAUSER, KNUPP, OFFICER, 2015, p. 62).

2.2 METAL

O manganês é um metal de transição que se localiza no quarto período no grupo B da atual Tabela Periódica. Assim como está ilustrado na Figura 3, é considerado um elemento traço, que está presente no organismo, em mínimas quantidades, porém são essenciais, visto que contribuem para as funções de diversas enzimas importantes para a manutenção da vida (NELSON, COX, 2014).

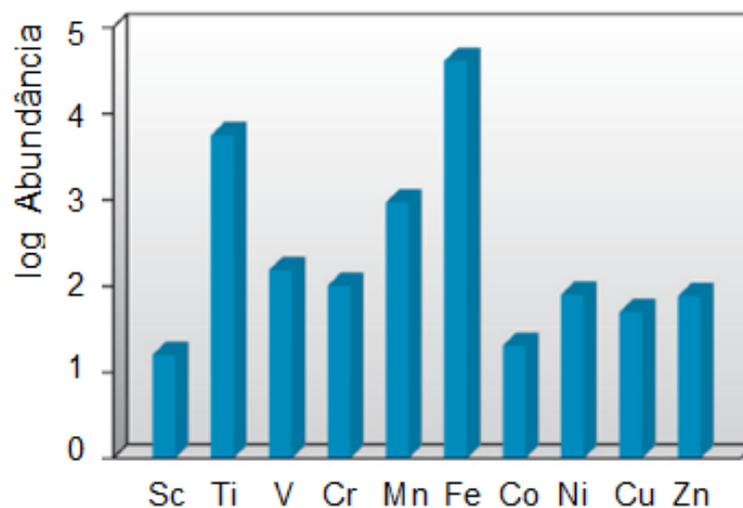
Figura 3. Elementos essenciais para a vida animal.

| | | | | | | | | | | Elementos principais | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|-----|----|-----|----|----------------------|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|
| | | | | | | | | | | Elementos traço | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | H | | | | | | | | | | | 2 | He | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | Li | 4 | Be | | | | | | | | | | | 5 | B | 6 | C | 7 | N | 8 | O | 9 | F | 10 | Ne | | | | | | | | | | |
| 11 | Na | 12 | Mg | | | | | | | | | | | 13 | Al | 14 | Si | 15 | P | 16 | S | 17 | Cl | 18 | Ar | | | | | | | | | | |
| 19 | K | 20 | Ca | 21 | Sc | 22 | Ti | 23 | V | 24 | Cr | 25 | Mn | 26 | Fe | 27 | Co | 28 | Ni | 29 | Cu | 30 | Zn | 31 | Ga | 32 | Ge | 33 | As | 34 | Se | 35 | Br | 36 | Kr |
| 37 | Rb | 38 | Sr | 39 | Y | 40 | Zr | 41 | Nb | 42 | Mo | 43 | Tc | 44 | Ru | 45 | Rh | 46 | Pd | 47 | Ag | 48 | Cd | 49 | In | 50 | Sn | 51 | Sb | 52 | Te | 53 | I | 54 | Xe |
| 55 | Cs | 56 | Ba | 57 | La | 71 | Hf | 72 | Ta | 73 | W | 74 | Re | 75 | Os | 76 | Ir | 77 | Pt | 78 | Au | 79 | Hg | 80 | Tl | 81 | Pb | 82 | Bi | 83 | Po | 84 | At | 85 | Rn |
| 87 | Fr | 88 | Ra | 89 | Ac | 103 | Rf | 104 | Db | 105 | Sg | 106 | Bh | 107 | Hs | 108 | Mt | 109 | Ds | 110 | Rg | 111 | Cn | 112 | Nh | 113 | Fl | 114 | Mc | 115 | Lv | 116 | Ts | 117 | Og |
| | | | | 57 | La | 58 | Ce | 59 | Pr | 60 | Nd | 61 | Pm | 62 | Sm | 63 | Eu | 64 | Gd | 65 | Tb | 66 | Dy | 67 | Ho | 68 | Er | 69 | Tm | 70 | Yb | 71 | Lu | | |
| | | | | 89 | Ac | 90 | Th | 91 | Pa | 92 | U | 93 | Np | 94 | Pu | 95 | Am | 96 | Cm | 97 | Bk | 98 | Cf | 99 | Es | 100 | Fm | 101 | Md | 102 | No | 103 | Lr | | |

Fonte: Adaptado de NELSON, COX, 2014.

Entre os metais da primeira linha de transição (Escândio, Titânio, Vanádio, Crômio, Manganês, Ferro, Cobalto, Níquel, Cobre e Zinco), a abundância do manganês, de origem natural, é ligeiramente menor quando comparada ao ferro e titânio apenas, como é observado na Figura 4 (HOUSECROFT; SHARPE, 2013). Isso é interessante do ponto de vista tecnológico, e pode ser considerado como uma vantagem para o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas neste elemento.

Figura 4. Abundância dos metais da primeira série de transição (ppm) encontrados naturalmente.



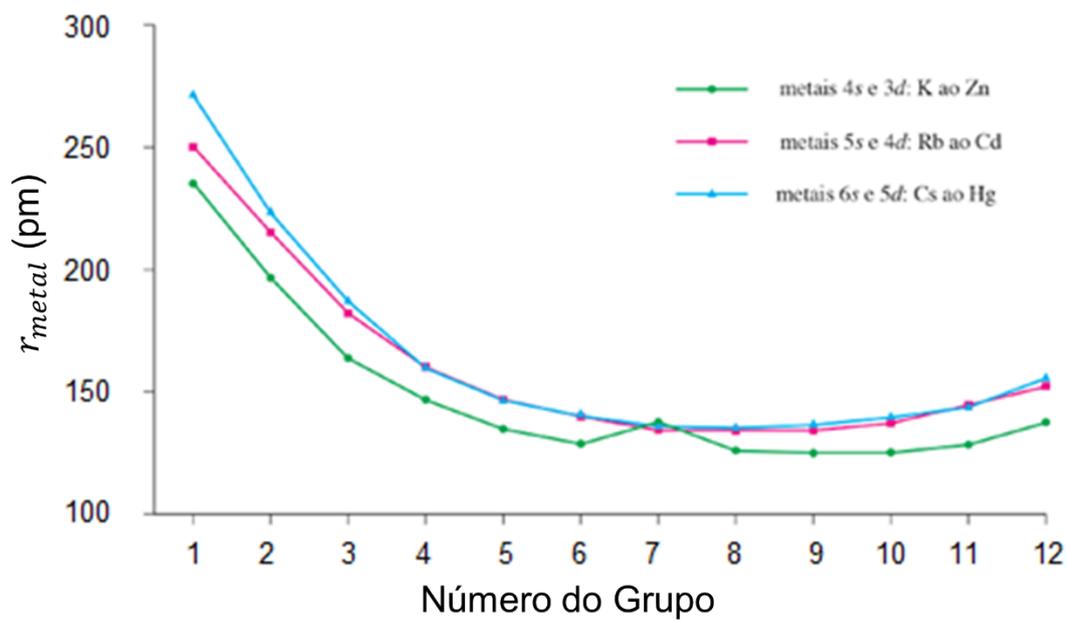
Fonte: HOUSECROFT; SHARPE, 2013.

Em relação à extração de manganês, o Brasil é o quarto maior produtor, sendo responsável por cerca de 10% da produção mundial, ficando atrás apenas da Ucrânia (24%), África do Sul (22%) e Austrália (16%) (VALE, 2017). Entre os estados brasileiros, destaca-se o Pará e o Mato Grosso do Sul como sendo os maiores extratores de minérios de manganês, além desses minérios apresentarem grandes teores do metal (VALE, 2017).

Além de sua função como elemento traço nos animais, o manganês pode desempenhar um papel crucial na fotossíntese dos seres autótrofos. Sendo, portanto, uma proteína de manganês o sítio da reação de oxidação da água nos cloroplastos (FARIAS, 2009). O também conhecido como complexo da quebra da água, é composto por quatro átomos de Mn e um átomo de Ca e tem atraído grande atenção, já que o mecanismo detalhado ainda não foi completamente elucidado (NELSON, COX, 2014), e esta contribuiria para o desenvolvimento de sistemas de fotossíntese artificial.

Ainda, pode-se ressaltar a distinção entre o raio atômico do manganês quando comparado aos elementos no mesmo período (HOUSECROFT; SHARPE, 2013). Como está ilustrado na Figura 5, o Mn, pertencente ao grupo sete do bloco d, tem raio elevado em relação à sua série de transição devido ao efeito de blindagem.

Figura 5. Relação entre raios atômicos dos metais de transição.



Fonte: HOUSECROFT; SHARPE, 2013.

2.3 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO E COMPLEXO MN-DPA

Os complexos, ou compostos de coordenação, são geralmente formados por íons metálicos e ligantes. A tese de Werner, que defende a variabilidade de estados de oxidação em um mesmo metal, norteia as bases desta ciência. Assim, classifica-se a valência primária e secundária, correspondentes à carga do metal e ao número de coordenação, que diz respeito à capacidade de coordenação do íon metálico em questão, ou seja, ao número de ligantes que se coordenam.

Entre estes compostos de coordenação há um grande número de estudos dedicado aos metais de transição (Figura 6), que são denominados elementos do bloco d devido a sua configuração eletrônica, em especial à camada de valência, onde os elétrons mais energéticos estão localizados nos orbitais d.

Figura 6. Elementos do bloco d da tabela periódica.

| 1-2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13-18 | | |
|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------|---------|--|
| bloco s | | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | bloco p | |
| | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | | | |
| | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | | | |

Fonte: HOUSECROFT; SHARPE, 2013.

Assim, a reação de complexação do complexo bis(piridino-2,6-dicarboxilato-*k*-N,*k*²-O)manganês(IV), resulta em uma forma semelhante à geometria octaédrica devido à hexacoordenação dos dois ligantes tridentados.

Os complexos em geral, assim como os sais, podem apresentar águas de hidratação, localizadas na área externa à esfera de coordenação (DALL'OGGIO, HOEHNE, 2013). Então, é possível estudar a influência do grau de hidratação no composto de coordenação em foco. Neste caso, a água de hidratação é proveniente do complexo precursor de Manganês, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$.

Portanto, através da esfera de coordenação $[\text{Mn}(\text{DPA})_2]$, pode-se concluir que a valência secundária, ou número de coordenação, é seis, uma vez que diz

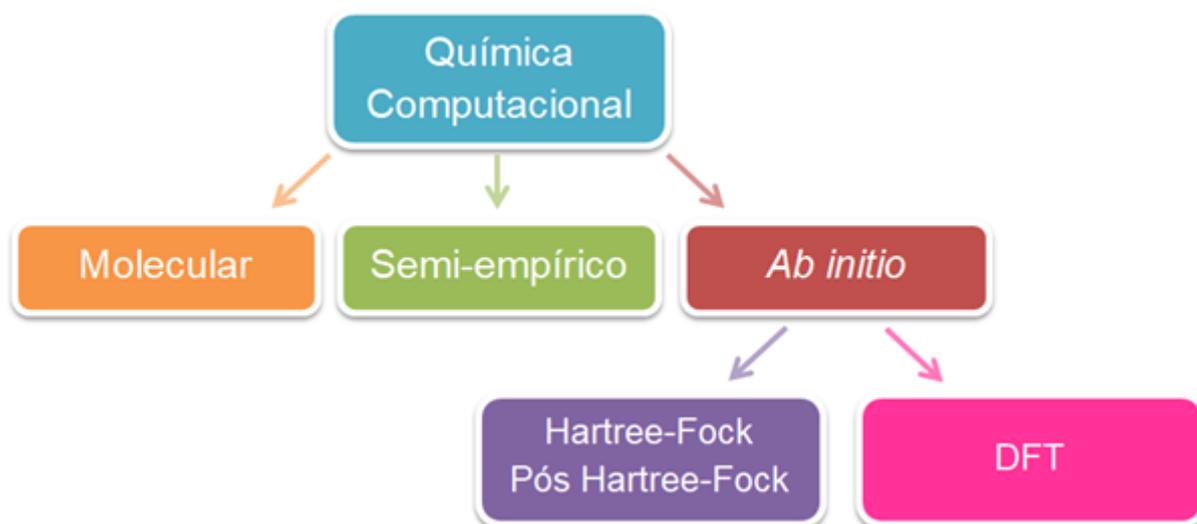
respeito à quantidade de átomos coordenados ao centro metálico, que, por sua vez, fornece a valência primária +4.

2.4 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE COMPOSTOS INORGÂNICOS

Os tradicionais métodos de química computacional possibilitam um entendimento profundo da estrutura eletrônica destes novos materiais, ou seja, levando a uma nova e empolgante perspectiva sobre o seu comportamento químico em pequena escala. Assim, simulações computacionais são muito parecidas com os experimentos realizados quando essa é utilizada como estratégia para a resolução de problemas de grande complexidade. Em princípio, não há como prever os resultados apenas olhando para códigos e, como em experimentos, pode-se, às vezes, obter resultados surpreendentes, bons ou ruins, mas com muitas vantagens, dentre elas: baixo custo, economia de reagentes, e principalmente tempo de trabalho (LA PORTA et al., 2014).

Vale ressaltar que os métodos de cálculos computacionais são normalmente divididos em mecânica molecular, semi-empírico e *ab initio*. Neste último, há uma divisão entre Hartree-Fock, Pós Hartree-Fock e DFT, como apresentado na Figura 7.

Figura 7. Divisões da Química Computacional.



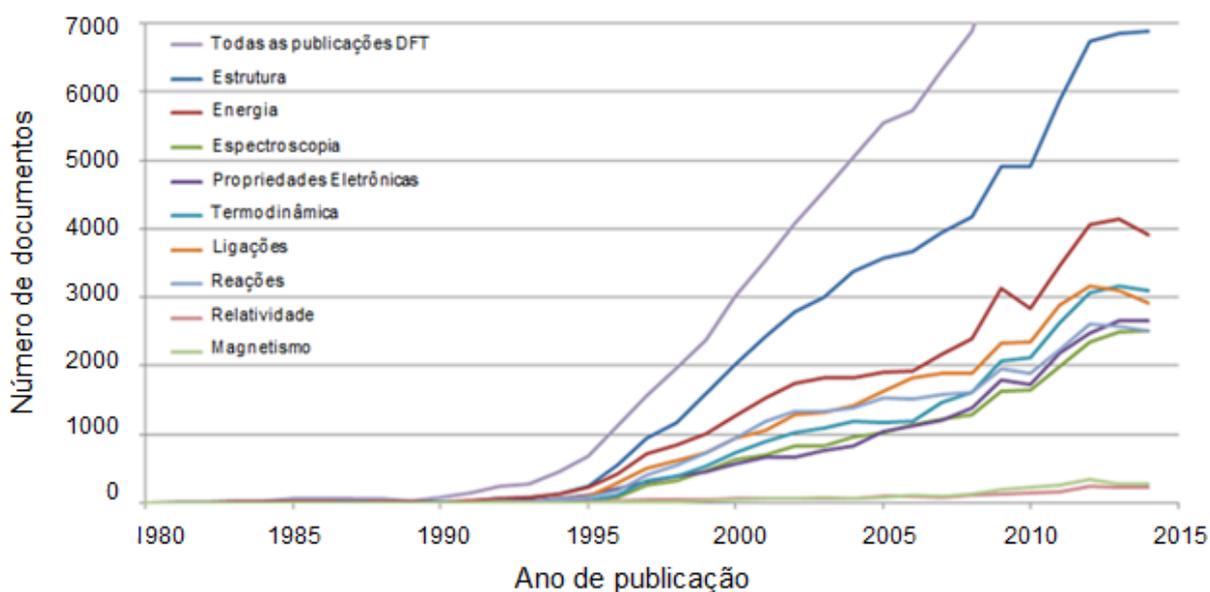
Fonte: Próprio Autor.

Nas últimas décadas, estratégias computacionais de modelagem e simulação têm se tornado uma prática de pesquisa “onipresente” em todas as fronteiras do conhecimento, sendo agora amplamente empregadas na elucidação dos diversos achados experimentais. Tais estratégias têm acelerado o

desenvolvimento, bem como, alavancado as descobertas de novos materiais funcionais com propriedades altamente direcionadas. Deste modo, este trabalho pretende abordar uma perspectiva computacional moderna, baseada principalmente no formalismo da DFT, buscando explorar novas ideias para a compreensão das propriedades fundamentais destes novos materiais funcionais, a fim de revelar uma relação estreita entre a sua estrutura e seu comportamento em nanoescala.

A DFT é geralmente o método computacional mais utilizado na simulação de diversos materiais. Na Figura 8 são apresentadas as diferentes áreas em que o método DFT tem sido empregado nos últimos anos.

Figura 8. Publicações sobre o Método DFT nas últimas décadas.



Fonte: HAUNSCHILD et al., 2016.

Segundo Farias (2009):

Hohenberg e Kohn (1964) e Kohn e Sham (1965) estabeleceram as bases da Teoria do Funcional de Densidade mostrando que a densidade eletrônica poderia ser usada como base fundamental para o desenvolvimento do método. Em 1964, Hohenberg e Kohn, em seus trabalhos sobre gás de elétrons não homogêneos, propuseram que a energia molecular no estado fundamental e todas as propriedades eletrônicas moleculares podiam ser determinadas unicamente pela densidade de probabilidade eletrônica, $\rho(r)$. Sendo assim, a densidade eletrônica é a chave da DFT e descreve a distribuição de cargas em uma molécula.

Assim, a DFT utiliza-se da aproximação de Bohr-Oppenheimer para escrever a energia eletrônica como um funcional da densidade eletrônica, representada na Equação (1):

$$E_e[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{en}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + Q[\rho(\mathbf{r})] \quad (1)$$

Sendo $T[\rho(\mathbf{r})]$ a energia cinética dos elétrons, $V_{en}[\rho(\mathbf{r})]$ a energia de atração núcleo-elétron, $J[\rho(\mathbf{r})]$ a energia de repulsão clássica elétron-elétron, e $Q[\rho(\mathbf{r})]$ a energia de repulsão quântica elétron-elétron (MARDIROSSIAN, HEAD-GORDON, 2017).

$V_{en}[\rho(\mathbf{r})]$ e $J[\rho(\mathbf{r})]$ são definidos como:

$$V_{en}[\rho(\mathbf{r})] = - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2)$$

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3)$$

Kohn e Sham determinaram uma relação com o primeiro termo da Equação (1) aproximando-o com um determinante de Slater. Resultando em:

$$T_s[\{\phi_i\}] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4)$$

Para adequar-se a $T[\rho(\mathbf{r})]$, utiliza-se:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\{\phi_i\}] + Q[\rho(\mathbf{r})] \quad (5)$$

O termo E_{xc} , conhecido como funcional de correlação, que leva em consideração a interação elétron-elétron, resultou em muitas equações e métodos diferentes, cada um deles com intuito específico de aumentar a precisão dos cálculos DFT. Com este mesmo objetivo, ainda pode se adicionar termos como a densidade Laplaciana e a densidade de energia cinética (MARDIROSSIAN, HEAD-GORDON, 2017).

Por fim, comparando os estudos recentes que aplicam DFT entre os elementos da tabela periódica (Figura 9), em particular, o manganês mostra um índice de 0,76%, extremamente baixo quando comparado com os outros elementos, em especial, entre os próprios metais de transição. Portanto, sua química ainda não foi completamente elucidada. Certamente, nesses casos, a teoria pode desempenhar um papel proeminente, bem como, contribuir no desenvolvimento de novas tecnologias baseadas neste metal de transição.

Figura 9. Comparação de estudos DFT entre os elementos da tabela periódica.

| Grupo/ Período | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|
| 1 | 0,46% | | | | | | | | | | | | | | | | | 12,32% | |
| 2 | 4,78% | 7,68% | | | | | | | | | | | 4,23% | 0,46% | 0,30% | 0,34% | 0,21% | 12,80% | |
| 3 | 1,04% | 1,80% | | | | | | | | | | | 1,67% | 1,74% | 2,66% | 0,23% | 0,24% | 8,39% | |
| 4 | 1,62% | 1,09% | 7,10% | 1,59% | 1,61% | 1,01% | 0,76% | 1,52% | 1,66% | 1,33% | 1,56% | 2,06% | 4,33% | 5,42% | 3,08% | 2,62% | 0,31% | 9,01% | |
| 5 | 2,61% | 1,13% | 1,57% | 1,77% | 1,04% | 1,62% | 3,62% | 5,82% | 5,22% | 5,34% | 2,77% | 1,97% | 2,19% | 2,61% | 2,07% | 3,65% | 0,58% | 10,37% | |
| 6 | 3,10% | 0,99% | 1,40% | * | 3,93% | 1,93% | 2,45% | 4,43% | 5,86% | 2,87% | 4,93% | 7,65% | 1,73% | 2,76% | 1,76% | 1,48% | 13,17% | 6,84% | 8,25% |
| 7 | 2,20% | 6,19% | 3,81% | ** | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lantanídeos | | * | 1,26% | 0,58% | 0,52% | 6,08% | 1,12% | 1,28% | 1,12% | 0,92% | 0,77% | 1,41% | 0,93% | 1,67% | 1,70% | 2,87% | | | |
| Actinídeos | | ** | 3,66% | 8,64% | 4,71% | 6,78% | 9,40% | 8,63% | 11,47% | 3,56% | 3,98% | 2,83% | 11,71% | 3,35% | 9,94% | 7,14% | | | |

Fonte: HAUNSCHILD et al., 2016.

Assim, a DFT, mesmo em frequente crescimento, deixa espaço para o estudo de metais de transição, e, conseqüentemente, os compostos de coordenação. Em geral, os resultados obtidos por este método apresentam uma boa correlação com dados experimentais (LA PORTA et al., 2014; MASON, CORUM, RAMADUGU, 2015; GUZMÁN-VARGAS et al., 2017; SRIVASTAVA et al., 2017).

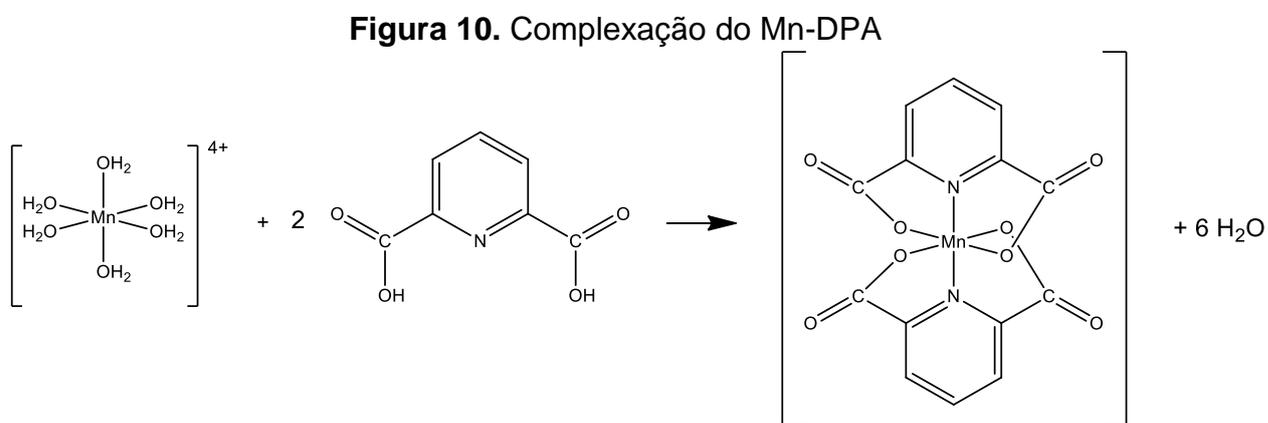
3 METODOLOGIA

Todos os cálculos foram executados com auxílio do pacote Gaussian 09 (FRISCH, 2009). Para isso, foram realizados cálculos de otimização da estrutura, frequência e energia, que forneceram subsídios para a discussão das propriedades do complexo estudado.

As otimizações foram feitas a partir do método DFT aliado ao funcional híbrido B3LYP associado à base 6-31G(d,p). Esta etapa fornece os comprimentos de ligação entre cada átomo do complexo.

As estruturas otimizadas foram submetidas a cálculos de frequência, sob os mesmos parâmetros computacionais. Estes forneceram as propriedades vibracionais e eletrônicas, bem como, geraram uma simulação dos espectros de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e Raman.

Ainda, com os resultados obtidos nos cálculos de frequência, pode-se discutir os parâmetros termodinâmicos envolvidos nas reações de complexação. Entre estes parâmetros, é possível estimar a energia de interação da reação de complexação estudada, que é ilustrada na Figura 10.



Fonte: Próprio Autor.

Esta estimativa é feita a partir da diferença entre o somatório das energias dos produtos e reagentes, como é representado na Equação 6.

$$\Delta E_{\text{interação}} = E_{\text{Mn-DPA}} - (E_{\text{Mn-H}_2\text{O}} + E_{\text{DPA}}) \quad (6)$$

Também, foram executados cálculos de energia a nível TD-DFT, que utiliza o método DFT dependente do tempo (GAUSSIAN, 2017). Estes geraram simulações dos orbitais moleculares, elaborados com auxílio do programa GaussView 2.1.

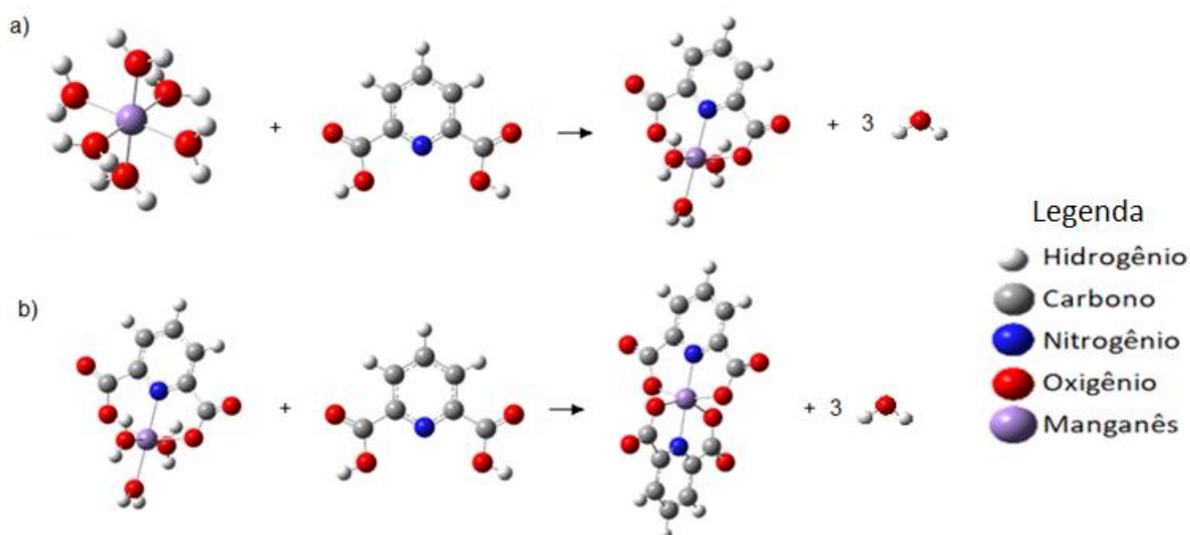
Por fim, foram realizados os cálculos computacionais, otimização e frequência, para as esferas de coordenação com diferentes graus de hidratação. Para isso, as moléculas de água foram adicionadas ao sistema, respeitando a distância de ligação do átomo de Manganês.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Para se obter o composto de coordenação $[\text{Mn}(\text{DPA})_2]$, propõe-se um mecanismo, representado na Figura 11. Sendo o ligante em questão classificado como tridentado, que se coordena por três átomos doadores, este tem a necessidade de duas reações de complexação para compreender a estrutura octaédrica desejada.

Figura 11. Mecanismo proposto para formação dos produtos. a) Primeira reação de coordenação. b) Segunda reação de coordenação.



Fonte: Próprio Autor.

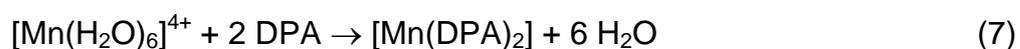
Calculando a frequência de cada espécie envolvida é possível obter a Energia Livre de Gibbs (ΔG) de cada reação. O ΔG para a primeira e para a segunda complexação desse composto, bem como, o ΔG total, encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1. Energia Livre de Gibbs das reações de complexação.

| | 1ª reação | 2ª reação | Total |
|--|------------------|------------------|--------------|
| ΔG (Kcal mol⁻¹) | -30,9148 | -33,8020 | -64,7169 |

Fonte: Próprio Autor.

Este resultado indica que ambas as reações são espontâneas, desse modo, estas sínteses são favoráveis. Portanto, pode-se concluir que a reação global (7) é termodinamicamente favorável.

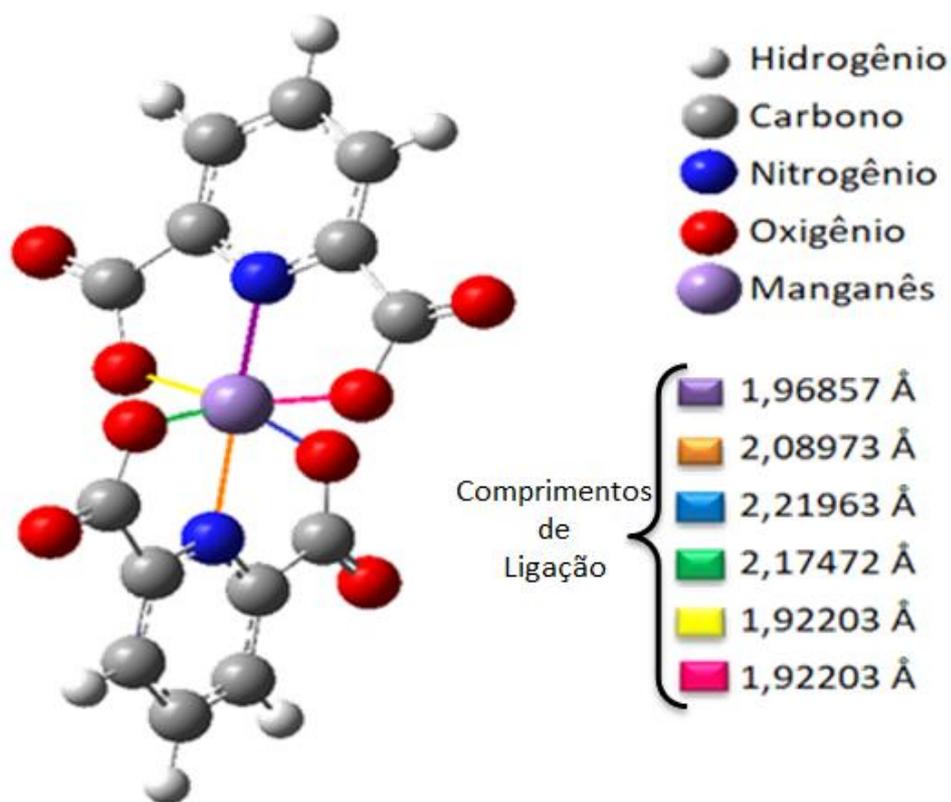


Logo, observa-se que o composto formado é relativamente estável visto que a entropia (ΔS) tem um aumento na reação direta, o que resulta em um deslocamento do equilíbrio da reação para os produtos. Conseqüentemente, aumenta-se a constante de formação, o que garante maior estabilidade ao complexo formado.

4.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

O cálculo de otimização possibilita a obtenção da geometria mais estável do complexo, aquela que apresenta menor energia, além do grupo de simetria, C_s . Esta estrutura está representada na Figura 12 com seus respectivos comprimentos de ligação.

Figura 12. Complexo Mn-DPA e seus respectivos comprimentos de ligação



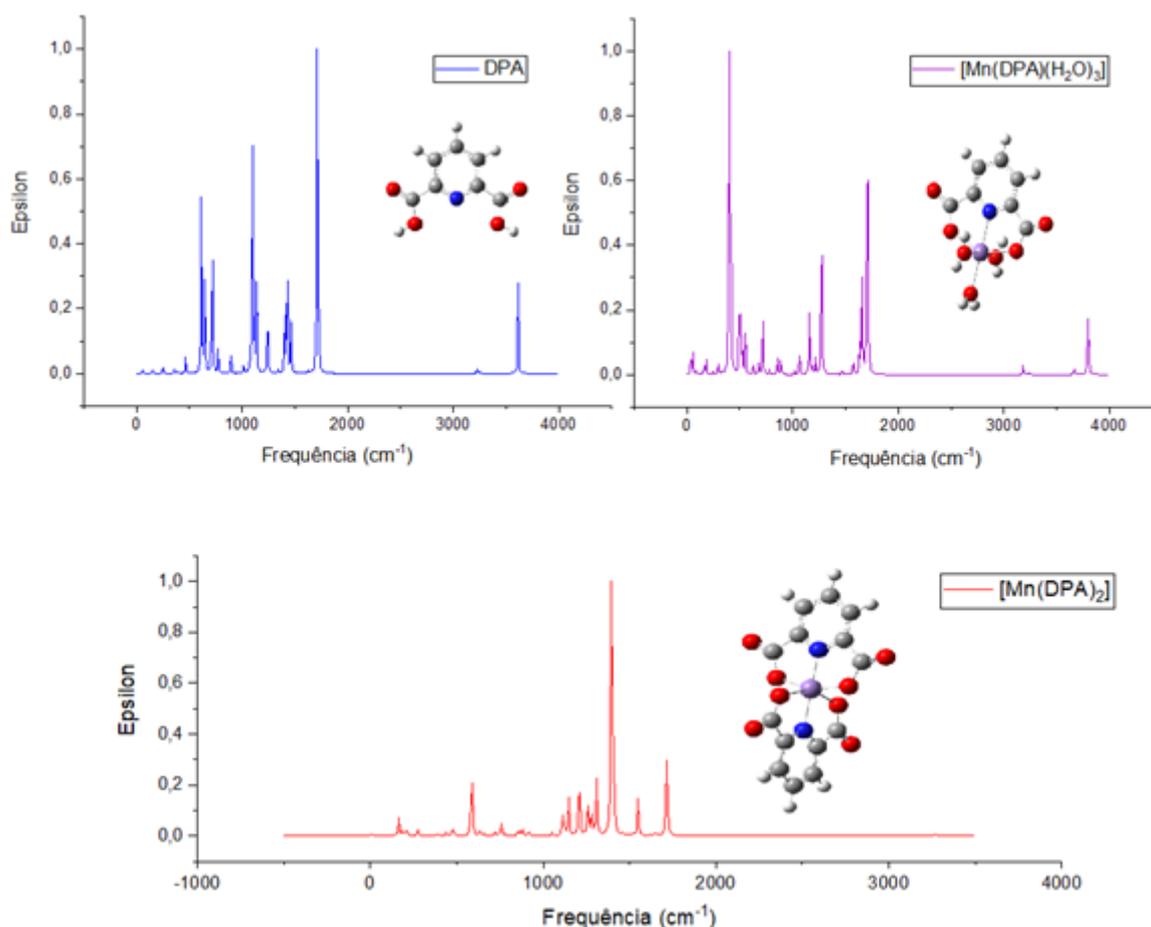
Fonte: Próprio Autor.

A partir destes comprimentos de ligação, pôde-se constatar que o complexo otimizado adota geometria octaédrica levemente distorcida.

4.3 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS

Além disso, ao simular o espectro de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), Figura 13, pode-se observar picos entre 1705 e 1720 cm^{-1} característicos da carbonila (C=O) presente na função carboxilato do ligante. O quelato Fe-DPA apresentou este pico em 1701 cm^{-1} (LA PORTA et al., 2014) e Tamer, em estudo análogo, encontrou este pico em 1670 cm^{-1} , porém seu ligante é bidentado, justificando a diferença entre os picos (TAMER, 2017). Ainda, ressalta-se a banda entre 3600 e 3800 cm^{-1} , característica da hidroxila proveniente do ácido carboxílico e da água complexada, respectivamente, observada apenas para as primeiras espécies, provando a formação do complexo que necessita da desidrogenação do ligante para garantir a coordenação do oxigênio.

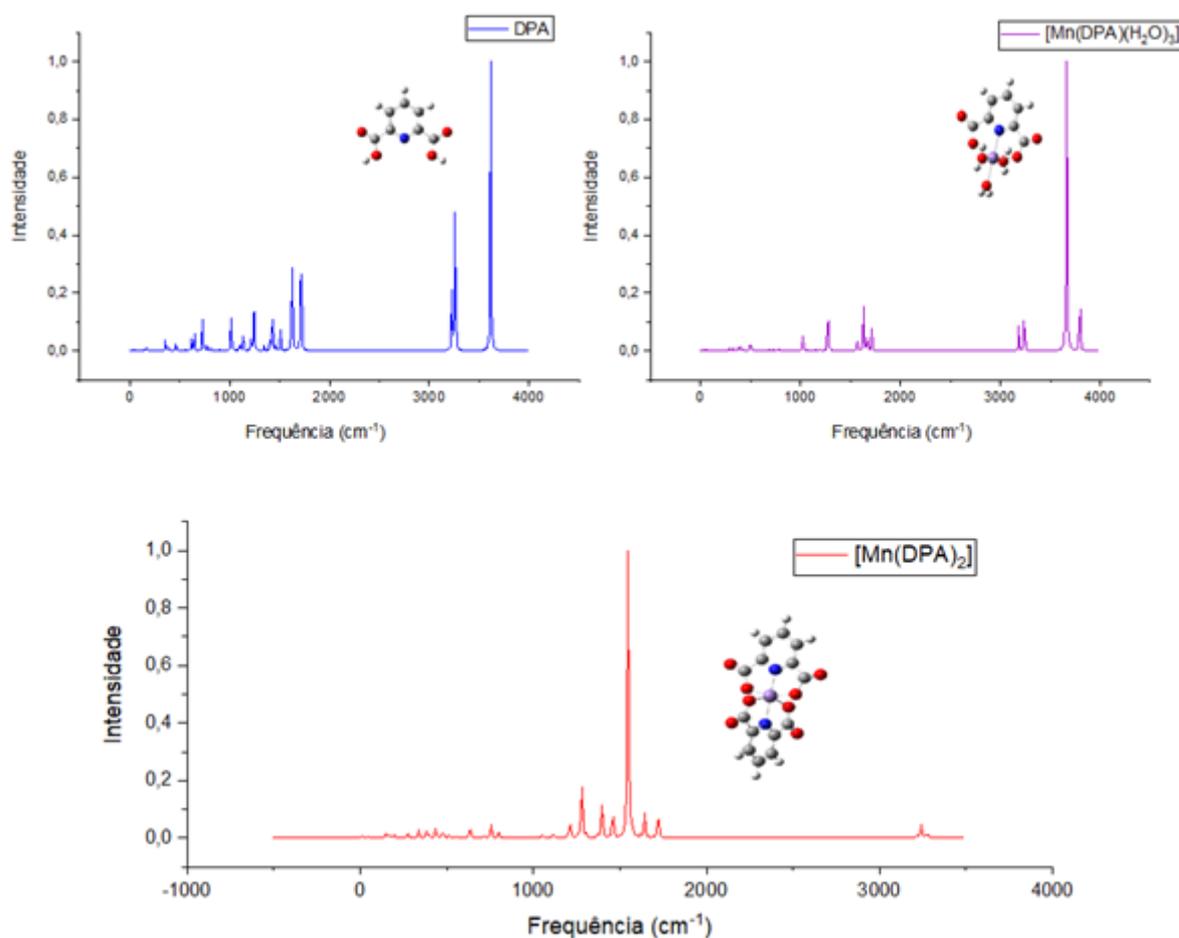
Figura 13. Espectro Infravermelho da Transformada de Fourier (FT-IR).



Fonte: Próprio Autor.

Os estiramentos simétricos e assimétricos da ligação Mn-N, podem ser observados na faixa de 710 a 730 cm^{-1} , nos espectros de infravermelho (Figura 13) e Raman (Figura 14), porém com baixa intensidade quando comparados aos outros picos. Acredita-se que os estiramentos da ligação Mn-O estejam localizados na faixa de 750 a 805 cm^{-1} .

Figura 14. Espectro RAMAN



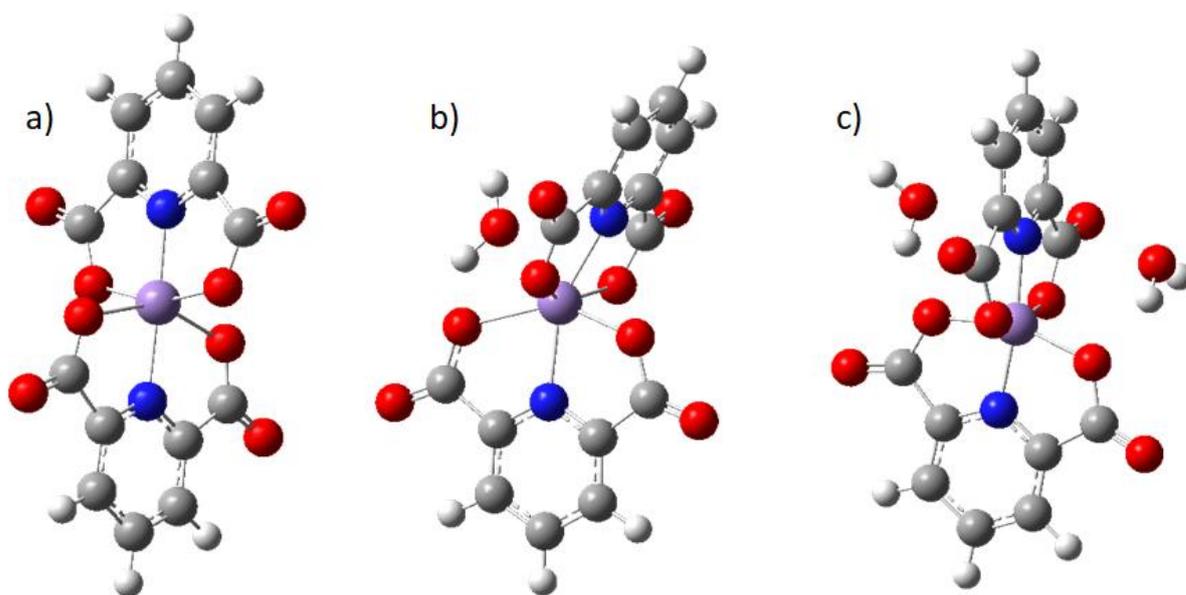
Fonte: Próprio Autor.

4.4 EFEITO DA HIDRATAÇÃO

Para o cálculo das estruturas hidratadas, foi adicionada a quantidade de moléculas de água equivalente ao grau de hidratação desejado. Neste sentido, foram investigadas estruturas mono-hidratadas e di-hidratadas. Para isso, as anteriores foram comparadas com o composto de coordenação anidro. A partir do resultado dos cálculos de otimização obtém-se as estruturas representadas na Figura 15. Assim, pode-se concluir que a adição de água distorce o ângulo das ligações, e esta distorção depende do grau de hidratação do complexo estudado.

Figura 15. Estruturas hidratadas do complexo de Manganês após otimização.

a) $[\text{Mn}(\text{DPA})_2]$ anidro b) $[\text{Mn}(\text{DPA})_2] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ c) $[\text{Mn}(\text{DPA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Fonte: Próprio autor.

A estrutura di-hidratada representada é uma dentre as possibilidades, onde a molécula de água foi adicionada de forma proposital, para que a simetria do sistema equilibra-se o efeito da distorção causado pela água.

A estrutura do complexo anidro apresentou maior simetria quando comparada à estrutura mono-hidratada e di-hidratada. Este fenômeno pode ser observado devido à repulsão entre os oxigênios da carbonila e da água de hidratação, formando distorções nos ângulos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Ângulos de ligação do complexo Mn-DPA anidro, mono-hidratado e di-hidratado.

| | Anidro | Mono-hidratado | Di-hidratado |
|---|---------------|-----------------------|---------------------|
| N₍₁₎...Mn...N₍₂₎ | 177,96° | 156,27° | 171,45° |
| O₍₁₎...Mn...O₍₁₎ | 159,21° | 144,02° | 160,18° |
| O₍₂₎...Mn...O₍₂₎ | 149,46° | 147,58° | 158,66° |

¹ Átomos provenientes da primeira molécula ligante coordenada

² Átomos provenientes da segunda molécula ligante coordenada

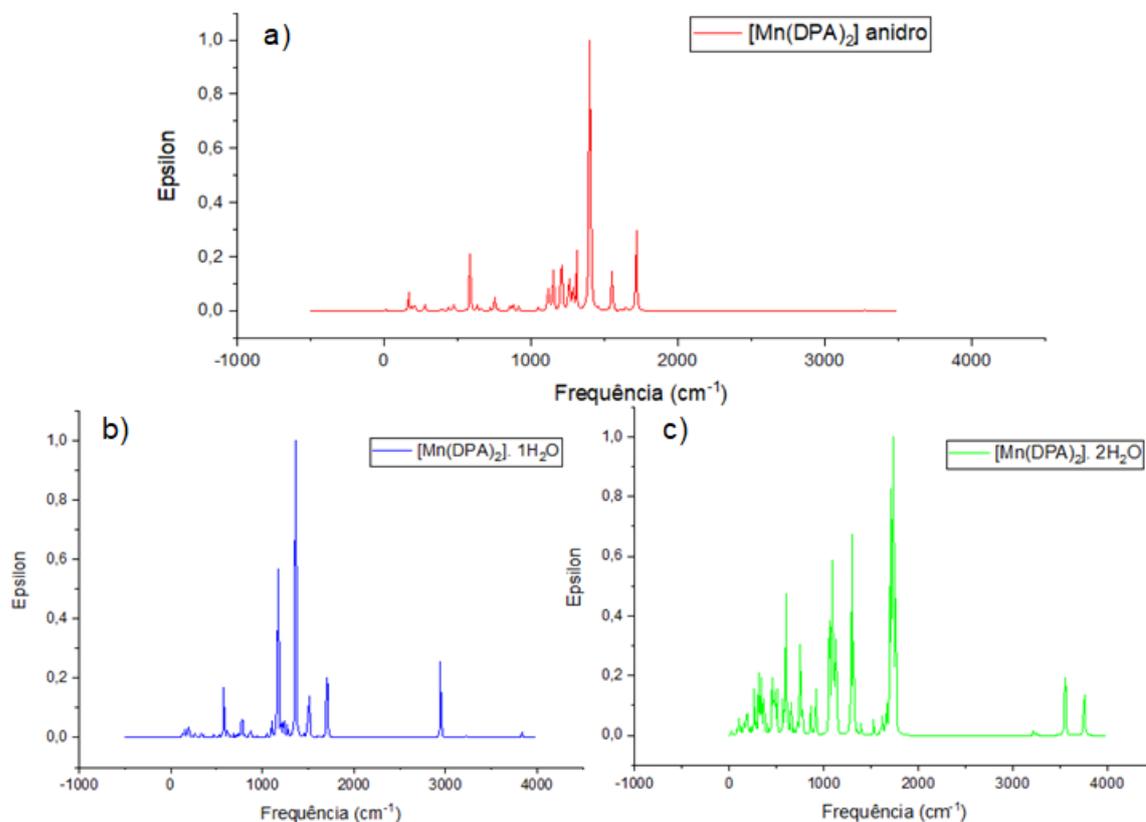
Fonte: Próprio Autor.

Os dados da Tabela 2 indicam maior distorção no composto de coordenação mono-hidratado, considerando que a maior alteração dos ângulos quando comparado com o anidro. Ainda, pode-se observar grande semelhança entre a estrutura anidro e di-hidratada, sendo, esta última, mais semelhante à configuração octaédrica, com ângulos próximos a 180°, ao comparar eixos opostos.

Além disso, os cálculos de frequência, para as estruturas hidratadas, resultam na simulação do espectro de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), ilustrado na Figura 16.

No espectro de FT-IR (Figura 16), pode-se observar bandas que caracterizam a presença da água de hidratação entre a faixa de 3000 a 4000 cm⁻¹. Além disso, constata-se o aumento da intensidade dos picos presentes na região de impressão digital diretamente relacionado com o grau de hidratação das esferas de coordenação. Este comportamento evidencia a influência das moléculas de água de hidratação na intensificação dos picos.

Figura 16. Infravermelho do complexo de Manganês. a) $[\text{Mn}(\text{DPA})_2]$ anidro
b) $[\text{Mn}(\text{DPA})_2] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ c) $[\text{Mn}(\text{DPA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



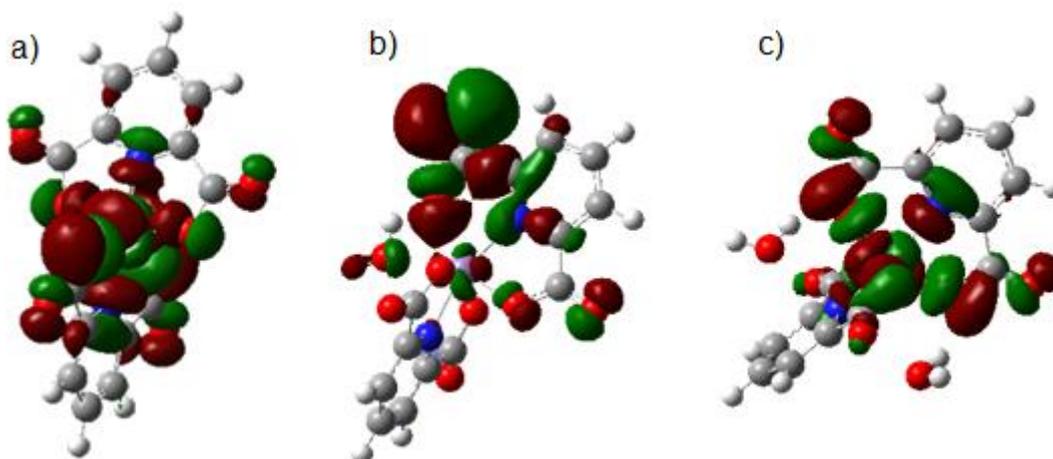
Fonte: Próprio autor.

Os cálculos de energia, executados a nível TD-DFT associados aos mesmos parâmetros computacionais, funcional híbrido B3LYP e base 6-31G, podem gerar uma representação dos orbitais moleculares, que são estudados a partir da Teoria do Orbital Molecular.

Nesta teoria, há duas classificações para os níveis de energia: HOMO e LUMO. HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*, diz respeito ao orbital ocupado de energia mais elevada, enquanto LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, refere-se ao orbital desocupado de menor energia (WELLER et al., 2017). O HOMO é aos semicondutores orgânicos e pontos quânticos, o que a banda de valência é aos semicondutores inorgânicos. A mesma analogia existe entre o LUMO e a banda de condução. A diferença de energia entre o HOMO e LUMO é considerada como a energia da banda proibida.

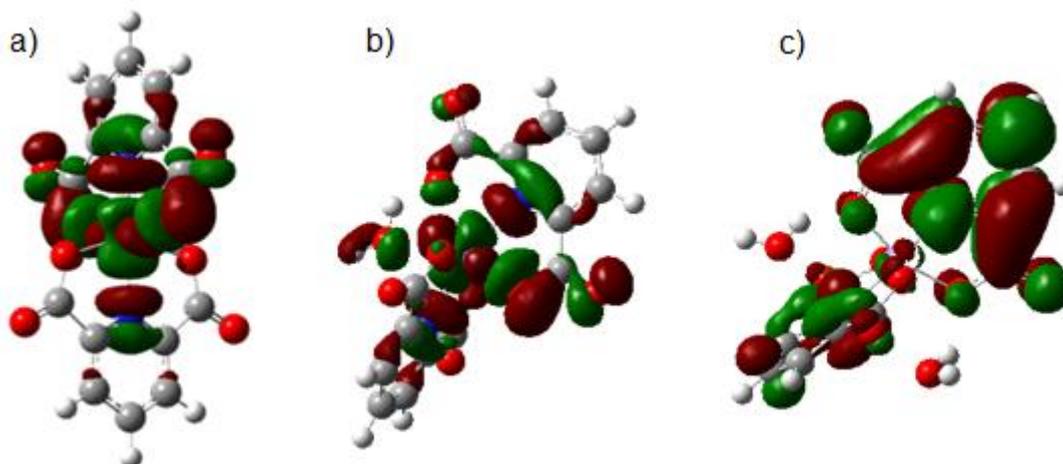
As simulações dos orbitais moleculares HOMO (Figura 17) e LUMO (Figura 18) evidenciam algumas mudanças a nível molecular nos complexos devido ao grau de hidratação dos mesmos.

Figura 17. Orbital Molecular HOMO do complexo Mn-DPA: a) Anidro b) Mono-hidratado c) Di-hidratado.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 18. Orbital Molecular LUMO do complexo Mn-DPA: a) Anidro b) Mono-hidratado c) Di-hidratado.



Fonte: Próprio Autor.

Estas simulações, executadas a partir de cálculos de energia a nível TD-DFT, resultam na obtenção da energia dos orbitais HOMO e LUMO, tornando possível calcular a energia da banda proibida (*band-gap*), representado na Equação 8.

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = 3,9595 \text{ eV} \quad (8)$$

A partir desse cálculo, encontra-se o comprimento de onda equivalente a energia de *band-gap* do Complexo Mn-DPA como sendo aproximadamente 317,35 nm. Este comprimento de onda não pode ser observado na região do espectro eletromagnético, pois este contempla a faixa de 400 a 750 nm (WELLER et al., 2017)

Além disso, é possível calcular as propriedades de dureza (η) e moleza (S) do composto de coordenação estudado (ARROIO; HONÓRIO; SILVA, 2010), por meio das seguintes equações:

$$\eta = \frac{1}{2}(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) \quad (10)$$

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (11)$$

Ainda, os valores das energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, possibilitam estimar a Eletronegatividade de Muliken (χ) e a Eletrofilicidade (ω) do composto em questão, através das respectivas equações:

$$\chi = \frac{E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}}{2} \quad (12)$$

$$\omega = \frac{(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})^2}{2} \quad (13)$$

As grandezas calculadas mediante às equações 10, 11, 12 e 13, estão representadas na Tabela 3.

Tabela 3. Valores estimados das propriedades eletrônicas do complexo anidro, mono-hidratado e di-hidratado (eV).

| Grandeza (eV) | [Mn(DPA)₂] anidro | [Mn(DPA)₂] · 1H₂O | [Mn(DPA)₂] · 2H₂O |
|-------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| E _{gap} | 3,9595 | 2,7239 | 2,2634 |
| Dureza | 1,9798 | 1,3619 | 1,1317 |
| Moleza | 374,0142 | 543,6877 | 654,2763 |
| Eletronegatividade de Muliken | -5,1953 | -5,5783 | -3.8284 |
| Eletrofilicidade | 1,9838 | 2,2871 | 1,0773 |

Fonte: Próprio Autor.

Ao observar os dados ilustrados na Tabela 3, pode-se notar que os valores da E_{gap} e dureza são inversamente proporcionais ao grau de hidratação, ou seja, ao aumentar o grau de hidratação dos complexos ocorre decréscimo no valor das propriedades. Essas informações são valiosas considerando uma síntese que possa direcionar o produto posteriormente, dependendo da demanda de sua aplicação. Ainda, verifica-se que a moleza é diretamente proporcional à hidratação, ao contrário da dureza, já que são grandezas opostas.

Além disso, pode-se investigar a influência da hidratação na polaridade do composto de coordenação, através dos valores de Momento de Dipolo (μ) presentes na Tabela 4.

Tabela 4. Momento de dipolo e grupo de simetria dos compostos de coordenação com diferentes graus de hidratação.

| | Anidro | Mono-hidratado | Di-hidratado |
|----------------------------------|----------------|-----------------------|---------------------|
| Momento de Dipolo (Debye) | 1,2770 | 4,4909 | 2,8665 |
| Grupo de simetria | C _s | C ₁ | C ₁ |

Fonte: Próprio Autor.

Os dados da Tabela 4 apontam o complexo mono-hidratado como mais polarizado, devido ao maior valor de momento de dipolo. Isto pode ser associado à maior deformação que esta estrutura sofre, aspecto discutido anteriormente, que

pode interferir nos vetores de eletronegatividade do composto, aumentando sua polaridade. Como confirmação deste fenômeno, pode-se observar que o aumento do grau de hidratação para di-hidratado apresenta menor momento de dipolo, devido a menor deformação da geometria deste composto em relação ao mono-hidratado.

5 CONCLUSÃO

Os cálculos computacionais de baixo custo, propostos neste trabalho, apresentaram grande efetividade em relação ao estudo das propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas e ópticas do composto de coordenação bis(piridino-2,6-dicarboxilato-*k*-N,*k*²-O)manganês(IV), [Mn(DPA)₂].

Dentre as propriedades do complexo Mn-DPA, foi possível averiguar a conformação e geometria espacial. Nesta análise estrutural, concluiu-se que o composto de coordenação estudado possui geometria octaédrica levemente distorcida, devido ao número de coordenação igual a seis. Este número de coordenação diz respeito à formação de ligações coordenadas entre o centro metálico e os ligantes tridentados, na proporção metal:ligante, 1:2.

Além disso, pode-se analisar os parâmetros termodinâmicos como: Energia Livre de Gibbs, Entropia e Estabilidade. Estes são essenciais para o planejamento de uma síntese, o que mostra a contribuição da Química Computacional com a síntese de produtos altamente direcionados.

Ainda, obtém-se, via cálculo computacional, propriedades vibracionais, eletrônicas e ópticas. Estas permitem um estudo dos espectros de FTIR e Raman, orbitais moleculares e energia de banda proibida (*band-gap*), respectivamente. Novamente, características que proporcionam direcionamento à otimização da síntese do complexo Mn-DPA.

Por fim, verificou-se a influência ocasionada devido à alteração do grau de hidratação dos complexos. Para isso, foram analisados parâmetros eletrônicos e estruturais, obtidos através de estudo a nível molecular.

Portanto, o presente trabalho, demonstrou eficácia no estudo de propriedades por meio de cálculos computacionais de baixo custo, economizando tempo e recurso, que seriam necessários em uma série de sínteses para se obter o produto de interesse. Desse modo, em posse destes resultados, ficam perspectivas para estudos futuros que envolvam síntese do complexo Mn-DPA, afinal, o mesmo apresenta propriedades interessantes para diversas aplicações.

REFERÊNCIAS

ARROIO, Agnaldo; HONÓRIO, Káthia M.; SILVA, Albérico B. F. da. Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 694–699, 2010.

ARSENOV, Mikhail A.; KHARITONOV, Vladimir B.; SOVDAGAROVA, Elizaveta R.; SMOL'YAKOV, Alexander F.; LOGINOV, Dmitry A. (Indenyl)rhodacarboranes. Electronic versus steric effects on the conformation of cyclic ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 865, p. 45–50, 2018.

BAKIR, Esam. Photophysical properties of clozapine and determination of its concentration by using Eu(III)-dipicolinic acid complex as photo probe. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 75 n. 1, p. 490–492, 2010.

D'ALÉO, Anthony; PICOT, Alexandre; BALDECK, Patrice L.; ANDRAUD, Chantal; MAURY, Olivier. Design of dipicolinic acid ligands for the two-photon sensitized luminescence of europium complexes with optimized cross-sections. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 22, p. 10269–10279, 2008.

DALL'OGGIO, Camila; HOEHNE, Lucélia. Compostos de coordenação e a química inorgânica. **Revista Destaques Acadêmicos**, v. 5, n. 4, p. 79–83, 2013. Disponível em: <<http://www.univates.br/revistas/index.php/destaques/article/download/326/321>>. Acesso em: 22 nov. 2018.

FARIAS, Robson F. de. **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades**. Campinas: Editora Átomo, 2 ed., 2009.

FRISCH, M.J. et al. **Gaussian 09**, Revision A.1, Gaussian Inc, Wallingford, CT, 2009.

GAUSSIAN. **TD**. 2017. Disponível em: <<http://gaussian.com/td/>>. Acesso em: 21 nov. 2018.

GEORGE, Michael R.; GOLDEN, Christopher A.; GROSSEL, Martin C.; CURRY, Richard J. Modified dipicolinic acid ligands for sensitization of europium(III) luminescence. **Inorganic Chemistry**, v. 45 n. 4, p. 1739–1744, 2006.

GUZMÁN-VARGAS, Ariel; VAZQUEZ-SAMPERIO, Juvencio; OLIVER-TOLENTINO, Miguel A.; RAMOS-SÁNCHEZ, Guadalupe; FLORES-MORENO, Jorge L.; REGUERA, Edilso. Influence on the Electrocatalytic Water Oxidation of M^{2+}/M^{3+} Cation Arrangement in NiFe LDH: Experimental and Theoretical DFT Evidences. **Electrocatalysis**, v. 8, n. 4, p. 383–391, 2017.

HAUNSCHILD, Robin; BARTH, Andreas; MARX, Werner. Evolution of DFT studies in view of a scientometric perspective. **Journal of Cheminformatics**, v. 8, n. 1, p. 1–12, 2016.

HAUSER, Frank M.; KNUPP, Gerd; OFFICER, Simona. Improvement in fingerprint detection using Tb(III)-dipicolinic acid complex daped naobeads and time resolved imaging. **Forensic Science International**, v. 253, p. 55–63, 2015.

HINTZE, Paul E.; NICHOLSON, Wayne L. Single-spore elemental analyses indicate that dipicolinic acid-deficient *Bacillus subtilis* spores fail to accumulate calcium. **Archives of Microbiology**, v. 192, n. 6, p. 493–497, 2010.

HOUSECROFT, Catherine E.; SHARPE, Alan G. **Química Inorgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 4 ed., v. 2, 2013.

IBARRA-RODRÍGUEZ, Marisol; MUÑOZ-FLORES, Blanca M.; LARA-CERÓN, Jesús; SANTILLÁN, Rosa; OCHOA, María E.; SÁNCHEZ, Mario; PÉREZ, Víctor M. Jiménez. Synthesis, Characterization, X-Ray Structure, and Conformation DFT Calculation of a Carbohydrazide Derivative. **Journal of Chemical Crystallography**, 2018.

ILTON, Eugene S. et. al. XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides. **Applied Surface Science**, v. 366, p. 475–485, 2016.

LA PORTA, Felipe A. et. al. Fe-DPA as Catalyst for Oxidation of Organic Contaminants: Evidence of Homogeneous Fenton Process. **ZAAC**, v. 641, p. 780-785, 2015.

LA PORTA, Felipe A. et. al. Structural, electronic and optical properties of Fe(III) complex with pyridine-2,6-dicarboxylic acid: A combined experimental and theoretical study. **Inorganica Chimica Acta**, v. 416, p. 200-206, 2014.

LA PORTA, Felipe A. et. al. **Um estudo teórico e experimental de nanoestruturas de ZnS**: Propriedades físicas e químicas. 130 f. Tese (doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

MARDIROSSIAN, Narbe; HEAD-GORDON, Martin. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: An overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**, v. 115, n. 19, p. 2315–2372, 2017.

MASON, Sara E.; CORUM, Katie W.; RAMADUGU, Sai K. Fundamental insights about environmental interface reactivity from DFT calculations of geochemical model systems. **Surface Science**, v. 631, p. 48–56, 2015.

NELSON, David L.; COX, Michael M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. Porto Alegre: Artmed, 6 ed., 2014.

PINTER, Balazs; CHANKISJIJEV, Artiom; GEERLINGS, Paul; HARVEY, Jeremy N.; DE PROFT, Frank. Conceptual Insights into DFT Spin-State Energetics of Octahedral Transition-Metal Complexes through a Density Difference Analysis. **Chemistry: A European Journal**, v. 24, n. 20, p. 5281–5292, 2018.

RADOŃ, Mariusz. Revisiting the role of exact exchange in DFT spin-state energetics of transition metal complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 28, p. 14479–14488, 2014.

RAMOS, Paulize H. **Complexos Metálicos (Ferro, Níquel e Cobalto) em sistemas de oxidação tipo Fenton: Reações e Mecanismos**. 115 f. Tese de Doutorado - UFLA, 2011.

RASSOLOV, Vitaly. A. et. al. 6-31G* basis set for atoms K through Zn. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, p. 1223-1230, 1998.

SRIVASTAVA, Ruchi; AL-OMARY, Fatmah A. M.; EL-EMAM, Ali A.; PATHAK, Shilendra K.; KARABACAK, M.; NARAYAN, Vijay; CHAND, Satish; PRASAD, Onkar; SINHA, Leena . A combined experimental and theoretical DFT (B3LYP, CAM-B3LYP and M06-2X) study on electronic structure, hydrogen bonding, solvent effects and spectral features of methyl 1H-indol-5-carboxylate. **Journal of Molecular Structure**, v. 1137, n. 2, p. 725–741, 2017.

TAMER, Ömer. A unique manganese (II) complex of 4-methoxy-pyridine-2-carboxylate : Synthesis, crystal structure, FT-IR and UV-Vis spectra and DFT calculations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1144, p. 370–378, 2017.

TOMA, H. E. Alfred Werner e Heinrich Rheinboldt: genealogia e legado científico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 574–581, 2014.

VALE. **Manganês e ferroligas**. 2017. Disponível em:
<<http://www.vale.com/brasil/PT/business/mining/manganese/Paginas/default.aspx>>.
Acesso em: 24 jun. 2018.

VITHANARACHCHI, Sashiprabha M.; KOVACS, Daniel; BORBAS, K. Eszter.
Synthesis and photophysical characterization of luminescent lanthanide complexes of
nucleotide-functionalized cyclen- and dipicolinate-based ligands. **Inorganica
Chimica Acta**, v. 460, p. 148–158, 2016.

WELLER, Mark; OVERTON, Tina; ROURKE, Jonathan; ARMSTRONG, Fraser.
Química inorgânica. 6 ed. Porto Alegre : Bookman, 2017.