

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
Programa de Pós-Graduação em Química

PATRICK RODRIGUES BATISTA

**Efeito do solvente em cálculos de tensor blindagem e constante de acoplamento de complexos dinucleares de platina(III) via dinâmica molecular *ab initio***

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 6018  
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

SÃO PAULO  
Data do Depósito na SPG:  
10 de março de 2022

PATRICK RODRIGUES BATISTA

**Efeito do solvente em cálculos de tensor blindagem e constante de acoplamento de complexos dinucleares de platina(III) via dinâmica molecular *ab initio***

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Lucas Colucci Ducati

SÃO PAULO  
10 de março de 2022



Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:  
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

B333e Batista, Patrick Rodrigues  
Efeito do solvente em cálculos de tensor blindagem e constante de acoplamento de complexos dinucleares de platina(III) via dinâmica molecular ab initio / Patrick Rodrigues Batista. - São Paulo, 2022.  
141 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.  
Orientador: Ducati, Lucas Colucci

1. Dinâmica molecular. 2. Constante de acoplamento. 3. Tensor blindagem. 4. Ressonância magnética nuclear. 5. DFT. I. T. II. Ducati, Lucas Colucci, orientador.



Universidade de São Paulo  
**Instituto de Química**

"Efeito do solvente em cálculos de tensor blindagem e constante de acoplamento de complexos dinucleares de platina(III) via dinâmica molecular *ab initio*"

## **PATRICK RODRIGUES BATISTA**

**Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - no Programa de Química.**

---

**Prof. Dr. Lucas Colucci Ducati**  
(Orientador e Presidente)

**APROVADO(A) POR:**

---

**Prof. Dr. Antonio Carlos Borin**  
IQ - USP

---

**Profa. Dra. Kaline Rabelo Coutinho**  
IF - USP

---

**Prof. Dr. Cláudio Francisco Tormena**  
IQ - UNICAMP

**SÃO PAULO**  
14 de fevereiro de 2022

*Ao meu pai Jalmir, com amor e gratidão por sempre me incentivar aos estudos e apoiar as minhas escolhas.*

*À minha esposa Mariana, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, respeito, carinho, presença, incansável apoio e por ser fundamental em todos os aspectos da minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas e/ou instituições às quais presto minha homenagem. Certamente esses parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre estas palavras, mas elas podem estar certas que fazem parte do meu pensamento e de minha gratidão.

Agradeço inicialmente a Deus por me amparar e me guiar em todas as minhas decisões.

Ao meu pai, Jalmir, pelo amor, incentivo, esforço e dedicação como pai e pelo total apoio em todos os momentos da minha vida. Obrigado também por compreender minha ausência na maior parte do tempo e por ter me mostrado o caminho do conhecimento. Espero te orgulhar sempre. Amo você!

Em especial à Mariana, que é o amor da minha vida e minha melhor amiga, por todo o seu amor, carinho, companheirismo, paciência e apoio contínuo. Sem dúvidas eu não teria chegado até aqui sem você! Obrigado por compartilhar sua vida e seus sonhos comigo e por ser essa pessoa incomparável. Amo muito você!

À Marisa pelo total apoio e incentivo em todos os anos dessa longa jornada. Obrigado por acreditar no meu potencial e sucesso, por sempre ter uma palavra reconfortante nos momentos de dificuldades e pelos valiosos conselhos que muitas vezes fizeram a diferença. Você é muito especial e estará eternamente em meu coração.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira por ter me dado as primeiras oportunidades na área científica, pela minha formação como mestre em Química e pela amizade. Tudo isso contribuiu para que eu chegasse até aqui com muito mais sabedoria de vida e conhecimento científico.

Ao meu orientador Prof. Dr. Lucas Colucci Ducati pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, pelas discussões científicas, paciência, amizade e confiança. Obrigado por contribuir grandiosamente para a minha formação e pelos ensinamentos para toda a sequência da minha carreira. Agradeço também por todas as oportunidades que me proporcionou durante todo esse período.

Ao Prof. Dr. Jochen Autschbach pela colaboração científica e por ter permitido o uso dos recursos computacionais do seu grupo de pesquisa na State University of New York at Buffalo e por ter contribuído significativamente para minha formação.

Ao Prof. Dr. Thiago C. Correra, a Dra. Tatiana C. Penna e ao Dr. André F. Rodrigues-Oliveira pelas colaborações e discussões científicas.

A todos os Professores e pesquisadores com quem tive a oportunidade de conversar e colaborar cientificamente.

A todos os Professores do Instituto de Química que participaram direta ou indiretamente da minha formação.

A todos os Professores com quem tive a oportunidade de aprender em toda a minha trajetória até aqui. Cada ensinamento de vocês foi um degrau para a escada do meu conhecimento

e da minha carreira.

As amigos e colegas do laboratório de pesquisa com quem tive o prazer de conviver: Marcelo, Luiz, Ramon, Eduardo, Flávio e Leonardo, agradeço pelas conversas, discussões científicas, ensinamentos e pelo companheirismo dentro do ambiente de trabalho. Agradeço também, em especial, ao Marcelo e Luiz pela ótima receptividade ao chegar no grupo e por me ajudarem no início do doutorado. Aos alunos de IC, Ramon e Eduardo, espero ter contribuído de alguma forma na formação de vocês.

Ao Gustavo J. Costa pelas conversas, discussões científicas, risadas, parceria e amizade de muitos anos.

A todos os amigos e colegas da teórica do Instituto de Química, com os quais tive o prazer de conviver: Ricardo, Gabriel, Henrique, Adalberto, Danilo, Leonardo M., Eduardo D., Roney, Ivanna, Wesley. Muito obrigado pelas discussões científicas, conversas e risadas.

À Universidade de São Paulo e ao Instituto de Química pela estrutura e materiais fornecidos para o desenvolvimento deste trabalho.

Àqueles que contribuem para a manutenção do Instituto de Química e da Universidade, desde a limpeza até a administração.

Ao CCR (*Center for Computational Research*) da State University of New York at Buffalo por fornecer os recursos computacionais necessários.

Ao Laboratório Nacional para Computação Científica (LNCC/MCTI, Brasil) por fornecer os recursos computacionais do supercomputador SDumont (projetos “nmrmd” e “aimdsolv”), que foram fundamentais para a obtenção dos resultados deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa e apoio financeiro (processo #2018/07308-4) para a realização deste trabalho e participação em eventos científicos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa e apoio financeiro (processo #1734227) para a realização deste trabalho durante os primeiros 10 meses.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento à pesquisa na Universidade de São Paulo e ao laboratório de pesquisa em que esse trabalho foi realizado.

Àqueles que lutam pelo acesso à educação pública de qualidade, mais justa, inclusiva e igualitária, pela valorização da ciência brasileira.

*If we were to name the most powerful assumption of all, which leads one on and on in an attempt to understand life, it is that all things are made of atoms, and that everything that living things do can be understood in terms of the jiggings and wiggings of atoms.*

(Richard P. Feynman)

## Resumo

Batista, P. R. **Efeito do solvente em cálculos de tensor blindagem e constante de acoplamento de complexos dinucleares de platina(III) via dinâmica molecular *ab initio***. 2021. 141 páginas. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta tese versa sobre a análise do efeito dinâmico do solvente água na constante de acoplamento indireta spin-spin  $^1J_{PtPt}$  e sobre o tensor blindagem ( $\sigma_{Pt}$ )/deslocamento químico ( $\delta^{195}Pt$ ) em complexos dinucleares de platina(III)  $[L-Pt_2(NH_3)_4(Am)_2-L]^{4+}$  com diferentes ligantes em ponte amidato ( $Am = \alpha$ -piridonato;  $\alpha$ -pirrolidonato; pivalamidato) e ligantes axiais ( $L = H_2O, Cl^-$  e  $Br^-$ ). Os principais objetivos foram atingidos através de análise conformacional dinâmica e amostragem de configurações utilizando simulações realísticas de dinâmica molecular *ab initio* de Car-Parrinello (CPMD) combinadas com cálculos relativísticos de  $^1J_{PtPt}$  e  $\delta^{195}Pt$  da teoria do funcional de densidade (DFT). Isso permitiu descrever as interações soluto-solvente e quantificar as contribuições diretas e indiretas, bem como efeitos de polarização do solvente nas propriedades magnéticas através da análise de orbitais moleculares naturais localizados (NLMO). Os resultados obtidos mostraram que os parâmetros teóricos calculados com geometrias estáticas em nível DFT, com inclusão do efeito implícito do solvente e correção relativística, foram superestimados em relação aos valores experimentais em mais de 100% para os complexos diaqua -  $L = 2H_2O$ . Já para os complexos aquahalo ( $L = H_2O; X^-$ ) e dihalo ( $L = 2X^-$ ), os valores obtidos neste mesmo nível de teoria apresentaram uma boa precisão. O efeito indireto do solvente (via mudanças estruturais) teve um efeito dramático no  $^1J_{PtPt}$  e os complexos exibiram uma forte influência do efeito *trans* em solução, onde a ligação Pt-Pt se alonga com o aumento da força doadora  $\sigma$  do ligante axial. Os resultados utilizando as configurações da CPMD para calcular as propriedades magnéticas foram bastante precisos, principalmente para os derivados diaqua, os quais apresentaram a maior sensibilidade ao efeito do solvente. Foi observado que 10 moléculas explícitas do solvente, juntamente com o modelo de solvatação implícita *conductor-like screening model* (COSMO) são fundamentais para a descrição dos complexos em solução e para o  $^1J_{PtPt}$ . Os  $\delta^{195}Pt$  também apresentaram uma boa melhora quando calculados com a abordagem utilizando a CPMD, mas em alguns casos os valores teóricos com geometrias estáticas com COSMO também apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais. A decomposição do acoplamento  $^1J_{PtPt}$  em termos de NLMO mostrou que além do efeito sobre as geometrias, o solvente também provoca rearranjos da estrutura eletrônica fazendo com que os orbitais tornem-se mais localizados. O mecanismo de transmissão de acoplamento via contato de Fermi foi afetado por mudanças no caráter *s* dos orbitais naturais atômicos dos átomos de Pt. Além disso, foi observado que a polarização da ligação Pt-Pt provocada pelo solvente leva a mudanças no estado de oxidação da Pt.

**Palavras-chave:** (RMN, Dinâmica molecular, DFT, Constante de acoplamento, Deslocamento químico)

## Abstract

Batista, P. R. **Solvent effect on the shielding tensor and coupling constant calculations of platinum(III) dinuclear complexes investigated by *ab initio* molecular dynamics.** 2021. 141 pages. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry - Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo.

The present thesis addresses the analysis of the dynamic effect of the water solvent on the indirect spin-spin coupling constant  $^1J_{\text{PtPt}}$  and on the shielding tensor ( $\sigma^{195\text{Pt}}$ )/chemical shift ( $\delta^{195\text{Pt}}$ ) of a series of platinum(III) dinuclear complexes  $[\text{L}-\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\text{Am})_2-\text{L}]^{4+}$  with different amidate bridging ligands (Am =  $\alpha$ -pyridonate;  $\alpha$ -pyrrolidonate; pivalamidate) and axial ligands (L =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ ). The conformational dynamic and configuration sampling were carried out using realistic simulations combining Car-Parrinello *ab initio* molecular dynamics (CPMD) and relativistic calculations of  $^1J_{\text{PtPt}}$  and  $\delta^{195\text{Pt}}$  in the density functional theory (DFT) framework. The  $J$ -coupling was decomposed into natural localized molecular orbitals (NLMO). These analyses allowed to describe the solute-solvent interactions and to quantify the direct, indirect, and polarization effects of the solvent on magnetic properties. The findings showed that the theoretical parameters computed with static geometries at DFT level, including the implicit solvent effect and relativistic correction, are overestimated regarding the experimental values up to 100% for the diaqua (L =  $2\text{H}_2\text{O}$ ) complexes. For aquahalo (L =  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{X}^-$ ) and dihalo (L =  $2\text{X}^-$ ) complexes, the values obtained at this same level of theory presented a good precision. The indirect solvent effect (*via* structural changes) had a dramatic effect on the  $^1J_{\text{PtPt}}$  and the complexes exhibit a strong trans influence in solution, where the Pt–Pt bond lengthens with increasing axial ligand  $\sigma$ -donor strength. The results using the CPMD configurations to calculate the magnetic properties were quite accurate, especially for diaqua derivatives which showed the highest sensitivity to the solvent effect. It was found that 10 explicit solvent molecules along with the implicit conductor-like screening model (COSMO) method are important for a good description of the complexes in solution and to calculate the  $^1J_{\text{PtPt}}$ . The  $\delta^{195\text{Pt}}$  also show a good improvement when calculated at the CPMD framework, but in some cases the theoretical results with static geometries including COSMO also showed satisfactory agreement with experiment. The NLMO decomposition of the  $^1J_{\text{PtPt}}$  showed that the solvent also induced rearrangements of the electronic structure, yielding orbitals more localized. The  $J$ -coupling mechanism transmission from Fermi contact is affected by changes in the  $s$  character of the Pt natural atomic orbitals. Furthermore, it was observed that the Pt–Pt bond polarization caused by the solvent leads to changes in the oxidation state of Pt.

**Keywords:** (NMR, Ab initio molecular dynamics, DFT, Coupling constant, Chemical shift)



## Lista de Figuras

Figura 1 – Processo de ressonância magnética nuclear. A absorção de energia ocorre quando as frequências aplicada, $\omega$ , e de precessão do vetor magnetização, $\nu$ , são iguais, quebrando a degenerescência em dois estados de spin ( $I = 1/2$ ) através do efeito <i>Zeeman</i> nuclear. . . . .	26
Figura 2 – Mecanismos de contato de Fermi (FC) e spin dipolar (SD) para o acoplamento indireto de spin. . . . .	30
Figura 3 – Ilustração da condição periódica de contorno utilizada em uma simulação de dinâmica molecular. . . . .	41
Figura 4 – Energia cinética fictícia dos elétrons (linha preta) e energia cinética dos íons (linha vermelha) em função do tempo em uma simulação de CPMD. . . . .	42
Figura 5 – Estrutura dimérica do primeiro complexo dinuclear de Pt <sup>III</sup> ([Pt <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ON) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ) sintetizado e caracterizado por raio X de monocristal por Barton e colaboradores em 1977. <sup>95</sup> Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Pt = prata. . . . .	45
Figura 6 – Complexos <i>Head-to-Head</i> (HH) e <i>Head-to-Tail</i> (HT) investigados nesse trabalho. . . . .	47
Figura 7 – RDF oxigênio-oxigênio ( $g(r)_{OO}$ ) para os complexos $\sigma$ -piridonato HH. A linha tracejada laranja é a $g(r)_{OO}$ experimental da água pesada obtida através de experimentos de difração de raios X e espalhamento de neutrões por Soper e Benmore <sup>180</sup> . Essa última RDF foi extraída com o programa digitalizador de gráficos Engauge <sup>182</sup> . <sup>a</sup> A linha tracejada azul é a $g(r)_{OO}$ teórica da água pura obtida por CPMD a 350 K utilizando o mesmo método computacional aplicado às simulações dos complexos de platina. . . . .	58
Figura 8 – RDF platina-oxigênio e suas integrais para os complexos <b>1</b> a <b>5</b> HH e HT. $g(r)_{Pt[N_4]O}$ , $g(r)_{Pt[N_2O_2]O}$ e $g(r)_{PtO}$ representam as RDFs ou correlações de pares em função da distância em Å; $N(r)_{Pt[N_4]O}$ e $N(r)_{Pt[N_2O_2]O}$ representam as integrais das RDFs. . . . .	60
Figura 9 – Configuração da trajetória da CPMD do complexo diaqua HH mostrando a primeira esfera de solvatação com 11 moléculas de solvente ( <b>A</b> ) e a segunda esfera de solvatação com 28 moléculas de solvente ( <b>B</b> ). As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio baseadas em critérios clássicos. <sup>168</sup> Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Cl = verde; Pt = prata. . . . .	62

- Figura 10 – Dinâmica dos parâmetros geométricos selecionados durante as simulações de CPMD dos complexos HT diaqua (**A**), dicloro (**B**), dibromo (**C**), aquacloro (**D**) e aquabromo (**E**) com ligante em ponte  $\alpha$ -piridonato: evolução das ligações Pt–Pt (linha preta), Pt1–L1 (linha vermelha) e Pt2–L2 (linha azul); distribuições dos ângulos diedro N32–Pt2–Pt1–O11 (histograma azul) e O12–Pt2–Pt1–N31 (histograma vermelho). . . . . 64
- Figura 11 – Configurações da trajetória de produção dos complexos dibromo HH e HT mostrando as geometrias pseudo-octaédricas durante a simulação de CPMD: visualização lateral (**A**, **C**) e visualização superior (**B**, **D**). Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Br = marrom; Pt = prata. 66
- Figura 12 – Evolução da média para a constante de acoplamento  $^1J_{PtPt}$  dos complexos com ligante equatorial  $\alpha$ -piridonato (**1<sup>HH</sup>** a **5<sup>HH</sup>**) diaqua (**A**), dibromo (**B**), dicloro (**C**), aquabromo (**D**) e aquacloro (**E**) utilizando 256 configurações da trajetória da CPMD incluindo a primeira esfera de solvatação. . . . . 68
- Figura 13 – Perfil da dependência da SSCC  $^1J_{PtPt}$  do complexo **1<sup>HH</sup>** em relação ao número de moléculas de solvente e às correções relativísticas ZORA-SR e ZORA-SO. Os dados são médias de 64 configurações obtidas da trajetórias da CPMD. O asterisco corresponde ao cálculo da  $^1J_{PtPt}$  utilizando as conformações do soluto sem solvatação implícita/explicita, enquanto que os demais pontos (0-10) correspondem às conformações incluindo o respectivo número de moléculas de solvente mais próximas do soluto e o COSMO. Os erros padrões (nas médias) são dados pelas linhas pretas sólidas sobre as barras. . . . . 69
- Figura 14 – Perfis da SSCC  $^1J_{PtPt}$  em função do número de moléculas de solvente explícitas dos complexos **1** a **5** HH e HT (**A**); **6** a **10** (**B**); **11** a **15** (**C**). Os dados são médias sobre 64 configurações obtidas da trajetórias da CPMD. O asterisco corresponde ao cálculo da  $^1J_{PtPt}$  utilizando as conformações do soluto sem solvatação implícita/explicita, enquanto que os demais pontos (0-25) correspondem às conformações incluindo o respectivo número de moléculas de solvente mais próximas do soluto e o COSMO. Os erros padrões (nas médias) são dados pelas linhas pretas sólidas sobre as barras. . 70
- Figura 15 – Representação da superfície acessível por solvente gerada a partir dos raios do COSMO sobreposta com a superfície colorida pelo correspondente ao seu potencial eletrostático, para uma configuração da trajetória da CPMD do complexo **1<sup>HH</sup>** com 10 moléculas de solvente explícitas. As regiões vermelha, cinza e azul na superfície correspondem aos potenciais negativo, neutro e positivo, respectivamente. Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Pt = prata. . . . . 73

- Figura 16 – Contribuição vibracional  $J^{\text{vib}}$  (“semiclássica”, referente ao movimento térmico dos núcleos); solvatação implícita  $J^{\text{solv,imp}}$  (modelo COSMO aplicado sobre as configurações da CPMD); solvatação explícita  $J^{\text{solv,exp}}$  (10 moléculas de solvente mais próximas do soluto); *bulk*  $J^{\text{bulk}}$ , para a constante  ${}^1J_{\text{PtPt}}$  dos complexos diaqua, aquacloro e dicloro com ligantes equatoriais  $\alpha$ -piridonato HH (**A**),  $\alpha$ -piridonato HT (**B**),  $\alpha$ -pirrolidonato (**C**) e pivalamidato (**D**). Os valores correspondem às médias de 64 configurações da etapa de produção da CPMD e todos os cálculos incluem o efeito SO. . . . . 76
- Figura 17 – Configurações da trajetória de produção dos complexos com ligante  $\alpha$ -piridonato HH diaqua (**A** e **B**), aquacloro (**C** e **D**) e dicloro (**E** e **F**), mostrando o NLMO da ligação Pt–Pt nos modelos CPMD<sup>iso</sup> (**A**, **C** e **E**) e CPMD (**B**, **D** e **F**). As configurações foram escolhidas porque apresentam valores de  ${}^1J_{\text{PtPt}}$  mais próximos do valor médio calculado com 64 configurações da CPMD em cada modelo. *Isosurface* = 0,03 u.a.. Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Cl = verde; Pt = prata. . . . . 80
- Figura 18 – Representação 3D dos CMOs ZORA-SR com as principais contribuições para o acoplamento spin-spin  ${}^1J_{\text{PtPt}}$  do complexo diaqua (**1<sup>HH</sup>**) no modelo CPMD<sup>iso</sup> para os complexos diaqua (**A**), aquacloro (**B**) e dicloro (**C**). As contribuições listadas são para os CMOs obtidos com ZORA-SO. *Isosurfaces* = 0,03 u.a.. Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Pt = prata. . . . . 83
- Figura 19 – Representação 3D dos CMOs ZORA-SR com as principais contribuições para o acoplamento spin-spin  ${}^1J_{\text{PtPt}}$  do complexo diaqua (**1<sup>HH</sup>**) no modelo CPMD para os complexos diaqua (**A**), aquacloro (**B**) e dicloro (**C**). As contribuições listadas são para os CMOs obtidos com ZORA-SO. *Isosurfaces* = 0,03 u.a.. Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Pt = prata. . . . . 84
- Figura 20 – Deslocamentos químicos de  ${}^{195}\text{Pt}$  dos complexos **1** a **5** HH (**A**) e HT (**B**), **6** a **10** (**C**) e **11** a **15** (**D**), calculados utilizando geometrias estáticas isoladas (Estático<sup>iso</sup>), solvatadas implicitamente com o COSMO (Estático<sup>COSMO</sup>) e 256 configurações da CPMD solvatadas com 10 moléculas explícitas de solvente + COSMO. O complexo diaqua **1<sup>HH</sup>** é utilizado como referência interna. . . . . 86
- Figura 21 – Correlação entre os deslocamentos químicos de  ${}^{195}\text{Pt}$  experimentais e calculados como médias de configurações da CPMD e comparação com trabalhos anteriores (retângulos laranjas, referências 137 e 138) (**A**, **C** e **E**); e com os demais modelos utilizados nesse trabalho (**B**, **D** e **F**). . . . . 87

Figura A1 – RDF oxigênio-oxigênio ( $g(r)OO$ ) para os complexos HT. A linha tracejada laranja é a $g(r)OO$ experimental da água pesada obtida através dos experimentos conjuntos de difração de raios-X e espalhamento de nêutrons obtida por Soper e Benmore <sup>180</sup> . Essa última RDF foi extraída com o programa digitalizador de gráficos Engauge <sup>182</sup> . <sup>a</sup> A linha tracejada azul é a $g(r)OO$ teórica da água pura obtida por CPMD a 350 K utilizando o mesmo método computacional aplicado às simulações dos complexos de platina. . . . .	105
Figura A2 – RDF hidrogênio-hidrogênio ( $g(r)HH$ ) para os complexos <b>1<sup>HH</sup></b> a <b>5<sup>HH</sup></b> . . . . .	106
Figura A3 – RDF hidrogênio-hidrogênio ( $g(r)HH$ ) para os complexos <b>1<sup>HT</sup></b> a <b>5<sup>HT</sup></b> . . . . .	106
Figura A4 – RDF platina-oxigênio ( $g(r)Pt[N_4]O$ ) para os complexos <b>6</b> a <b>10</b> . . . . .	107
Figura A5 – Integral da RDF platina-oxigênio ( $g(r)Pt[N_4]O$ ) para os complexos <b>6</b> a <b>10</b> . . . . .	107
Figura A6 – RDF platina-oxigênio ( $g(r)Pt[N_2O_2]O$ ) para os complexos <b>6</b> a <b>10</b> . . . . .	108
Figura A7 – Integral da RDF platina-oxigênio ( $g(r)Pt[N_2O_2]O$ ) para os complexos <b>6</b> a <b>10</b> . . . . .	108
Figura A8 – RDF platina-oxigênio ( $g(r)Pt[N_4]O$ ) para os complexos <b>11</b> a <b>15</b> . . . . .	109
Figura A9 – Integral da RDF platina-oxigênio ( $g(r)Pt[N_4]O$ ) para os complexos <b>11</b> a <b>15</b> . . . . .	109
Figura A10 – RDF platina-oxigênio ( $g(r)Pt[N_2O_2]O$ ) para os complexos <b>11</b> a <b>15</b> . . . . .	110
Figura A11 – Integral da RDF platina-oxigênio ( $g(r)Pt[N_2O_2]O$ ) para os complexos <b>11</b> a <b>15</b> . . . . .	110
Figura A12 – Desvio quadrático médio (RMSD) para os átomos de Cl dos ânions percloratos e oxigênio das moléculas de água obtidos a partir da trajetória de produção das simulações por CPMD para os complexos de Pt <sup>III</sup> <b>1</b> a <b>5</b> HH e HT. . . . .	111
Figura B1 – Dinâmica dos parâmetros geométricos selecionados durante as simulações de CPMD dos complexos HH diaqua ( <b>A</b> ), dicloro ( <b>B</b> ), dibromo ( <b>C</b> ), aquacloro ( <b>D</b> ) e aquabromo ( <b>E</b> ) com ligante em ponte $\alpha$ -piridonato: evolução das ligações Pt–Pt (linha preta), Pt1–L1 (linha vermelha) e Pt2–L2 (linha azul); distribuições dos ângulos diedro O12–Pt2–Pt1–N31 (histograma azul) e O22–Pt2–Pt1–N41 (histograma vermelho). . . . .	117
Figura B2 – Dinâmica dos parâmetros geométricos selecionados durante as simulações de CPMD dos complexos HH diaqua ( <b>A</b> ), dicloro ( <b>B</b> ), dibromo ( <b>C</b> ), aquacloro ( <b>D</b> ) e aquabromo ( <b>E</b> ) com ligante em ponte $\alpha$ -pirrolidonato: evolução das ligações Pt–Pt (linha preta), Pt1–L1 (linha vermelha) e Pt2–L2 (linha azul); distribuições dos ângulos diedro O12–Pt2–Pt1–N31 (histograma azul) e O22–Pt2–Pt1–N41 (histograma vermelho). . . . .	118
Figura B3 – Dinâmica dos parâmetros geométricos selecionados durante as simulações de CPMD dos complexos HH diaqua ( <b>A</b> ), dicloro ( <b>B</b> ), dibromo ( <b>C</b> ), aquacloro ( <b>D</b> ) e aquabromo ( <b>E</b> ) com ligante em ponte $\alpha$ -pivalamidato: evolução das ligações Pt–Pt (linha preta), Pt1–L1 (linha vermelha) e Pt2–L2 (linha azul); distribuições dos ângulos diedro O12–Pt2–Pt1–N31 (histograma azul) e O22–Pt2–Pt1–N41 (histograma vermelho). . . . .	119

Figura D1 – Evolução da média para ${}^1J_{PtPt}$ dos complexos com ligante equatorial $\alpha$ -pirrolidonato ( <b>6 a 10</b> ) diaqua ( <b>A</b> ), dibromo ( <b>B</b> ), dicloro ( <b>C</b> ), aquabromo ( <b>D</b> ) e aquacloro ( <b>E</b> ) utilizando 256 configurações da trajetória de produção.	121
Figura D2 – Evolução da média para ${}^1J_{PtPt}$ dos complexos com ligante equatorial pivalamidato ( <b>11 a 15</b> ) diaqua ( <b>A</b> ), dibromo ( <b>B</b> ), dicloro ( <b>C</b> ), aquabromo ( <b>D</b> ) e aquacloro ( <b>E</b> ) utilizando 256 configurações da trajetória de produção.	122
Figura E1 – Função de autocorrelação de velocidade das partículas para as simulações dos complexos de platina(III) em água. . . . .	123
Figura F1 – Configurações da trajetória de produção dos complexos <b>1<sup>HH</sup></b> a <b>5<sup>HH</sup></b> diaqua ( <b>A a D</b> ), aquacloro ( <b>E a H</b> ) e dicloro ( <b>I a L</b> ) mostrando os NLMO das ligações $L_1-Pt[N_4]$ e $L_2-Pt[N_2O_2]$ nos modelos CPMD <sup>iso</sup> e CPMD. Essas configurações foram escolhidas por representarem mais fielmente o valor médio obtido em cada modelo de solvatação avaliado. <i>Isosurface</i> = 0,03 a.u.	124
Figura G1 – Evolução da média para o $\sigma^{195}Pt$ dos complexos com ligante equatorial $\alpha$ -piridonato ( <b>1<sup>HH</sup></b> a <b>5<sup>HH</sup></b> ) diaqua ( <b>A</b> ), dibromo ( <b>B</b> ), dicloro ( <b>C</b> ), aquabromo ( <b>D</b> ) e aquacloro ( <b>E</b> ) utilizando 256 configurações da trajetória de produção. . . .	127
Figura G2 – Evolução da média para o $\sigma^{195}Pt$ dos complexos com ligante equatorial $\alpha$ -pirrolidonato ( <b>6 a 10</b> ) diaqua ( <b>A</b> ), dibromo ( <b>B</b> ), dicloro ( <b>C</b> ), aquabromo ( <b>D</b> ) e aquacloro ( <b>E</b> ) utilizando 256 configurações da trajetória de produção. . . .	128
Figura G3 – Evolução da média para o $\sigma^{195}Pt$ dos complexos com ligante equatorial pivalamidato ( <b>11 a 15</b> ) diaqua ( <b>A</b> ), dibromo ( <b>B</b> ), dicloro ( <b>C</b> ), aquabromo ( <b>D</b> ) e aquacloro ( <b>E</b> ) utilizando 256 configurações da trajetória de produção.	129

## Lista de Tabelas

Tabela 1 –	SSCC $^1J_{PtPt}$ (Hz) e comprimentos de ligação Pt–Pt (Å) calculados utilizando geometrias estáticas dos complexos <b>1<sup>HH</sup></b> a <b>5<sup>HH</sup></b> em diferentes níveis de teoria* com e sem a solvatação implícita do COSMO. Os valores entre colchetes são os desvios relativos (%) aos valores experimentais (Exptl).	55
Tabela 2 –	Deslocamentos químicos <sup>a</sup> de $^{195}Pt$ calculados para os complexos <b>1<sup>HH</sup></b> a <b>5<sup>HH</sup></b> com diferentes níveis de teoria com e sem solvatação implícita. Os valores entre colchetes são os desvios relativos aos dados experimentais. <sup>b</sup>	57
Tabela 3 –	SSCC <sup>a</sup> $^1J_{PtPt}$ dos complexos com ligantes em ponte $\alpha$ -piridonato HH e HT ( <b>1-5</b> ), $\alpha$ -pirrolidonato HH ( <b>6-10</b> ) e pivalamidato HH ( <b>11-15</b> ) calculadas com o nível teórico ZORA-SO/PBE0/jcpl. Os valores entre colchetes são os desvios relativos <sup>b</sup> aos valores experimentais.	72
Tabela 4 –	Constantes de acoplamento spin-spin <sup>a</sup> $^1J_{PtPt}$ dos complexos com ligantes em ponte $\alpha$ -piridonato HH calculadas em fase isolada e em diferentes condições de solvatação. Os valores entre colchetes são os desvios relativos <sup>b</sup> aos valores experimentais. Os cálculos de $^1J_{PtPt}$ foram realizados no nível teórico ZORA-SO/PBE/jcpl.	74
Tabela 5 –	Comparação entre as constantes de acoplamento spin-spin <sup>a</sup> $^1J_{PtPt}$ dos complexos com diaqua HH calculadas com os Hamiltonianos 2c-ZORA-SO e 4c-DKS. Os valores entre colchetes são os desvios relativos <sup>b</sup> aos valores experimentais.	78
Tabela 6 –	Valores médios das contribuições dos NLMOs das constantes de acoplamento spin-spin <sup>a</sup> $^1J_{PtPt}$ dos complexos com ligante em ponte $\alpha$ -piridonato diaqua ( <b>1<sup>HH</sup></b> ), aquahalo ( <b>5<sup>HH</sup></b> ) e dihalo ( <b>3<sup>HH</sup></b> ) utilizando 64 configurações da etapa de produção das simulações por CPMD.	78
Tabela 7 –	Caracterização de três orbitais ligantes deslocalizados do fragmento L–Pt[N <sub>4</sub> ]-Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]-L dos complexos com ligante em ponte $\alpha$ -piridonato diaqua ( <b>1<sup>HH</sup></b> ), aquahalo ( <b>5<sup>HH</sup></b> ) e dihalo ( <b>3<sup>HH</sup></b> ) HH em termos da contribuição de cada orbital híbrido atômico e dos carâters <i>s/p/d</i> . <sup>a</sup>	79
Tabela A1 –	Distâncias médias calculadas (em Å) entre os átomos de Cl dos ânions percloratos e os átomos de Pt dos complexos <b>1</b> a <b>5</b> HH e HT.	112
Tabela B1 –	Comprimentos de ligação (R) em ângstrom, ângulos (A), e ângulos diedros (D) em graus (°) dos complexos <b>1-5</b> <i>Head-to-Head</i> (HH) calculados em diferentes condições de solvatação.	113
Tabela B2 –	Comprimentos de ligação (R) em ângstrom, ângulos (A), e ângulos diedros (D) em graus (°) dos complexos <b>1-5</b> <i>Head-to-Tail</i> (HT) calculados em diferentes condições de solvatação..	114

Tabela B3 – Comprimentos de ligação (R) em ângstrom, ângulos (A), e ângulos diedros (D) em graus (°) dos complexos <b>6-10</b> <i>Head-to-Head</i> (HH) calculados em diferentes condições de solvatação. . . . .	115
Tabela B4 – Comprimentos de ligação (R) em ângstrom, ângulos (A), e ângulos diedros (D) em graus (°) dos complexos <b>11-15</b> <i>Head-to-Head</i> (HH) calculados em diferentes condições de solvatação. . . . .	116
Tabela C1 – Dependência das constantes de acoplamento spin-spin <sup>a</sup> $^1J_{PtPt}$ em função do número de moléculas de solvente explícitas. Cada ponto envolve uma amostragem de 64 configurações das trajetórias CPMD. Os cálculos de $^1J_{PtPt}$ foram realizados no nível teórico ZORA-SR/PBE0/jcpl + COSMO. . . . .	120
Tabela F1 – Valores médios das contribuições dos NLMO para as constantes de acoplamento spin-spin <sup>a</sup> $^1J_{PtPt}$ no regime solvatado, <sup>a</sup> dos complexos diaqua, aquahalo e dihalo com ligantes em ponte $\alpha$ -pirrolidonato e $\alpha$ -pivalamidato <i>Head-to-Head</i> . . . . .	125
Tabela F2 – Caracterização de três orbitais ligantes delocalizados para o fragmento L-Pt[N <sub>4</sub> ]-Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]-L dos complexos diaqua, aquacloro e dicloro HH em termos da contribuição dos orbitais híbridos atômicos e dos caracteres <i>s/p/d</i> . <sup>a</sup>	126
Tabela H1 – Tensor blindagem isotrópico <sup>a</sup> ( $\sigma_A$ ) de <sup>195</sup> Pt dos complexos <i>Head-to-Head</i> (HH) e <i>Head-to-Tail</i> (HT) calculados em fase isolada e com diferentes condições de solvatação no nível de teoria ZORA-SO/PBE0/jcpl. . . . .	130
Tabela H2 – Deslocamentos químicos <sup>a</sup> , $\delta^{195}Pt$ , para os complexos <b>1 a 15</b> <i>Head-to-Head</i> (HH) e <i>Head-to-Tail</i> (HT) calculados em fase isolada e com diferentes condições de solvatação no nível de teoria ZORA-SO/PBE0/jcpl. Os valores entre colchetes são os desvios absolutos dos valores teóricos de $\delta^{195}Pt$ em relação aos valores experimentais. . . . .	131
Tabela H3 – Deslocamentos químicos <sup>a</sup> , $\delta^{195}Pt$ , para os complexos <b>1<sup>HH</sup></b> a <b>5<sup>HH</sup></b> calculados em fase isolada e com diferentes condições de solvatação no nível de teoria ZORA-SO/PBE0/jcpl. Os valores entre colchetes são os desvios absolutos dos valores teóricos de $\delta^{195}Pt$ em relação aos valores experimentais. . . . .	132
Tabela I1 – Erro dos valores médios das constantes de acoplamento spin-spin <sup>a</sup> $^1J_{PtPt}$ dos complexos com ligantes em ponte $\alpha$ -piridonato <i>Head-to-Head</i> (HH) e <i>Head-to-Tail</i> (HT) ( <b>1-5</b> ), $\alpha$ -pirrolidonato HH ( <b>6-10</b> ) e pivalamidato HH ( <b>11-15</b> ) calculadas com os modelos computacionais CPMD <sup>iso</sup> e CPMD e com o nível de teoria ZORA-SO/PBE0/jcpl. . . . .	133
Tabela I2 – Erro dos valores médios das constantes de acoplamento spin-spin <sup>a</sup> $^1J_{PtPt}$ dos complexos com ligantes em ponte $\alpha$ -piridonato <i>Head-to-Head</i> (HH) calculadas com os modelos computacionais CPMD <sup>iso</sup> e CPMD e com o nível de teoria ZORA-SO/PBE0/jcpl. . . . .	133

Tabela I3 – Erro dos valores médios das constantes de acoplamento spin-spin <sup>a</sup> $^1J_{PtPt}$ dos complexos diaqua <b>1<sup>HH</sup></b> , <b>6</b> e <b>11</b> calculadas com o nível de teoria 4c-DKS/PBE0/Dyall-VTZ. . . . .	134
Tabela I4 – Erro dos valores médios de deslocamentos químicos <sup>a</sup> , $\delta^{195Pt}$ , para os complexos <b>1</b> a <b>15</b> <i>Head-to-Head</i> (HH) e <i>Head-to-Tail</i> (HT) calculados com o modelo computacional CPMD e com o nível de teoria ZORA-SO/PBE0/jcpl. . . . .	135
Tabela I5 – Erro dos valores médios de deslocamentos químicos <sup>a</sup> , $\delta^{195Pt}$ , para os complexos <b>1</b> a <b>5</b> <i>Head-to-Head</i> (HH) calculados com o modelo computacional CPMD e com o nível de teoria ZORA-SO/PBE/jcpl. . . . .	136



## Lista de siglas

**ADF:** *Amsterdam Density Functional*

**AIMD:** Dinâmica molecular *ab initio*, do inglês *ab initio Molecular Dynamics*

**AO:** Orbital Atômico, do inglês *Atomic Orbital*

**BD:** Blindagem Diamagnética

**BLYP:** Funcional de densidade para energia de troca e correlação de Becke, Lee-Yang-Parr

**BOMD:** Dinâmica de Born-Oppenheimer, do inglês *Born-Oppenheimer Molecular Dynamics*

**CMO:** Orbital Molecular Canônico, do inglês *Canonical Molecular Orbital*

**CMO-SR:** Orbital Molecular Canônico Escalar, do inglês *Scalar Relativistic Canonical Molecular Orbital*

**COSMO:** *COnductor like Screening MOdel*

**CPMD:** Dinâmica molecular de Car-Parrinello, do inglês *Car-Parrinello Molecular Dynamics*

**DFT:** Teoria do Funcional de Densidade, do inglês *Density Functional Theory*

**DMA:** Desvio Médio Absoluto

**DMR:** Desvio Médio Relativo

**ED:** Equação de Dirac

**EXAFS:** *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*

**FC:** Contato de Fermi, do inglês *Fermi-Contact*

**GGA:** Aproximação do Gradiente Generalizado, do inglês *General Gradient Approximation*

**HAHA:** *Heavy Atom - Heavy Atom effect*

**HALA:** *Heavy Atom - Light Atom effect*

**HH:** *Head-to-Head*

**HOMO:** *Highest Occupied Molecular Orbital*

**HT:** *Head-to-Tail*

**LUMO:** *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

**MD:** Dinâmica Molecular, do inglês *Molecular Dynamics*

**MO:** Orbital Molecular, do inglês *Molecular Orbital*

**NHO:** Orbital Híbrido Natural atômico, do inglês *Natural Hybrid Orbital*

**NJC:** *Natural J-Coupling*

**NLMO:** Orbital Molecular Natural Localizado, do inglês *Natural Localized Molecular Orbital*

**NPT:** *Ensemble* com número de átomos, pressão e temperatura constantes

**NR:** Não Relativístico

**NVE:** *Ensemble* com número de átomos, volume e energia constantes

**NVT:** *Ensemble* com número de átomos, volume e temperatura constantes

**OD:** Orbital Diamagnético

**FOP:** Função de Onda Plana

**OP:** Orbital Paramagnético

**OZ:** Orbital *Zeeman*

**PBC:** Condições periódicas de contorno, do inglês *Periodic Boundary Condition*

**PBE:** Funcional de densidade para energia de troca e correlação de Perdew, Burke-Ernzerhof  
**PES:** Superfície de energia potencial, do inglês *Potential Energy Surface*  
**PW:** *Plane-Wave Self-Consistent Field*  
**QE:** Quantum ESPRESSO  
**RDF:** Função de Distribuição Radial, do inglês *Radial Distribution Function*  
**RMN:** Ressonância Magnética Nuclear  
**RMSD:** Desvio Quadrático Médio, do inglês *Root Mean Square Deviation*  
**SD:** Spin Dipolar  
**SO:** Spin-Órbita, do inglês *Spin-Orbit*  
**SR:** Escalar, do inglês *Scalar-Relativistic*  
**SSCC:** Constante de acoplamento spin-spin, do inglês *Spin-Spin Coupling Constant*  
**SSE:** Soma Sobre Estados  
**TB:** Acoplamento de spin através da ligação química, do inglês *Through Bond*  
**TDSCF:** Campo auto-consistente dependente do tempo, do inglês *Time-Dependent Self-Consistent Field*  
**TS:** Acoplamentos de spin através do espaço, do inglês *Through Space*  
**TZP:** Tripla Zeta Polarizada  
**VMD:** *Visual Molecular Dynamics*  
**XC:** Troca e correlação, do inglês *exchange-and-correlation*  
**ZORA:** *Zeroth-Order Regular Approximation*

## Lista de símbolos

$\sigma$  = Constante de blindagem

$\boldsymbol{\sigma}$  = Tensor blindagem

$\delta$  = Deslocamento químico

$J$  = Constante de acoplamento

$I$  = Momento angular de spin nuclear

$m$  = Momento magnético nuclear

$\gamma_L$  = Constante de proporcionalidade, fator de *Lorentz*

$B_{ext}$  = Campo magnético externo aplicado

$I$  = Número quântico de spin

$h$  = Constante de Planck

$\vec{M}$  = Vetor magnetização

$\nu$  = Frequência de Larmor

$\omega$  = Frequência aplicada

$B_{ind}$  = Campo magnético induzido

$B_{loc}$  = Campo magnético local

$\sigma_{ref}$  = Constante de blindagem de um núcleo analisado em uma molécula de referência

$K_{AB}$  = Constante de acoplamento spin-spin reduzida isotrópica entre dois núcleos

$K_{AB}$  = Tensor do acoplamento de spin

$\mathcal{K}$  = Fator relativístico do Hamiltoniano ZORA

$m$  = Momento magnético do núcleo

$E$  = Energia eletrônica da molécula

$E^A$  = Derivada parcial em relação à variável  $A$

$E^{AB}$  = Derivada segunda

$E^0$  = Energia na ausência de  $B_{ext}$  e dos momentos magnéticos

$\rho$  = Densidade eletrônica

$\phi_i$  = Orbitais moleculares de Kohn-Sham

$\epsilon_i, \epsilon_a$  = Energias dos MOs

$\hat{h}_s$  = Operadores de perturbação em relação ao  $m$  e ao  $B$

$V_{HXC}$  = Soma dos potenciais de Coulomb e de troca e correlação

$c$  = Velocidade constante da luz

$l$  = Momento angular orbital

$r$  = Grau de liberdade eletrônico

$R$  = Grau de liberdade nuclear

$e$  = Carga elementar

$m$  = Massa do núcleo

$Z$  = Número atômico do núcleo

$\hat{T}_N$  = Energia cinética nuclear

$\hat{T}_e$  = Energia cinética eletrônica

$\hat{V}$  = Energia potencial do sistema  
 $V_e^E$  = Potencial efetivo, potencial de Ehrenfest  
 $\psi_l$  = Função de onda eletrônica  
 $\Phi_l$  = Função de onda nuclear  
 $V_k^{BO}$  = Potencial de Born-Oppenheimer  
 $N$  = Graus de liberdade ativos do sistema  
 $\mathcal{L}_{CP}$  = Lagrangiana de Car-Parrinello  
 $\mu$  = Massa fictícia de elétrons  
 $E_{cut}$  = Parâmetro de corte da energia cinética  
 $\Omega$  = Volume da caixa de simulação  
 $E^{DFT}$  = Energia total de cálculos DFT  
 $E_{ext}$  = Potencial externo da interação núcleo-elétron e núcleo-núcleo  
 $E_{cin}$  = Energia cinética  
 $E_H$  = Energia de interação média de Coulomb dos elétrons; Energia de Hartree  
 $E_{XC}$  = Energia eletrônica de troca e correlação  
 $\nabla_\rho(r)$  = Gradiente da densidade eletrônica  
 $E_C^{GGA}$  = Energia de correlação do funcional GGA  
 $E_{XX}^{HF}$  = Energia de troca exata Hartree-Fock  
 $E_X^{GGA}$  = Energia de troca do funcional GGA  
 $\phi_k^{CMO}$  = Orbital molecular canônico escalar  
 $C_{r,k}$  = Matriz de coeficientes do conjunto de orbitais moleculares canônicos escalares  
 $\chi_r$  = Conjunto de bases de orbitais atômicos  
 $\phi_j^{NLMO}$  = Conjunto de NLMOs  
 $W_{j,j}$  = Matriz de coeficientes do conjunto de orbitais moleculares naturais localizados  
 $B_{r,n}$  = Matriz de coeficientes do conjunto de orbitais naturais de ligação  
 $T_{j,k}$  = Matriz de transformação  
 $\Phi_i^{CMO-SO}$  = Orbital molecular canônico com correção spin-órbita  
 $Q$  = Matriz de vetores complexos  
 $h_{k,a}^A$  = Elementos de matriz do operador de perturbação de spin na base de CMOs  
 $A_{a,k}^B$  = Representação dos CMOs ocupados perturbados  
 $h_{k,k}^{AB}$  = Elementos de matriz de um termo de perturbação bilinear no hamiltoniano

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>24</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>25</b>
2.1	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR . . . . .	25
2.1.1	Tensor blindagem e constante de acoplamento spin-spin . . . . .	26
2.1.2	Descrição não relativística de $\sigma$ e $J$ . . . . .	27
2.2	EFEITOS RELATIVÍSTICOS . . . . .	31
2.2.1	Descrição relativística de $K$ e $\sigma$ . . . . .	33
2.3	EFEITO DO SOLVENTE NA ESPECTROSCOPIA DE RMN . . . . .	34
2.4	DINÂMICA MOLECULAR . . . . .	35
2.5	DINÂMICA MOLECULAR <i>Ab Initio</i> . . . . .	36
2.6	DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO . . . . .	38
2.6.1	Escolha do funcional de densidade . . . . .	43
2.7	COMPLEXOS DINUCLEARES DE PLATINA(III) . . . . .	44
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>47</b>
3.1	OBJETIVO GERAL . . . . .	47
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS . . . . .	47
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>49</b>
4.1	SIMULAÇÕES VIA CPMD . . . . .	49
4.2	CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE RMN DE $^{195}\text{Pt}$ . . . . .	50
4.3	AMOSTRAGEM DE CONFIGURAÇÕES E AVALIAÇÃO DA SOLVATAÇÃO . . . . .	51
4.4	DECOMPOSIÇÃO DO $^1J_{\text{PtPt}}$ EM TERMOS DE ORBITAIS . . . . .	52
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>55</b>
5.1	AVALIAÇÃO DO FUNCIONAL DE DENSIDADE E GEOMETRIAS . . . . .	55
5.2	AVALIAÇÃO DO SOLVENTE . . . . .	57
5.3	ESFERAS DE SOLVATAÇÃO . . . . .	59
5.4	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPLEXOS EM SOLUÇÃO . . . . .	63
5.5	AMOSTRAGEM DE CONFIGURAÇÕES . . . . .	67
5.6	CONSTANTES DE ACOPLAMENTOS SPIN-SPIN $^1J_{\text{PtPt}}$ . . . . .	69
5.6.1	Efeito das correções relativísticas sobre $^1J_{\text{PtPt}}$ . . . . .	69
5.6.2	Efeito do solvente explícito sobre a $^1J_{\text{PtPt}}$ . . . . .	70
5.6.3	Modelo estático <i>versus</i> dinâmico para o cálculo de $^1J_{\text{PtPt}}$ . . . . .	71
5.6.4	Contribuições dos efeitos presentes no tratamento dinâmico dos complexos em solução para a $^1J_{\text{PtPt}}$ . . . . .	75
5.6.5	Cálculo de $^1J_{\text{PtPt}}$ com Hamiltoniano 4c-DKS . . . . .	77
5.6.6	Decomposição de $^1J_{\text{PtPt}}$ em termos de orbitais localizados . . . . .	78
5.6.7	$^1J_{\text{PtPt}}$ em termos de orbitais canônicos . . . . .	82
5.7	DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE $^{195}\text{Pt}^{\text{III}}$ . . . . .	85
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>88</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>90</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>91</b>

<b>APÊNDICES</b>	<b>105</b>
<b>A RDF DOS COMPLEXOS DE PLATINA(III)</b>	<b>105</b>
<b>B PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DOS COMPLEXOS DE PLATINA(III)</b>	<b>113</b>
<b>C EFEITO DO SOLVENTE EXPLÍCITO SOBRE AS CONSTANTES DE ACOPLAMENTO <math>^1J_{PtPt}</math></b>	<b>120</b>
<b>D EVOLUÇÃO DA MÉDIA DE <math>^1J_{PtPt}</math></b>	<b>121</b>
<b>E FUNÇÃO DE AUTOCORRELAÇÃO DE VELOCIDADE</b>	<b>123</b>
<b>F DECOMPOSIÇÃO DA CONSTANTE DE ACOPLAMENTO <math>^1J_{PtPt}</math> EM TERMOS DE NLMO</b>	<b>124</b>
<b>G EVOLUÇÃO DA MÉDIA DE <math>\sigma^{195Pt}</math></b>	<b>127</b>
<b>H TENSOR BLINDAGEM E DESLOCAMENTO QUÍMICO DE <math>^{195Pt}</math></b>	<b>130</b>
<b>I ERROS DOS VALORES MÉDIOS DE <math>^1J_{PtPt}</math> E <math>\delta^{195Pt}</math></b>	<b>133</b>
<b>CURRICULUM VITAE RESUMIDO DO AUTOR</b>	<b>137</b>

# 1. INTRODUÇÃO

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é atualmente uma das ferramentas básicas para a análise estrutural de vários sistemas moleculares. Através dela é possível obter uma grande quantidade de informações relacionadas aos efeitos eletrônicos, conformacionais e estereoquímicos. Entretanto, devido à característica indireta da RMN, a interpretação e atribuição inequívoca dos sinais de ressonância muitas vezes é um desafio. Além disso, como na RMN os parâmetros medidos experimentalmente são provenientes de efeitos de perturbação da densidade eletrônica molecular por momentos magnéticos nucleares, as interpretações dos resultados de constante de blindagem ( $\sigma$ ), deslocamento químico ( $\delta$ ) e constante de acoplamento ( $J$ ) muitas vezes precisam ser realizadas em termos de quantidades não medidas, como caminhos de ligação e contribuições de orbitais. Por isso, o uso de cálculos quânticos para obtenção de  $\sigma$ ,  $\delta$  e  $J$  cresceu muito nos últimos anos,<sup>1-4</sup> permitindo analisar e interpretar as propriedades magnéticas em termos de conceitos teóricos, tais como hiperconjugação, caráter covalente de ligação química, ordem de ligação e orientação de pares de elétrons. No caso de moléculas contendo átomos pesados, por exemplo, os cálculos quânticos são fundamentais para o melhor entendimento das tendências dos parâmetros de RMN uma vez que os efeitos relativísticos influenciam significativamente em seus valores de  $\delta$  e  $J$ .<sup>5,6</sup>

Os parâmetros fornecidos pela técnica de RMN são as fontes mais importantes de informação para determinação inequívoca da conformação adotada por uma molécula, uma vez que são extremamente dependentes da densidade eletrônica. Por exemplo, a transmissão e a magnitude do acoplamento spin-spin ocorre via elétrons, o que propicia informações valiosas sobre a estrutura eletrônica molecular, bem como a densidade eletrônica de alguns sítios moleculares específicos.<sup>7</sup> Como na maioria das vezes os experimentos de RMN são realizados em solução, a  $J$  e o  $\delta$  podem ser afetados pelo solvente e, portanto, qualquer mudança no sistema molecular acarretada pela solvatação, tanto de caráter eletrônico quanto geométrico, levará a mudanças nos parâmetros de RMN de um núcleo.

No âmbito da química teórica, a dinâmica de equilíbrio em solução entre diferentes conformações moleculares faz com que os valores dos parâmetros de RMN muitas vezes não apresentem boa precisão quando geometrias estáticas são utilizadas, mesmo com a inclusão de um modelo de solvatação implícita, o qual é capaz de contribuir apenas com a polarização do soluto desconsiderando as interações soluto-solvente. Assim, os métodos de dinâmica molecular (MD) são fundamentais para obter uma correta descrição da interação soluto-solvente, principalmente quando átomos pesados são investigados.<sup>8</sup> Por isso, nesta tese, cálculos de parâmetros magnéticos foram combinados com MD para considerar as conformações e o efeito do solvente explícito de forma dinâmica com o objetivo de aplicar um modelo teórico mais sofisticado e bastante realista, em relação aos experimentos, no estudo de propriedades estruturais e eletrônicas de complexos dinucleares de platina(III).

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A RMN é um tipo de espectroscopia de absorção, na qual determina-se a energia absorvida (radiação eletromagnética) contra uma radiofrequência (MHz), na presença de um forte campo magnético. Ela é uma das técnicas experimentais mais importantes para a investigação da estrutura eletrônica e geométrica de moléculas. Seu uso permite a elucidação estrutural tanto de moléculas pequenas<sup>9</sup> quanto de macromoléculas,<sup>10</sup> pois fornece uma grande quantidade de informações relacionadas aos efeitos eletrônicos próximos aos núcleos atômicos.

Como os átomos são constituídos de partículas carregadas e estão em constante movimento, eles são fontes de uma corrente elétrica e de um campo magnético. O núcleo atômico apresenta um momento angular de spin,  $I$ , que é relacionado ao momento magnético nuclear,  $m$ , representado na Equação 1.<sup>11,12</sup> A constante de proporcionalidade,  $\gamma$ , denomina-se razão magnetogírica.

$$m = \gamma I \quad (1)$$

O fenômeno da RMN ocorre quando  $m$  interage com um campo magnético externo aplicado ( $B_{ext}$ ), conhecido como efeito *Zeeman* nuclear e,  $\gamma$  representa a sensibilidade de um núcleo frente ao  $B_{ext}$ .

Ao interagir com o  $B_{ext}$ , os vetores de spin passam a apresentar diferentes orientações em relação à direção do campo magnético que são descritas pelo número quântico de spin,  $I$ . Assim, existirão  $2I + 1$  estados de spin, os quais são quantizados em unidades de  $h/2\pi$ . O valor de  $I$  é dado pelas contribuições de spin dos nêutrons e prótons que, por sua vez, são definidos pela combinação de spins das partículas fundamentais que os constituem, os quarks. De modo geral, quando o número de massa, nêutrons ou ambos for ímpar, o núcleo apresentará  $I \neq 0$ . Assim, núcleos que apresentam  $I = 0$  são invisíveis à RMN.<sup>11,12</sup>

No caso de um núcleo com  $I = 1/2$ , duas orientações do vetor de spin são possíveis, uma paralela ao campo magnético aplicado e de menor energia e a outra antiparalela e de maior energia. A energia absorvida deve ser igual à diferença de energia entre dois estados envolvidos e quanto mais forte o campo magnético aplicado, maior será a diferença entre os possíveis estados de spin, Equação 2. A magnitude da separação dos estados de spin também depende de  $\gamma$ , a qual dependerá de cada isótopo, uma vez que cada um tem carga e massa diferentes.<sup>11</sup>

$$\Delta E = -\gamma \frac{(h)}{2\pi} B_{ext} = h\nu \quad (2)$$

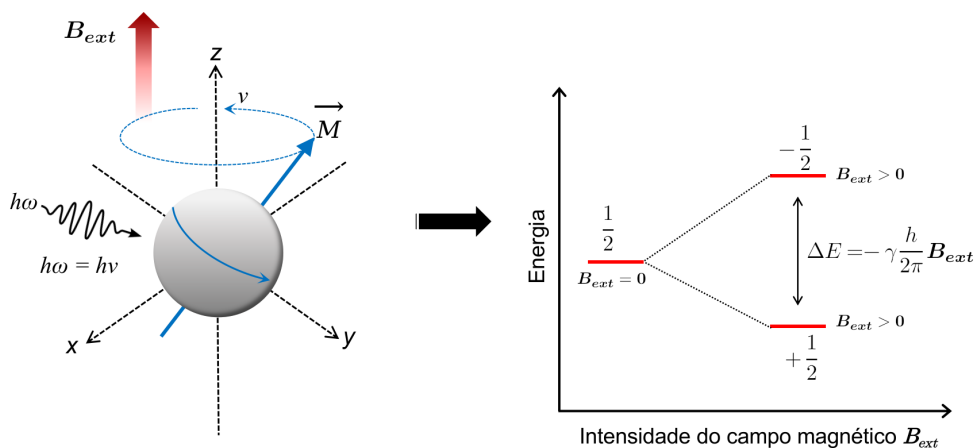
Na RMN os vetores de spin não sofrem um total alinhamento com  $B_{ext}$ , mas apenas uma pequena perturbação, levando-os a direções randômicas e gerando uma densidade de spins paralelos e antiparalelos. Assim, o vetor resultante (vetor magnetização,  $\vec{M}$ ) de todos os spins



apresenta uma orientação com  $B_{ext}$ , o qual é normalmente aplicado ao longo do eixo z. O processo de absorção de energia na RMN ocorre devido ao movimento de precessão de  $\vec{M}$  em torno de  $B_{ext}$ , chamada frequência de Larmor,  $\nu$  (Figura 1).<sup>11,12</sup>

Como os núcleos possuem uma carga, a precessão gera um campo elétrico oscilatório com a mesma frequência  $\nu$ . Então, um pulso de radiofrequência,  $\omega$ , equivalente a frequência  $\nu$  é aplicado e os dois campos magnéticos (gerados pelos campos elétricos) acoplam levando à absorção de energia pelo núcleo. Esse mecanismo de acoplamento entre os dois campos magnéticos é então chamado de ressonância.

**Figura 1** – Processo de ressonância magnética nuclear. A absorção de energia ocorre quando as frequências aplicada,  $\omega$ , e de precessão do vetor magnetização,  $\nu$ , são iguais, quebrando a degenerescência em dois estados de spin ( $I = 1/2$ ) através do efeito Zeeman nuclear.



Fonte: O autor

### 2.1.1. Tensor blindagem e constante de acoplamento spin-spin

A principal característica da RMN que a torna uma técnica experimental de grande utilidade é sua capacidade de identificar núcleos de um mesmo isótopo em diferentes posições dentro de uma molécula. Isso se deve ao fato de que os núcleos são rodeados por elétrons e assim experienciam diferentes ambientes magnéticos. Sendo assim, o campo magnético aplicado é parcialmente blindado ou desblindado pela densidade eletrônica em torno do núcleo, a qual induz um campo magnético,  $B_{ind}$ , que pode ter direção oposta ou igual ao campo aplicado. Esse efeito é denominado anisotropia magnética. Isso faz com que o campo magnético local,  $B_{loc}$ , sentido pelos núcleos seja diferente do valor de  $B_{ext}$  e como  $\nu$  é proporcional ao campo magnético, a frequência de isótopos com mesma  $\gamma$  pode ser diferente, de acordo com a Equação 3.<sup>11</sup>

$$\nu = -\frac{\gamma}{2\pi} B_{loc} \quad (3)$$

A relação entre  $B_{loc}$  e  $B_{ext}$  é dada pela Equação 4, em que  $\sigma$  é a constante de blindagem nuclear.

$$\mathbf{B}_{loc} = (1 - \sigma)\mathbf{B}_{ext} \quad (4)$$

A diferença de  $\sigma$  de um núcleo em diferentes ambientes químicos pode ser medida pela RMN e essa quantidade denomina-se deslocamento químico,  $\delta$ , definido pela relação dada na Equação 5. A razão entre as frequências ou  $\sigma$  tornam o  $\delta$  independente da intensidade do campo magnético aplicado, facilitando assim a comparação entre medidas experimentais realizadas em diferentes espectrômetros.

$$\delta(\text{ppm}) = 10^{-6} \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} = \frac{\sigma_{ref} - \sigma}{1 - \sigma_{ref}} \approx \sigma_{ref} - \sigma \quad (5)$$

Normalmente o deslocamento químico é expresso como a diferença entre a constante de blindagem de um núcleo analisado em uma molécula de referência e do mesmo núcleo na molécula de interesse ( $\delta = \sigma_{ref} - \sigma$ ). Em solução isotrópica, a constante de blindagem ( $\sigma_{iso}$ ) corresponde a um terço do somatório das componentes diagonais do tensor de segunda ordem ( $\sigma$ ), representado pela matriz  $3 \times 3$  (Equação 6).<sup>11</sup>

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad ; \quad \sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (6)$$

No tensor blindagem, os índices em azul correspondem as coordenadas vetoriais de  $\mathbf{B}_{ind}$  e os índices vermelhos são as coordenadas vetoriais de  $\mathbf{B}_{ext}$ . Assim, quando  $\mathbf{B}_{ind}$  e  $\mathbf{B}_{ext}$  tem direções paralelas, as componentes  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  e  $\sigma_{zz}$  são denominadas eixos principais do tensor e as componentes fora da diagonal serão nulas, ou seja, o tensor será representado por uma matriz diagonalizada.

Assim como a constante de blindagem, a constante de acoplamento spin-spin (SSCC) reduzida isotrópica entre dois núcleos,  $K_{AB}$ , corresponde a um terço das componentes principais do tensor  $\mathbf{K}_{AB}$ , definido de forma igual ao tensor blindagem. Experimentalmente são reportadas as constantes de acoplamento  $J_{AB}$ , definida pela Equação 7.<sup>2</sup>

$$J_{AB} = h \frac{\gamma_A \gamma_B}{4\pi^2} K_{AB} \quad (7)$$

A relação entre as constantes  $J_{AB}$  e  $K_{AB}$  é dada por um pré fator em  $J_{AB}$ , que inclui as razões magnetogíricas  $\gamma_A$  e  $\gamma_B$  dos isótopos dos núcleos  $A$  e  $B$ , respectivamente e a constante de Planck.<sup>2,11</sup>

### 2.1.2. Descrição não relativística de $\sigma$ e $J$

A constante  $J$  descreve o valor da interação entre dois núcleos  $A$  e  $B$  de uma molécula mediada pelos elétrons. Essa interação pode ocorrer por dois principais mecanismos denominados spin e orbital. No primeiro, o momento magnético do sistema eletrônico da

molécula induzido pelo campo  $B_{loc}$  de um núcleo causa uma polarização de spin, enquanto no segundo o núcleo induz correntes de anel com um momento magnético associado.<sup>2,13</sup>

Ambos os efeitos eletrônicos são transferidos, na maioria das vezes, pelas ligações químicas (TB) e sentidas por outros núcleos. No entanto, desde os anos 1950,<sup>14,15</sup> estudos experimentais e teóricos de RMN destacaram a existência de acoplamentos de spin através do espaço (TS), em que a sobreposição de pares de elétrons livres, orbitais ou mesmo ligações de hidrogênio constituem caminhos para a transmissão do acoplamento de spin. Nesse último caso, a SSCC é indicada por  ${}^{nh}J_{AB}$ , em que  $nh$  indica que o acoplamento entre os núcleos A e B é mediado por pelo menos uma ligação de hidrogênio. Por exemplo, Chaudhari *et al.*<sup>16</sup> atribuíram um acoplamento  ${}^{2h}J_{FF}$  de 5,7 Hz mediado por uma ligação de hidrogênio do tipo  $F \cdots H \cdots F$  com os átomos de flúor separados por oito ligações covalentes. Recentemente, também foram relatados acoplamentos TS experimentais  $J_{HH}$  entre átomos de hidrogênio formalmente separados por até 18 ligações covalentes. A via de acoplamento ocorre pela interação de orbitais, fornecendo informações estruturais cruciais sobre a conformação adotada pela molécula em solução.<sup>17</sup> Atualmente, considera-se que o único requisito para constituir um caminho de acoplamento de spin é a interação entre densidades eletrônicas, podendo um acoplamento ocorrer também de forma mista, ou seja, pelos mecanismos TB+TS. Uma excelente revisão sobre acoplamentos TS é apresentada na referência 18.

Para a descrição da SSCC através de cálculos quânticos, os mecanismos de spin e orbital são subdivididos em quatro diferentes mecanismos e a forma com que eles são obtidos será apresentado resumidamente em seguida. Primeiramente, a interação entre dois núcleos em uma molécula é definida pelos Hamiltonianos ( $H$ ) expressos nas Equações 8a e 8b para a constante de blindagem e acoplamento spin-spin, respectivamente, em que  $m_A$  e  $m_B$  são os momentos magnéticos dos núcleos A e B.<sup>19</sup>

$$H = -m_A(1 - \sigma_A)B_{ext} \quad (8a)$$

$$H = m_A K_{AB} m_B \quad (8b)$$

Para definir os tensores  $K_{AB}$  e  $\sigma_A$ , a energia eletrônica da molécula,  $E$ , que está sobre a influência de  $B_{ext}$ , é expandida em uma série de potências considerando  $m_A$  e  $m_B$  como parâmetros de perturbação e  $B_{ext} = 0$ ;  $m_A = m_B = 0$ .

$$E(m_A, m_B, B_{ext}) = E^0 + m_A E^{m_A} + m_B E^{m_B} + B_{ext} E^B + m_A E^{m_A, m_B} m_B + m_A E^{m_A, B_{ext}} B_{ext} + \dots \quad (9)$$

Na Equação 9,  $E^A$  indica a derivada parcial de  $E$  em relação à variável  $A$  e  $E^{AB}$  a derivada segunda em relação às variáveis  $A$  e  $B$ , enquanto que  $E^0$  é a energia na ausência de

$B_{ext}$  e dos momentos magnéticos. Comparando com as Equações 8a e 8b, o tensor  $\sigma_A$  é definido pelos termos bilineares em  $B_{ext}$  e  $m_A$  (aqui a mesma relação é válida para  $m_B$ ) e o tensor  $K_{AB}$  é definido pelos termos bilineares em  $m_A$  e  $m_B$ . Assim, os tensores blindagem e de acoplamento spin-spin indireto são obtidos a partir da derivada segunda da energia total da molécula em relação ao campo magnético e aos momentos magnéticos nucleares, respectivamente, Equações 10a e 10b.<sup>2</sup> O termo  $-m_A B_{ext}$ , correspondente ao efeito *Zeeman* na Equação 8a, não está inserido na energia eletrônica, sendo considerado igual a 1.

$$\sigma_A = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial m_A \partial B_{ext}} \right|_{m_A=0, B_{ext}=0} \quad (10a)$$

$$K_{AB} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial m_A \partial m_B} \right|_{m_A=0, m_B=0} \quad (10b)$$

No caso da teoria do funcional de densidade (DFT), a qual é empregada rotineiramente em cálculos de parâmetros de RMN, a energia é descrita como um funcional da densidade eletrônica,  $\rho$ , que por sua vez é obtida a partir da contribuição do conjunto de todos os orbitais moleculares (MOs) ocupados,  $\phi_i$ , de Kohn-Sham (KS), conforme as Equações 11a e 11b.<sup>20-22</sup>

$$E = E[\rho] \quad (11a)$$

$$\rho = \sum_i^{oc} \phi_i^* \phi_i \quad (11b)$$

Sendo a energia conhecida, as expressões finais para os tensores  $\sigma_A$  e  $K_{AB}$  podem ser escritas através do formalismo da teoria de perturbação com a equação denominada soma sobre estados (SSE) relacionada à teoria de Ramsey,<sup>23,24</sup> Equações 12a e 12b (a descrição detalhada pode ser encontrada também nas referências 13, 19 e 25). Essas expressões são dadas em termos dos orbitais moleculares canônicos (CMOs), em que a soma sobre CMOs não ocupados ( $\phi_a$ , noc) é necessária para cada CMO ocupado ( $\phi_i$ , oc) para a descrição da polarização de spin e as correntes orbitais induzidas pela presença dos spins nucleares.<sup>19</sup>

$$\sigma_A = \sum_i^{oc} \langle \phi_i | \hat{h}^{m_A, B} | \phi_i \rangle + 2 \sum_i^{oc} \sum_a^{noc} \mathcal{R} \frac{\langle \phi_i | \hat{h}^B + V_{HXC}^B | \phi_a \rangle \langle \phi_a | \hat{h}^{m_B} | \phi_i \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_a} \quad (12a)$$

$$K_{AB} = \sum_i^{oc} \langle \phi_i | \hat{h}^{m_A, m_B} | \phi_i \rangle + 2 \sum_i^{oc} \sum_a^{noc} \mathcal{R} \frac{\langle \phi_i | \hat{h}^{m_A} + V_{HXC}^{m_A} | \phi_a \rangle \langle \phi_a | \hat{h}^{m_B} | \phi_i \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_a} \quad (12b)$$

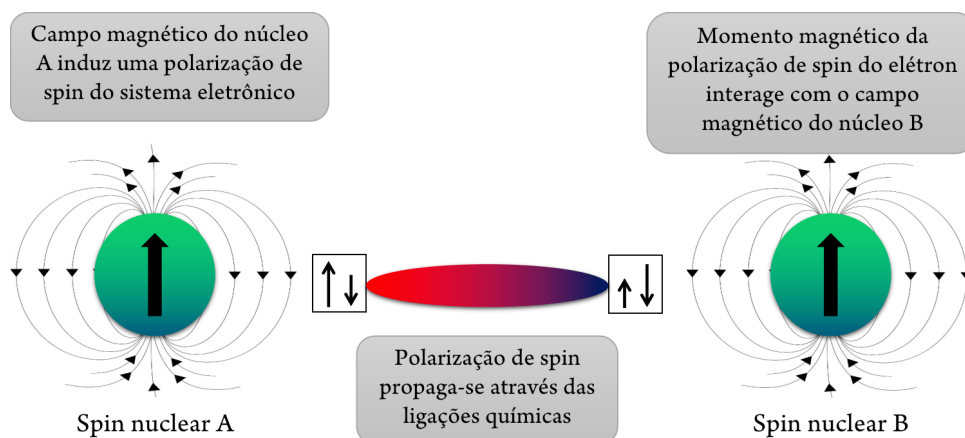
Nas equações acima  $\phi_s$  são os CMOs ocupados e não ocupados,  $\epsilon_i$  e  $\epsilon_a$  as respectivas energias dos CMOs e  $\hat{h}_s$  são os operadores de perturbação em relação aos momentos magnéticos

nucleares ( $m$ ) e ao campo magnético ( $B$ ). O termo  $V_{\text{HXC}}$  representa a soma dos potenciais de Coulomb (potencial de Hartree, H) e de troca e correlação (XC) específico de cada funcional DFT.

Na Equação 12a, o primeiro termo corresponde a parte diamagnética do tensor  $\sigma$  e descreve, portanto, a contribuição da interação diamagnética dos elétrons com  $B$  e o  $m$  do núcleo  $A$  através do operador denominado blindagem diamagnética (BD), o qual é aplicado somente sobre os CMOs ocupados ( $\phi_i$ ). Essa contribuição reflete a densidade eletrônica próxima ao núcleo no estado fundamental e costuma variar pouco com mudanças no ambiente químico. Já o segundo termo corresponde à parte paramagnética do tensor, a qual é descrita principalmente pelo mecanismo OP-OZ correspondendo à soma dos operadores orbital paramagnético (OP) e orbital *Zeeman* (OZ). Esses operadores representam as interações do momento magnético orbital do elétron com os dipolos magnéticos nucleares e com  $B$  (interação de *Zeeman*), respectivamente. Essa é a principal contribuição para a parte paramagnética do tensor, a qual é influenciada mais intensamente pelos elétrons de valência resultando em variações consideráveis no seu valor, mesmo em moléculas semelhantes ou isômeros.<sup>26</sup> Vale ressaltar que, um aumento no termo diamagnético representa uma blindagem do núcleo. Já um incremento, em módulo, no termo paramagnético está associado com um efeito de desblindagem.

Na equação do tensor  $K_{AB}$ , o primeiro termo contém o operador  $\hat{h}^{m_A, m_B}$  que é responsável pelo mecanismo orbital diamagnético (OD), enquanto o segundo termo contém os operadores  $\hat{h}^A$  e  $\hat{h}^B$  responsáveis pelos mecanismos de contato de Fermi (FC), spin dipolar (SD) e o OP para os núcleos A e B. Esses quatro mecanismos são contribuições aditivas para a descrição não relativística do valor total da SSCC, proposta por Ramsey.<sup>23,24</sup>

**Figura 2** – Mecanismos de contato de Fermi (FC) e spin dipolar (SD) para o acoplamento indireto de spin.



Fonte: Adaptado da referência 25.

Dentre os mecanismos que descrevem o acoplamento spin-spin, o FC é considerado o mais importante.<sup>27</sup> Ilustrado pela Figura 2 ele se origina da polarização de spin do sistema eletrônico e representa a interação do momento magnético nuclear com o spin dos elétrons

exatamente na posição nuclear. O operador do FC contém um pré fator de  $8\pi/3$  que faz com que o produto de dois operadores do FC seja quase duas ordens de magnitude maior do que o produto dos demais operadores, fazendo com que em acoplamentos a curtas distâncias interatômicas o mecanismo FC seja, geralmente, dominante. Além disso, o termo “contato” vem do fato de seu operador conter uma função delta de Dirac ( $\int dx \cdot f(x)\delta(x - a) = f(a)$ ) e por isso somente MO com caráter *s* em ambos os núcleos A e B apresentam valor diferente de zero como resultado do produto de dois operadores. Consequentemente, MOs com significativo caráter *s* apresentam uma contribuição significativa para o mecanismo FC.

O operador SD também pertence ao mecanismo de spin e fornece uma pequena contribuição de interações distantes do núcleo, o que leva a um termo que corresponde à mistura das contribuições FC/SD, também chamado de termo cruzado. No entanto, enquanto o FC é um termo isotrópico, o SD é anisotrópico e por isso as SSCCs isotrópicas são geralmente governadas somente pelo FC e a contribuição do termo FC/SD é muito pequena.<sup>2,25</sup> Já os acoplamentos anisotrópicos geralmente são governados pelo termo FC/SD e não há contribuição somente do mecanismo FC.

Os operadores OD e OP são relacionados ao mecanismo orbital do acoplamento spin-spin e representam a interação entre o momento magnético nuclear e o movimento orbital dos elétrons. As contribuições desses mecanismos geralmente são muito pequenas comparadas a do mecanismo FC, mas não podem ser negligenciáveis pois em alguns casos específicos elas podem ser importantes, como nas moléculas de HF e N<sub>2</sub>. No caso da HF, os termos FC e OP representam grandes contribuições de mesmo sinal. Além disso, uma contribuição significativa do OP é geralmente presente em acoplamentos entre átomos de flúor como mostrado por Barone *et al.*<sup>28,29</sup> Já na molécula de N<sub>2</sub>, o SD e o OP tem contribuições de aproximadamente duas e quatro vezes a do FC, respectivamente, porém, de sinais contrários.<sup>30</sup>

Além do termo FC/SD, outros termos cruzados resultam entre operadores dependentes de spin e independentes de spin em ambas as Equações 12a e 12b, os quais se cancelam no tratamento não relativístico devido as suas contribuições de mesma magnitude mas de sinais contrários provenientes dos orbitais de spin-alto ( $\alpha$ ) e spin-baixo ( $\beta$ ).<sup>13</sup> Isso é o motivo pelo qual os operadores FC e SD não contribuem para o tensor blindagem nesse nível de teoria.

## 2.2. EFEITOS RELATIVÍSTICOS

Para melhor compreender como os parâmetros de RMN são obtidos na teoria relativística, é importante saber o que são e como os efeitos relativísticos interferem na estrutura eletrônica dos átomos. Portanto, as ideias gerais desses efeitos serão apresentadas e mais detalhes sobre a química quântica relativística podem ser encontrados nas referências<sup>1,3,5,31,32</sup>.

A teoria da relatividade de Einstein tem como fundamento a velocidade constante da luz,  $c = 299.792.458 \text{ m s}^{-1}$ , no vácuo e que nenhuma partícula tem velocidade maior. Já na teoria não relativística de Galilei, a velocidade da luz pode ser incrementada arbitrariamente, ou seja,

$c \rightarrow \infty$ . Os efeitos relativísticos tornam-se importantes e aparentes quando a velocidade de uma partícula corresponde a uma fração substancial de  $c$ . Uma das consequências disso é o aumento da massa da partícula em relação a sua massa quando em repouso, de acordo com a Equação 13.

$$m = m_0 \left( \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right)^{-1} \quad (13)$$

O termo de proporcionalidade entre parênteses na equação acima corresponde ao fator de *Lorentz*,  $\gamma_L$ , o qual pode ser utilizado como um valor indicativo do efeito da relatividade sobre um átomo. No limite não relativístico (NR,  $c \rightarrow \infty$ )  $\gamma_L$  é igual a 1. No caso do elétron, sua velocidade pode ser estimada, em unidades atômicas, por  $v = Z\alpha c$  em que  $\alpha = 1/c$ . O fator de *Lorentz* é obtido através da relação  $v^2/c^2 = (Z\alpha)^2$ , em que quanto maior a carga nuclear, maior será  $\gamma_L$ . Por exemplo, para o hidrogênio ( $Z = 1$ )  $\gamma_L \sim 1,00003$ , enquanto para o mercúrio ( $Z = 80$ ),  $\gamma_L \sim 1,23167$ , portanto, para átomos com  $Z$  grande os elétrons  $1s$  são considerados relativísticos e mais pesados, uma vez que estão mais expostos à carga nuclear. Atualmente, sabe-se que átomos a partir do 4º período da tabela periódica já apresentam efeitos da relatividade em seus parâmetros de RMN.<sup>6</sup>

Um dos principais efeitos da relatividade é a diminuição do tamanho do orbital  $1s$  e que, para manter a ortogonalidade, também gera uma contração dos orbitais  $s$  mais externos. Já os orbitais  $d$  e  $f$  tornam-se maiores e mais difusos, enquanto os orbitais  $p$  são pouco afetados. Normalmente, a contração dos orbitais provocada pelo efeito relativístico causa uma estabilização dos orbitais  $s$ , também conhecido como o “efeito do par inerte”,<sup>33</sup> que explica os estados de oxidação duas unidades menor de elementos do bloco  $p$  do sexto período em comparação com os elementos leves do mesmo grupo. Um exemplo clássico do efeito da relatividade, é a coloração amarela do Au e o estado líquido do Hg à temperatura ambiente, que ocorrem pela estabilização dos orbitais  $6s$ .<sup>1,3</sup> Assim, o termo efeito do “átomo pesado” é frequentemente utilizado quando a relatividade exerce sua influência nas propriedades químicas e espectroscópicas.

O efeito relativístico pode ser contabilizado de duas formas distintas em um cálculo quântico. A primeira corresponde a uma correção na energia cinética devido ao aumento da massa do elétron (Equação 13) e que surge de termos independentes do spin eletrônico no Hamiltoniano, denominado efeito relativístico escalar (SR). A segunda corresponde ao acoplamento entre as coordenadas espaciais e o spin eletrônico, ou seja, a interação do momento magnético de spin eletrônico com o momento angular orbital,  $l$ , denominado spin-órbita (SO), o qual depende de  $Z$  na ordem de  $Z^2/c^2$  e que não é levado em consideração no limite NR.<sup>19</sup> O efeito SO é responsável pela quebra de degenerescência de estados com  $l > 0$ , o que contribui para neutralizar o aumento dos orbitais  $p$ . Vale ressaltar que a diferença entre a descrição relativística do elétron para a descrição NR não está simplesmente na consideração do spin, mas sim do acoplamento SO na equação de Dirac (ED).<sup>34</sup> O spin é introduzido no limite NR através da derivação da ED de forma a considerar o princípio da



exclusão de Pauli.

No Hamiltoniano relativístico proposto por Dirac, a função de onda contém quatro componentes (4c), sendo duas que levam em conta o momento magnético de spin, enquanto que as outras duas correspondem à descrição do elétron e de sua antipartícula, o pósitron. Assim, o Hamiltoniano de Dirac é o mais completo, consistindo de um operador de matriz 4×4. Devido a isso, os cálculos moleculares demandam muito mais recurso computacional, principalmente para a descrição do acoplamento SO, do que os mesmos utilizando Hamiltoniano NR. A inclusão da correlação eletrônica também se torna uma tarefa bastante difícil. Já as correções SR aplicadas a cálculos NR não aumentam significativamente o custo computacional. Assim, com o objetivo de manter uma boa relação entre custo computacional e precisão, existem aproximações de duas componentes (2c), também denominadas por Hamiltonianos “quase relativísticos”, nas quais os graus de liberdade dos pósitrons são congelados.<sup>32,35</sup>

Dentre as aproximações 2c, o Hamiltoniano *Zeroth-Order Regular Approximation* (ZORA)<sup>36–38</sup> ou operador de Chang-Pelliser-Durand é um dos mais utilizados no estudo dos parâmetros de RMN devido a sua precisão na descrição dos efeitos relativísticos SR<sup>39</sup> e SO<sup>40</sup> e dos orbitais de valência de átomos pesados, bem como os orbitais de ligação e de pares de elétrons livres de moléculas contendo átomos pesados, principalmente com cálculos DFT. As descrições detalhadas sobre o método ZORA e como ele descreve os efeitos relativísticos podem ser encontradas nas revisões mais recentes<sup>5,35</sup> e também nos artigos citados nelas.

### 2.2.1. Descrição relativística de $K$ e $\sigma$

A descrição relativística de  $K$  e  $\sigma$  pelo formalismo 2c se assemelha à descrição NR, diferenciando-se pelos operadores que contém um termo que leva em consideração as altas velocidades do elétron próximo ao núcleo. No Hamiltoniano ZORA os efeitos relativísticos SR e SO podem ser separados e são contabilizados pelo termo  $\mathcal{K}$  (Equação 14), que surge da resolução da ED independente do tempo na presença de um potencial externo  $V$ . O fator relativístico  $\mathcal{K}$  é igual a 1 no limite NR.

$$\mathcal{K} = \frac{1}{1 - V/2c^2} \quad (14)$$

Como mencionado na seção 2.1.2, alguns termos cruzados entre os mecanismos dependentes e independentes de spin se cancelam no tratamento NR ou quando apenas a correção SR é considerada, mas contribuem de maneira significativa para a parte paramagnética de ambos os tensores  $K$  e  $\sigma$  sobre a influência do acoplamento SO.

As expressões dos tensores no tratamento relativístico,  $\sigma^{rel}$  e  $K^{rel}$ , podem ser escritas semelhantemente às equações não relativísticas de Ramsey (Equações 12a e 12b), sendo que somente a parte paramagnética da expressão perturbativa é alterada para a inclusão das contribuições do acoplamento SO.<sup>5,19,41</sup>



$$\begin{aligned} \sigma_A^{rel} = & \sum_i^{oc} \langle \phi_i | BD^{m_{A,B}} | \phi_i \rangle \\ & + 2 \sum_i^{oc} \sum_a^{noc} \mathcal{R} \frac{\langle \phi_a | (OZ + SZ)^B | \phi_i \rangle \langle \phi_i | (OP + FC + SD)^{m_A} | \phi_a \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_a} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} K_{AB}^{rel} = & \sum_i^{oc} \langle \phi_i | OD^{m_A, m_B} | \phi_i \rangle \\ & + 2 \sum_i^{oc} \sum_a^{noc} \mathcal{R} \frac{\langle \phi_a | (OP + FC + SD)^{m_B} | \phi_i \rangle \langle \phi_i | (OP + FC + SD)^{m_A} | \phi_a \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_a} \end{aligned} \quad (16)$$

Para o tensor blindagem, há contribuições provenientes de termos cruzados entre os mecanismos (FC+SD)-(OZ+SZ). Os mecanismos OP-OZ e FC-OZ correspondem aos termos principais, sendo esse último originado de uma densidade de corrente induzida pelo mecanismo FC+SD no acoplamento SO e que é sentida pelo OZ.<sup>19</sup> No caso do tensor acoplamento spin-spin os termos cruzados que se tornam relevantes são o FC-OP e o FC-SD (anisotrópico), além de outros com menores contribuições que surgem dos mecanismos dependentes de spin como FC-SD+SD-FC, SD-SD e do independente de spin OP-OP.

Um efeito relativístico importante sobre o  $\sigma$  é a blindagem causada por átomos pesados em seu próprio  $\sigma$ , o qual é conhecido por efeito HAAA (*Heavy Atom – Heavy Atom effect*), ou em átomos leves vizinhos conhecido como efeito HALA (*Heavy Atom – Light Atom effect*), o qual da mesma forma se aplica quando o núcleo vizinho analisado também corresponde a um átomo pesado. O efeito HAAA apresenta uma grande importância para a blindagem absoluta do átomo pesado, no entanto, para deslocamentos químicos que são relativos ao mesmo núcleo em uma molécula referência, o efeito geralmente se cancela. Assim, o efeito HALA é o mais pronunciado nos parâmetros de RMN e investigado em diferentes trabalhos na literatura.<sup>42-46</sup>

O efeito HALA surge devido a uma polarização de spin no átomo pesado provocada pelo acoplamento SO e que se propaga para o núcleo vizinho por meio de ligações covalentes através de um mecanismo semelhante ao FC.<sup>43</sup> Esse mecanismo SO/FC tem origem nos termos cruzados dependentes do spin presentes na Equação 15. Na referência 6 se encontra a mais recente revisão sobre o efeito HALA nos parâmetros  $\sigma$  e  $\delta$ , contendo as principais observações desde o ano de 2004.

### 2.3. EFEITO DO SOLVENTE NA ESPECTROSCOPIA DE RMN

A RMN sempre teve uma estreita relação com efeito de solvente, afinal a análise de determinação estrutural de moléculas pela técnica ocorre na maioria das vezes em solução. Exemplos básicos podem ser encontrados em livros-textos de RMN, como a melhora na separação de picos pelo uso de solventes aromáticos, a observação do desdobramento de sinais

ou a falta de sinais de próton de grupos -OH quando álcoois são dissolvidos em certos solventes, bem como a alteração de equilíbrios conformacionais através da promoção de interações específicas intra- e intermolecular.<sup>47-49</sup> Os parâmetros básicos que caracterizam um núcleo ativo na RMN são sensíveis ao ambiente em que a molécula está contida, o que pode ser considerado um incômodo, levando à complicações na determinação estrutural de moléculas, mas que por outro lado, evidencia uma preciosa informação sobre o efeito da solvatação contido nessa técnica.<sup>50,51</sup>

Qualquer mudança no sistema molecular acarretada pela solvatação, tanto de caráter eletrônico ou geométrico (posições nucleares) levará a mudanças nos tensores blindagem e constante de acoplamento, que são entendidas e previstas. Esses efeitos são bem pronunciados para os núcleos que apresentam uma grande escala de deslocamento químico, como é o caso típico de metais de transição por apresentarem uma grande esfera de coordenação e também para elementos não metálicos como N e P, que apresentam um ou mais pares de elétrons livres. Diferentemente, núcleos como o  $^{13}\text{C}$ , que apresentam uma esfera de coordenação relativamente estável, geralmente não são afetados pelo efeito de solvatação.

O efeito do solvente sobre uma molécula pode ser classificado como direto e indireto, em que o primeiro surge da perturbação da densidade eletrônica do soluto pelo solvente em relação à densidade eletrônica do soluto no vácuo, mas sem alterações na geometria molecular, enquanto que o segundo vem da mudança da geometria do soluto quando o solvente está presente em relação às posições de equilíbrio no vácuo. Assim, uma vez que a geometria muda, a densidade eletrônica do soluto pode também sofrer alterações. No geral, as contribuições para as propriedades magnéticas de RMN são provenientes de i) correções rotovibracionais; ii) anisotropia magnética das moléculas do solvente; iii) interações de van der Waals e iv) distribuição de carga nas moléculas do solvente levando a um campo elétrico agindo sobre o soluto e que afeta o gradiente do campo elétrico, o qual está relacionado com o mecanismo de relaxação T1. No entanto, a separação desses efeitos só pode ser realizada utilizando métodos teóricos, pois somente o efeito total do solvente é observado experimentalmente.<sup>52</sup>

## 2.4. DINÂMICA MOLECULAR

O estudo de líquidos ou de moléculas em solução muitas vezes é um desafio muito grande, pois diferentes fenômenos físicos e químicos podem ocorrer ao mesmo tempo e algumas informações só podem ser obtidas através de métodos computacionais. Para isso, a MD pode ser utilizada para investigar as propriedades estruturais e dinâmicas de um sistema na fase líquida. Os métodos de MD são capazes de fornecer trajetórias sobre uma superfície de energia potencial (PES), das quais podem ser avaliadas as conformações visitadas por uma molécula e a partir delas calcular, através de mecânica quântica, as propriedades de interesse como uma média. Esse protocolo computacional, utilizando configurações da MD e tratamento quântico das interações soluto-solvente explícitas, foi desenvolvido primeiramente

no início dos anos 90 para descrição do espectro vibracional da água líquida.<sup>53</sup> Nos anos seguintes esse método foi aplicado para cálculos de diferentes propriedades de sistemas em fase líquida como acoplamento quadrupolar,<sup>54</sup> espectro eletrônico,<sup>55</sup> deslocamentos químicos,<sup>56</sup> acoplamentos de ressonância paramagnética nuclear<sup>57</sup> e SSCCs.<sup>58</sup>

Nos métodos de MD clássica, as equações de movimento de Newton são resolvidas numericamente para um sistema de partículas, produzindo assim uma distribuição do espaço de fase (posições e momentos) em função do tempo.<sup>59</sup> A maioria desses métodos envolvem o uso de potenciais empíricos em que as interações entre as partículas são descritas através de um potencial efetivo denominado campo de força, que correspondem a equações matemáticas simples para descrever os potenciais de ligação, estiramentos, torções angulares, ângulos diedros, bem como interações de van der Waals e eletrostáticas entre os átomos. O campo de força geralmente é parametrizado com base em dados experimentais ou ajustando-o a cálculos quânticos aplicados a pequenos fragmentos moleculares, grupos funcionais ou ligações químicas específicas.

A MD clássica representa um sucesso enorme no que diz respeito ao tratamento, desde líquidos e sólidos simples até sistemas biológicos, como proteínas e ácidos nucleicos com milhares de átomos. Entretanto, o uso de campo de força para representação do sistema apresenta algumas deficiências e limitações, por exemplo, é comum a falta de transferibilidade dos parâmetros de um campo de força para outro. Mas o principal problema é o fato de que os campos de força geralmente assumem uma conectividade específica entre os átomos e, devido a isso, quebra e formação de ligações químicas não podem ser descritas. Isso pode ser contornado por métodos semi empíricos, mas que também precisam ser reparametrizados para cada tipo de ligação química ou por métodos híbridos, os quais descrevem parte do sistema com mecânica quântica e outra parte com mecânica clássica, denominados QM/MM.

A alternativa para a MD clássica são os métodos de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD),<sup>60</sup> os quais são considerados o estado da arte no estudo de interações soluto-solvente, fornecendo uma visão microscópica realística de propriedades estruturais de moléculas, do efeito do solvente e, principalmente, da coordenação de ligantes e de eventos onde a quebra e formação de ligações químicas são importantes.

## 2.5. DINÂMICA MOLECULAR *Ab Initio*

A essência da AIMD consiste em determinar, “em tempo real”, as forças que atuam nos núcleos a partir de cálculos de estrutura eletrônica que são realizados conforme a trajetória da dinâmica molecular é gerada. A AIMD tem como ponto de partida a equação de Schrödinger dependente do tempo (Equação 17) e seu Hamiltoniano para os graus de liberdade eletrônico  $r$  e nuclear  $R$ , por conter a informação sobre a dependência temporal da função de onda do sistema representado por ela mesma.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t) = \hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t) \quad (17)$$

No respectivo Hamiltoniano descrito pela Equação 18, a carga elementar é representada por  $e$ , a massa do núcleo  $A$  representada por  $m_A$  e o número atômico dos núcleos  $A$  e  $B$  são representados por  $Z_A$  e  $Z_B$ . O primeiro e segundo termos do Hamiltoniano descrevem a energia cinética nuclear ( $\hat{T}_N$ ) e eletrônica ( $\hat{T}_e$ ), respectivamente. O terceiro, quarto e quinto termos representam a energia potencial do sistema ( $\hat{V}$ ), descrevendo a atração núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo, respectivamente.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_A \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A,i} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \end{aligned} \quad (18)$$

A estratégia é derivar equações análogas à mecânica clássica a partir da equação de Schrödinger. Isso permite a representação intuitiva dos átomos como pontos de carga, ao invés de ondas. Existem duas aproximações comuns para a separação da função de onda total em 2 formas mais facilmente tratáveis, que permitem que essa conexão seja feita. A diferença está em como as variáveis espaciais e temporais são distribuídas dentro de um produto para a função de onda total.

A primeira aproximação para expandir a função de onda total é a do campo auto-consistente dependente do tempo (TDSCF), em que se preserva a dependência temporal eletrônica<sup>61</sup>. Ela consiste de uma “teoria do campo médio” em que os elétrons são tratados quanticamente através de uma função de onda dependente do tempo, enquanto que os núcleos se comportam como partículas clássicas.

A equação clássica para o movimento nuclear é então definida em um potencial efetivo eletrônico dependente das posições nucleares fixas em um tempo  $t$ , na forma da Equação 19. O potencial efetivo  $V_e^E$ , conhecido como potencial de Ehrenfest<sup>62</sup>, é derivado do valor médio do Hamiltoniano eletrônico,  $V_e^E = \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle$ .

$$m_A \ddot{\mathbf{R}}_A(t) = -\nabla_A V_e^E([\mathbf{R}_A(t)]) \quad (19)$$

A segunda aproximação baseia-se na diferença de tamanho e velocidade dos elétrons e núcleos. Deste modo, a representação da função de onda total pode ser proposta como a soma sobre todos os possíveis estados eletrônicos de um produto de funções de onda eletrônica e nuclear. Neste caso, diferente da aproximação auto-consistente dependente do tempo, a função de onda eletrônica é estática e, conseqüentemente, a função de onda nuclear apresenta dependência temporal.

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \psi_l(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \Phi_l(\{\mathbf{R}\}, t) \quad (20)$$

A função de onda eletrônica ( $\psi_l$ ) depende de ambas coordenadas eletrônicas e nucleares, enquanto que a função de onda nuclear ( $\Phi_l$ ) é dependente do tempo e das coordenadas nucleares. Assume-se que a função de onda eletrônica e seus correspondentes autovalores adiabáticos são conhecidos para quaisquer configurações nucleares, além de serem discretos e ortonormalizados. A equação de movimento Newtoniana para o núcleo  $A$  é representada pela Equação 21

$$m_A \ddot{\mathbf{R}}_A = -\nabla_A V_k^{BO}([\mathbf{R}_A(t)]) \quad (21)$$

Assim, ao contrário da primeira aproximação em que os elétrons evoluem explicitamente conforme a equação de Schrödinger dependente do tempo, nesse caso o potencial de Born-Oppenheimer ( $V_k^{BO}$ ) é obtido resolvendo a equação de Schrödinger estática juntamente com a Equação 21, de movimento clássico nuclear, para o estado eletrônico  $k$  no tempo  $t$ .

As aproximações apresentadas acima (o detalhamento completo pode ser encontrado na referência 60), no entanto, apresentam um custo computacional que aumenta em torno de  $10^N$  vezes conforme o tamanho do sistema, sendo  $N$  o número de graus de liberdade ativos do sistema. Devido a isso, outras aproximações foram desenvolvidas com o objetivo de tornar o método AIMD exequível, sendo a proposta de Car-Parrinello<sup>63,64</sup> considerada um marco na área até os dias atuais.

## 2.6. DINÂMICA MOLECULAR DE CAR-PARRINELLO

Entre os métodos de AIMD, a dinâmica molecular de Car-Parrinello (CPMD) apresenta a melhor relação entre demanda computacional e precisão pela “unificação” do método de dinâmica molecular e da DFT a partir das equações de Kohn-Sham (KS).<sup>20,60,65</sup> A eficiência da CPMD é devida à integração das equações de movimento por uma escala de tempo longa e pela evolução dinâmica do subsistema eletrônico, o que reduz o número de cálculos em uma ordem de magnitude quando comparado a outros métodos de AIMD como Ehrenfest e Born-Oppenheimer. Na dinâmica Ehrenfest a função de onda eletrônica é obtida por uma otimização através do campo auto consistente no início da simulação e, assim, propagada pelo tempo conforme os núcleos são movimentados. Já na dinâmica de Born-Oppenheimer (BOMD) uma total otimização da função de onda eletrônica pelo campo auto consistente deve ser feita a cada passo da simulação, considerando as posições nucleares. Como as equações de movimento na BOMD são integradas na escala de tempo do movimento nuclear, o intervalo de tempo utilizado para cada passo da simulação pode ser grande.<sup>66</sup> A CPMD, por sua vez, pode ser racionalizada como uma combinação das vantagens de cada uma das técnicas (grande intervalo de tempo para cada passo da simulação e propagação da função de onda

simplificada), minimizando significativamente o custo computacional. No contexto da DFT, as equações de movimento da CPMD são obtidas a partir da Equação 22.<sup>63</sup>

$$\mathcal{L}_{CP} = \mu \sum_i \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_A m_A \dot{\mathbf{R}}_A^2 - \langle \psi_0 | \hat{H}_e^{KS} | \psi_0 \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (22)$$

Na equação acima,  $\mathcal{L}_{CP}$  representa a Lagrangiana de Car-Parrinello e  $\phi_i$  são os orbitais de KS. Os dois primeiros termos correspondem às energias cinéticas eletrônica (fictícia) e nuclear (clássica), enquanto o terceiro contém a energia potencial eletrônica (para um dado conjunto de coordenadas nucleares) e o quarto termo inclui multiplicadores de Lagrange para manter a ortonormalidade dos orbitais. O parâmetro  $\mu$  corresponde a uma quantidade não física denominada “massa fictícia de elétrons” inserida na abordagem da CPMD para associar uma dinâmica Newtoniana aos orbitais eletrônicos e acoplar a propagação dos graus de liberdade eletrônico e nuclear.<sup>67</sup> Vale ressaltar que na CPMD os núcleos são tratados classicamente. Através das equações associadas de Euler-Lagrange (Equações 23a e 23b), são obtidas as correspondentes equações Newtonianas de movimento para núcleos e elétrons, Equações 24 e 25, respectivamente.

$$\frac{-d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_A} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_A} = 0 \quad (23a)$$

$$\frac{-d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}_i^*} + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_i^*} = 0 \quad (23b)$$

$$m_A \ddot{\mathbf{R}}_A(t) = -\nabla_A \left\langle \psi_0 \left| \hat{H}_e^{KS} \right| \psi_0 \right\rangle \quad (24)$$

$$\mu \ddot{\phi}_i = -H_e^{KS} \phi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j \quad (25)$$

As Equações 24 e 25 são similares às equações das dinâmicas de Ehrenfest e BOMD, desde que  $\mu$  seja nulo.

Na CPMD a estrutura eletrônica é otimizada para a configuração nuclear inicial, permanecendo em seu estado fundamental de menor energia,  $E_{min}^{\phi,KS}$  (o sistema eletrônico é dito “resfriado”), durante a evolução temporal do movimento nuclear. Para garantir a separação adiabática entre os graus de liberdade eletrônico e nuclear, evitando que haja transferência de energia dos núcleos para os elétrons e mantendo o sistema próximo a uma superfície de Born-Oppenheimer, a diferença entre a frequência eletrônica mais baixa,  $\omega_e^{min}$  e a frequência iônica mais alta,  $\omega_I^{max}$  deve ser grande.<sup>60</sup> Sendo  $\omega_e^{min}$  estimada de acordo com relação dada na Equação 26.

$$\omega_e^{min} \propto \left( \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{\mu} \right)^{1/2} \quad (26)$$

Assim, uma vez que  $\omega_e^{max}$  e a diferença  $E_{LUMO} - E_{HOMO}$  são dependentes do sistema, a adiabaticidade só pode ser controlada através da escolha do valor do parâmetro  $\mu$ .

Car e Parrinello<sup>63</sup> mostraram que se  $\mu$  for suficientemente pequeno, os elétrons e núcleos são desacoplados adiabaticamente. No entanto, a escolha de  $\mu$  não pode ser feita de forma arbitrária, uma vez que ao reduzi-lo as frequências  $\omega_e^{min}$  e  $\omega_e^{max}$  aumentam. Além disso, o intervalo de tempo de cada passo da simulação,  $dt$ , é inversamente proporcional a frequência máxima. Ou seja, ao diminuir  $\mu$ , a  $\omega_e^{max}$  aumenta e conseqüentemente menor deve ser o  $dt$ , o que eleva drasticamente a demanda por recursos computacionais. Por isso, o valor de  $\mu$  é geralmente definido entre 400-1000 u.a., mas ainda há uma grande discussão sobre esses valores na literatura.

Já a escolha de  $dt$  fica então condicionada à escala de tempo do movimento nuclear ( $\tau_n \sim 10$  fs) que pode ser estimada pela frequência vibracional mais alta do sistema utilizando a aproximação harmônica ( $\omega = \sqrt{k/M}$ ), ou seja, a frequência da menor massa atômica presente no sistema. O  $\tau_n$  é considerado um limite superior para o  $dt$ , o qual é tipicamente escolhido de tal forma que  $dt \sim \tau_n/10$ . De forma prática, de acordo com inúmeras investigações reportadas na literatura de diferentes sistemas simulados, foi definido que na CPMD intervalos de tempo entre 5–10 u.a. (0,12–0,24 fs) adequam-se bem aos valores de  $\mu$  citados acima. Dessa forma fica garantido que a integração das equações de movimento será realizada em um intervalo de tempo suficiente para descrever todos os movimentos das partículas do sistema, evitando fenômenos físicos espúrios, bem como a manutenção da adiabaticidade.

Uma forma rotineiramente empregada para aumentar o valor de  $\mu$  e utilizar um  $dt$  grande, mantendo a adiabaticidade do sistema é a substituição dos átomos de hidrogênio por deutério.<sup>68</sup> Muitas vezes essa substituição também fornece melhores resultados para a simulação de alguns sistemas, como é o caso da elucidação estrutural da água líquida<sup>69,70</sup>

Muitas implementações do método CPMD usam funções de onda plana (FOPs) juntamente com a DFT, uma vez que é um método eficiente e conveniente nesse tipo de dinâmica. O desenvolvimento da FOP tem sua origem na física do estado sólido, devido à habilidade de produzir um potencial periódico através de condições de contorno para uma dada célula unitária. As FOPs são funções independentes da posição nuclear, ou seja, são inerentemente deslocalizadas e especialmente úteis para sistemas solvatados.<sup>71</sup>

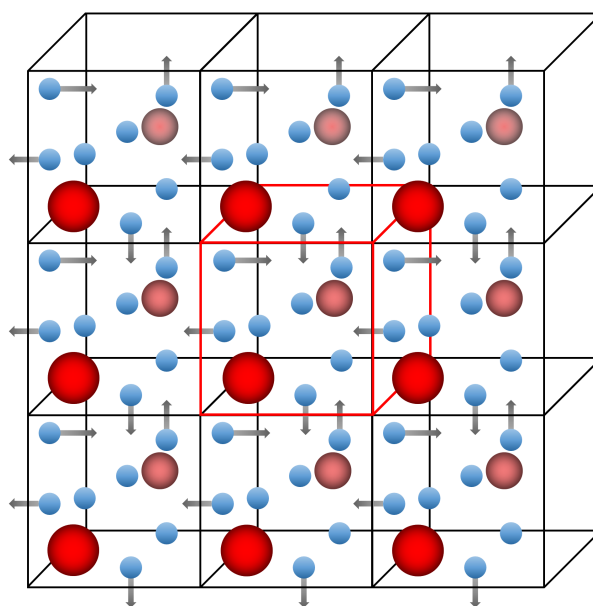
Tipicamente, somente os elétrons de valência participam de quebras e formações de ligações químicas, enquanto os elétrons do caroço são inertes. Neste contexto das FOPs, é natural a escolha da redução do custo computacional considerar somente os elétrons de valência. Isso é contemplado considerando todos os elétrons do caroço representados por um potencial efetivo. A aproximação da função de onda + pseudo potencial é vantajosa para o DFT em estudo de sistemas altamente deslocalizados. Outra importante e natural consideração



é a introdução da temperatura na simulação. No caso do método CPMD, isto é feito através do algoritmo Verlet<sup>68,72</sup> (versão adaptada em combinação com o termostato Nosé-Hoover<sup>73,74</sup> para a dinâmica). A temperatura é introduzida nos termos de momento nuclear e eletrônico, (Equações de movimento 24 e 25).<sup>75</sup>

Para realizar uma simulação é necessária uma boa configuração inicial do sistema, a qual pode ser obtida através de uma otimização utilizando métodos quânticos ou por uma simulação prévia com métodos de dinâmica molecular clássica. Em simulações de dinâmica molecular, geralmente são utilizadas condições periódicas de contorno (PBC), em que as moléculas são colocadas em uma caixa com um tamanho correspondente à densidade experimental nas condições termodinâmicas desejadas. Essa caixa é então replicada em todas as direções do espaço a fim de criar um sistema que tenda ao infinito mas com o número de moléculas e o volume se mantendo constantes. O movimento das partículas das réplicas ocorre de maneira idêntica à da caixa principal, como ilustrado na Figura 3, para evitar os limites das paredes da caixa.

**Figura 3** – Ilustração da condição periódica de contorno utilizada em uma simulação de dinâmica molecular.



Fonte: O autor

O sistema então é posto para evoluir sob um *ensemble* estatístico específico em que parâmetros termodinâmicos podem ser mantidos constantes, como o canônico em que o número de átomos, volume e a temperatura são constantes (NVT), o microcanônico com o número de átomos, volume e energia constantes (NVE) e o isotérmico-isobárico em que o número de átomos, a pressão e a temperatura constantes (NPT). A escolha do *ensemble* dependerá do objetivo do estudo e do sistema investigado.

Para controlar a precisão dos cálculos com FOP, utiliza-se o parâmetro de corte da energia cinética,  $E_{cut}$ , o qual definirá o número de FOPs do conjunto de base para uma célula



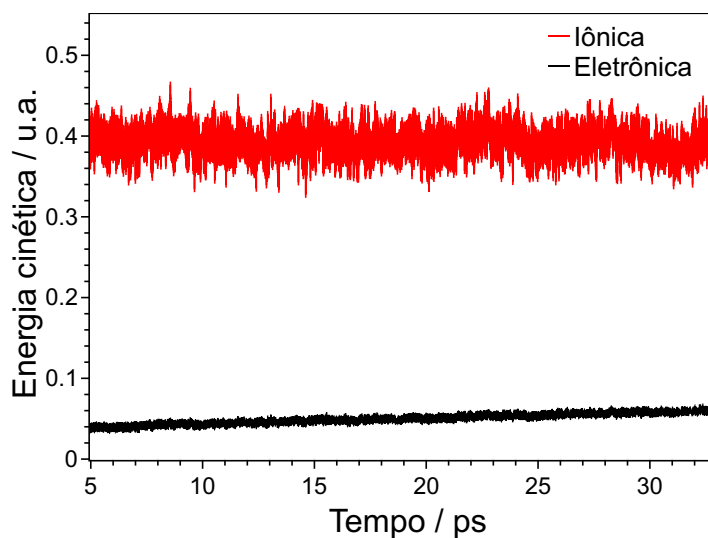
de simulação, de acordo com a Equação 27 em que  $\Omega$  corresponde ao volume da caixa de simulação.

$$N_{FOP} = \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (27)$$

Além dos orbitais, a densidade também é expandida usando FOPs, sendo obtida como o quadrado dos orbitais de KS e com corte necessário para essa expansão igual a  $4E_{cut}$ .<sup>76</sup> Para manter a consistência com a expansão dos orbitais, a densidade deve conter oito vezes mais FOPs do que o necessário para os orbitais. Uma vantagem é que o número de FOPs necessárias para descrever a densidade cresce linearmente, enquanto que o número de funções em um conjunto de bases de orbitais atômicos aumenta quadraticamente em relação ao tamanho do sistema.<sup>60</sup> Portanto, para melhorar a qualidade das funções de base, pode-se aumentar o  $E_{cut}$  e desse modo incluir mais FOPs.

Entretanto, mesmo com o uso de uma boa configuração inicial quatro principais parâmetros precisam ser examinados para garantir que a simulação de CPMD foi realizada de forma correta: i) a superfície de energia potencial flutua em função do tempo de simulação e não mostra nenhum desvio, caso contrário, o sistema ainda está evoluindo para o estado de equilíbrio desejado; ii) a constante de movimento não deve apresentar nenhum desvio, caso contrário alguma integração numérica ou outros problemas relacionados podem ter algo errado; iii) a temperatura média do oxigênio e do hidrogênio é a temperatura desejada no conjunto canônico quando a simulação ocorre em meio aquoso; iv) a razão entre a energia cinética dos íons e dos elétrons deve ser grande o suficiente para satisfazer a separação adiabática, como mostrado na Figura 4.

**Figura 4** – Energia cinética fictícia dos elétrons (linha preta) e energia cinética dos íons (linha vermelha) em função do tempo em uma simulação de CPMD.



Fonte: O autor

### 2.6.1. Escolha do funcional de densidade

Outro ponto fundamental para a realização de simulações baseadas na DFT é a escolha do funcional de densidade que contém os potenciais de troca e correlação, XC, utilizados para o tratamento quântico dos elétrons. Assim como para qualquer cálculo teórico a precisão dos resultados e o desempenho computacional estão atrelados a essa escolha.

A energia total em cálculos DFT é obtida pelas contribuições apresentadas na Equação 28 em que  $E_{\text{ext}}$  é o potencial externo resultante da energia de interação núcleo-elétron e núcleo-núcleo,  $E_{\text{cin}}$  é a energia cinética,  $E_{\text{H}}$  é a energia de interação média de Coulomb dos elétrons, também chamada de energia de Hartree e  $E_{\text{XC}}$  é a energia eletrônica de troca e correlação.

$$E^{\text{DFT}}[\rho] = E_{\text{ext}} + E_{\text{cin}} + E_{\text{H}} + E_{\text{XC}} \quad (28)$$

Dentre essas diferentes contribuições de energia, somente para a  $E_{\text{XC}}$  não é conhecida uma forma exata de calcular e, por isso, diferentes aproximações para esse termo foram propostas e implementadas em programas de cálculos quânticos. Atualmente, os funcionais amplamente utilizados em simulações por AIMD são aqueles baseados na aproximação do gradiente generalizado (GGA) por apresentarem uma boa relação custo computacional *versus* precisão. Os funcionais GGA tem como característica principal a inclusão do gradiente da densidade eletrônica  $[\nabla_{\rho}(r)]$ , para levar em conta a não homogeneidade da respectiva densidade tal como presente nos sistemas reais.

Dentre os vários funcionais GGA, o de Perdew, Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>77</sup> é um dos mais utilizados em dinâmicas *ab initio* por ser derivado de forma a considerar a maioria das propriedades físicas que um funcional exato deve ter<sup>78,79</sup>, ou seja, ele não é ajustado a nenhum tipo de sistema ou parametrizado com base em dados experimentais. Por exemplo, o funcional BLYP, o qual é também bastante utilizado, contém um parâmetro para energia de troca proposto por Becke (B)<sup>80</sup> ajustado para seis átomos dos gases nobres e outros quatro parâmetros para a energia de correlação propostos por Lee-Yang-Parr (LYP)<sup>81</sup> ajustados para o átomo de hélio.

Entretanto, os funcionais do tipo GGA apresentam duas importantes deficiências que são intrínsecas de sua concepção. A primeira é a presença do erro de auto-interação,<sup>82,83</sup> que consiste do não cancelamento da energia de troca com a energia de Coulomb resultantes de uma interação hipotética de um elétron com ele mesmo. Como consequência disso, a densidade eletrônica é muito deslocalizada, o que leva a descrições inadequadas de propriedades e efeitos.<sup>84,85</sup> No caso de simulações tendo como solvente a água, isso resulta em polarizabilidade, momentos de dipolo e forças das ligações de hidrogênio superestimadas, o que dificulta o movimento rotacional das moléculas e leva a uma estrutura semelhante a da água no estado sólido.<sup>86</sup> Esse problema pode ser contornado, de maneira indireta e aproximada, aumentando a temperatura ideal para a simulação em torno de 50 K a 100 K dependendo do sistema simulado.<sup>87</sup> Isso faz com que haja uma redução na energia das ligações

de hidrogênio da água, aproximando-se do sistema líquido. Lin *et al.*<sup>88</sup> reportaram que o uso do funcional PBE revisado (revPBE) sem a necessidade de elevação da temperatura também fornece a estrutura da água líquida com melhor concordância com os dados experimentais.

Apesar das soluções citadas serem convenientes e fornecerem resultados aceitáveis, a forma considerada mais precisa para resolver o problema de auto-interação é a inclusão de uma fração da energia de troca exata (energia de Hartree-Fock,  $E_{XX}^{HF}$ )<sup>89,90</sup> nos funcionais GGA, o que leva ao uso dos funcionais conhecidos como híbridos. A inclusão de  $E_{XX}^{HF}$  também contribui para diminuir a deslocalização eletrônica excessiva do GGA, o que faz com que a força das ligações de hidrogênio sejam menos superestimadas. Nesses funcionais a energia de troca e correlação é escrita conforme a Equação 29 em que  $E_X^{GGA}$  e  $E_C^{GGA}$  são as energias de troca e correlação do funcional GGA e o parâmetro  $c$  corresponde a fração da energia de troca exata que depende de cada funcional.<sup>89</sup> Por exemplo, para o funcional PBE0 o valor é  $c = 0,25$ , enquanto que as energias  $E_X^{GGA}$  e  $E_C^{GGA}$  são provenientes do funcional PBE.

$$E_{XC}[\rho] = E_C^{GGA} + cE_{XX}^{HF} + (1 - c)E_X^{GGA} \quad (29)$$

Embora o uso de funcionais de densidade híbridos seja considerado mais preciso por representar uma melhora frente às deficiências dos funcionais GGA, seu uso em simulações por AIMD ainda é limitado, pois os cálculos de troca exata aumentam muito o custo computacional. No caso de cálculos que utilizam FOPs como conjunto de bases esse custo aumenta em uma relação de  $N^3$ , sendo  $N$  o tamanho do sistema. Por isso, muitos avanços ainda estão sendo realizados para tornar possível a realização de simulações para sistemas grandes com esse tipo de funcional.<sup>91,92</sup>

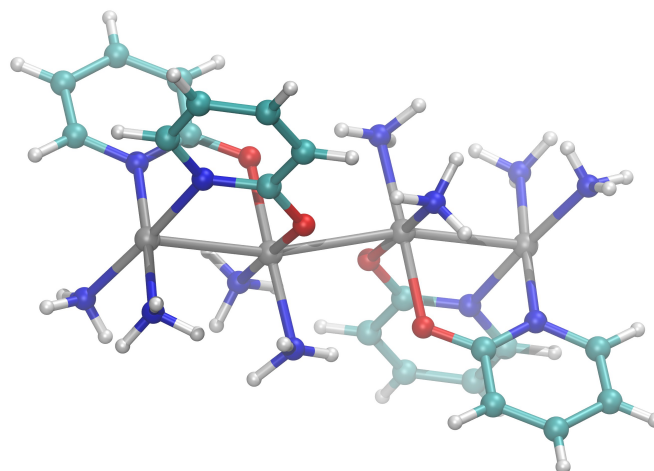
A segunda deficiência do funcional GGA é a falta da correlação eletrônica não-local, a qual é responsável pela descrição das interações de van der Waals. Isso é solucionado através da adição explícita de interações de van der Waals, como correções de Grimme.<sup>93</sup>

## 2.7. COMPLEXOS DINUCLEARES DE PLATINA(III)

Complexos dinucleares de Pt<sup>III</sup> foram sintetizados pela primeira vez em 1908 através do tratamento de *cis*-Bis(acetonitrila)dicloroplatina(II) com Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>94</sup> Um dos primeiros complexos dinucleares de Pt<sup>III</sup> evidenciado por raio X de monocristal foi o azul *cis*-diaminoplatinato  $\alpha$ -piridonato, que consiste de dois grupos amidatos  $\alpha$ -piridonato em ponte com os centros metálicos de Pt pelos nitrogênios amídicos e átomos de oxigênio (Figura 5).<sup>95,96</sup>

Esses compostos foram caracterizados com uma estrutura polimérica/oligomérica de coloração azul, envolvendo ligações entre dois átomos de Pt d<sub>7</sub>, sendo conhecidos como complexos azuis de platina.<sup>97</sup> Complexos de Pt<sup>III</sup> são caracterizados por apresentar uma ligação Pt–Pt formal devido à interação entre os orbitais  $\sigma$  HOMO e  $\sigma^*$  LUMO resultante da combinação simétrica e assimétrica dos orbitais  $d_z^2$ .

**Figura 5** – Estrutura dimérica do primeiro complexo dinuclear de Pt<sup>III</sup> ([Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>ON)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) sintetizado e caracterizado por raio X de monocristal por Barton e colaboradores em 1977.<sup>95</sup> Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Pt = prata.



Fonte: O autor

Tipicamente, ligantes em ponte, tais como o amidato,<sup>98</sup> acetato,<sup>99</sup> tiocianatos,<sup>100</sup> sulfatos,<sup>101</sup> e fosfatos<sup>102</sup> conectam os dois centros metálicos pelos fragmentos NCO, NCS ou OXO (X = C, S, P). Por outro lado, complexos mononucleares de Pt<sup>III</sup> são instáveis e raros, em parte relacionado a natureza reativa do elétron desemparelhado representado por um orbital  $d_z^2$ .<sup>103</sup> Dímeros de Pt<sup>II</sup> também são reportados na literatura, porém, devido a grande diferença energética entre  $\sigma$  HOMO e  $\sigma^*$  LUMO, a ligação Pt–Pt é menos estável.<sup>104</sup> Assim, a ligação Pt-Pt desempenha um papel fundamental sobre a estabilidade desses complexos.

Do ponto de vista estrutural, os complexos dinucleares são classificados como *Head-to-Head* (HH) e *Head-to-Tail* (HT), em que, no primeiro a mesma platina é coordenada por dois átomos de nitrogênio e oxigênio, constituindo dois átomos de platina não equivalentes em relação ao tipo de ligação metal-ligante: Pt [N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Pt[N<sub>4</sub>]. Enquanto que no caso HT, cada átomo de platina é coordenado por dois átomos diferentes, constituindo dois átomos de platina equivalentes: Pt[N<sub>3</sub>O].<sup>105</sup>

O interesse nos complexos azuis de platina, inicialmente, foi motivado por suas potenciais aplicações como drogas no tratamento de câncer,<sup>106–108</sup> especialmente após a descoberta da atividade antitumoral da cisplatina por Rosberg e colaboradores.<sup>109–112</sup> A capacidade de construir cadeias oligoméricas unidimensionais tais como fios contendo interações metal-metal com valência mista (Pt<sup>II</sup> e Pt<sup>IV</sup>)<sup>113–115</sup> também chamou a atenção para aplicações, como diodos emissores de luz, células fotovoltaicas e sensores moleculares.<sup>116</sup>

Além disso, foram encontradas propriedades interessantes nesses compostos, tais como eletrocromismo,<sup>115</sup> fotoluminescência,<sup>117,118</sup> condutividade,<sup>119</sup> espectroscópicas<sup>120</sup> e catalíticas.<sup>121–123</sup> No entanto, muitos desses processos ocorrem em solução, onde o papel do solvente pode ter um grande impacto nas propriedades e no comportamento dos complexos.<sup>121,122,124</sup> As tendências experimentais encontradas para os parâmetros

espectroscópicos de RMN de Pt<sup>III</sup> também são afetadas pelos ligantes axiais devido ao efeito *cis/trans*, da mesma forma já conhecida para complexos de Pt<sup>II</sup> e Pt<sup>IV</sup>.<sup>6,103,125-128</sup>

No início dos anos 2000, Matsumoto e colaboradores estudaram a cinética de complexos de Pt<sup>III</sup> por espectroscopias de UV-VIS e RMN.<sup>129,130</sup> Os autores também reportaram a investigação do mecanismo da reação de substituição de complexos HH e HT com ligantes  $\alpha$ -piridonato,  $\alpha$ -pirrolidonato e pivalamidato em ponte utilizando RMN de <sup>195</sup>Pt.<sup>105,131-136</sup> As características da reatividade observada são refletidas no deslocamento químico ( $\delta^{195}\text{Pt}$ ) e na constante de acoplamento Pt-Pt ( $^1J_{\text{PtPt}}$ ) do espectro de RMN de <sup>195</sup>Pt. O efeito do solvente pode ser responsável por mudanças estruturais dos complexos, influenciando a estrutura eletrônica da ligação Pt-Pt em solventes de polaridades diferentes. Além disso, a ligação Pt-Pt pode ser polarizada gerando complexos com um caráter L-Pt<sup>IV</sup>-Pt<sup>II</sup>-L, o que incidirá nos valores dos parâmetros de RMN de <sup>195</sup>Pt.

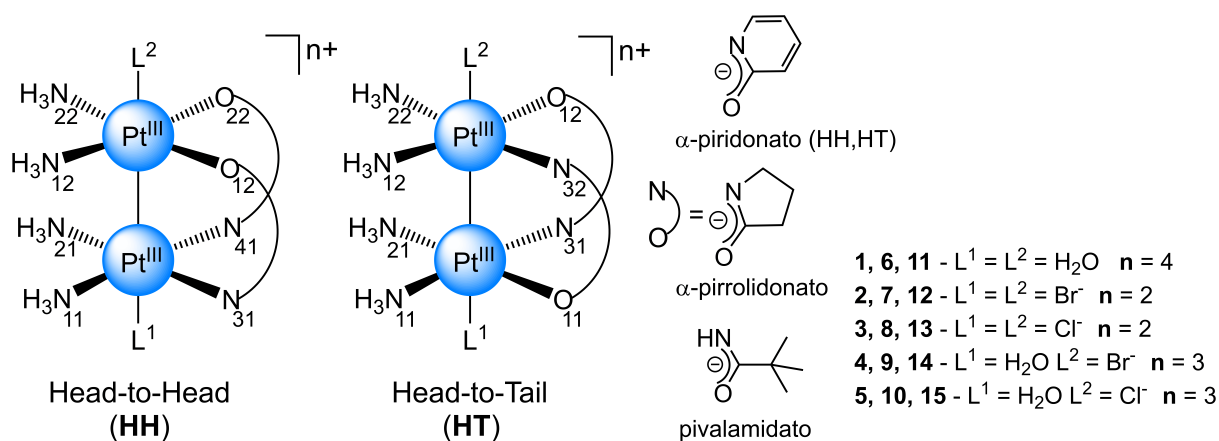
Na perspectiva teórica, tais parâmetros de RMN podem ainda ser correlacionados com estados de oxidação e efeitos relativísticos pronunciados na camada de valência dos átomos pesados. Particularmente, a compreensão das tendências experimentais dos parâmetros de RMN de <sup>195</sup>Pt até o momento é um grande desafio, pois a modelagem teórica requer um tratamento confiável dos efeitos relativísticos, bem como da influência dinâmica do solvente cuja importância para a precisão dos dados calculados foi reportada em vários estudos na literatura.<sup>137-140</sup> No caso de complexos de Pt<sup>III</sup>, eles apresentam uma faixa ampla de deslocamento químico (-6000 ppm a 12000 ppm) que abrange as faixas de Pt<sup>II</sup> e Pt<sup>IV</sup>. Já a SSCC entre <sup>195</sup>Pt e outro núcleo magneticamente ativo em solução pode variar de poucos Hertz a mais de 140 kHz. Essas grandes faixas revelam que quaisquer mudanças, mesmo que pequenas, no ambiente químico em que estes compostos estão inseridos e/ou em suas estruturas eletrônicas podem alterar drasticamente os parâmetros de RMN. Devido à isso, há uma complexidade envolvida nos cálculos de  $\delta^{195}\text{Pt}$  e  $^1J_{\text{PtPt}}$  que dificulta muito a tarefa de encontrar um modelo computacional ideal. Por isso, os complexos de Pt<sup>III</sup> são bastante interessantes por representarem um caso específico para avaliar o nível de acurácia dos métodos teóricos atuais.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

Com base no que foi exposto, o principal objetivo do presente trabalho é elucidar a dinâmica do efeito do solvente água nos parâmetros de RMN da série de complexos de platina(III) apresentados na Figura 6. Esses complexos foram caracterizados experimentalmente por Matsumoto e colaboradores em 2006 através de RMN de  $^{195}\text{Pt}$ .<sup>105</sup> Eles consistem de compostos com os ligantes equatoriais  $\alpha$ -piridonato,  $\alpha$ -pirrolidonato e pivalamidato que estabilizam a ponte entre dois átomos de  $\text{Pt}^{\text{III}}$ .

**Figura 6** – Complexos *Head-to-Head* (HH) e *Head-to-Tail* (HT) investigados nesse trabalho.



Os ligantes em ponte são conectados aos átomos de Pt nas posições HH e HT nos complexos contendo o ligante  $\alpha$ -piridonato. Para os demais complexos contendo os ligantes  $\alpha$ -pirrolidonato e pivalamidato só é encontrada a forma HH. Em relação aos ligantes axiais, esses correspondem aos íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ , bem como moléculas de água ou também denominado ligante aqua.

Os compostos numerados de **1** a **5** correspondem aos complexos com ligante  $\alpha$ -piridonato nas posições HH (**1<sup>HH</sup>** a **5<sup>HH</sup>**) e HT (**1<sup>HT</sup>** a **5<sup>HT</sup>**), de **6** a **10** com ligante  $\alpha$ -pirrolidonato e de **11** a **15** com ligante pivalamidato. No decorrer do texto os complexos também serão referidos, em relação aos diferentes ligantes axiais, como diaqua ( $L^1 = L^2 = \text{H}_2\text{O}$ ), de forma genérica como aquahalo ( $L^1 = \text{H}_2\text{O}$ ;  $L^2 = \text{X}^-$ ) e dihalo ( $L^1 = L^2 = \text{X}^-$ ), bem como pelas formas específicas aquacloro e dicloro ( $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ), aquabromo e dibromo ( $\text{X}^- = \text{Br}^-$ ).

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desta tese são:

1. Desenvolver uma abordagem teórica combinando o método CPMD com cálculos DFT

relativísticos de SSCC entre átomos de Pt<sup>III</sup> ( $^1J_{PtPt}$ ), tensor blindagem ( $\sigma^{195Pt}$ ) e deslocamento químico ( $\delta^{195Pt}$ ) para os complexos de platina(III).

2. Descrever o efeito do solvente e as interações soluto-solvente em solução aquosa de forma dinâmica.
3. Avaliar as diferentes contribuições para os parâmetros de RMN utilizando modelos estático (única conformação otimizada para o equilíbrio) e dinâmico ( $n$  conformações obtidas de simulações de CPMD).
4. Avaliar os efeitos *cis/trans*, causados pelos diferentes ligantes axiais, nos comprimentos das ligações químicas Pt–Pt, Pt–L<sub>axial</sub> e Pt–L<sub>eq</sub> e suas influências nas estruturas moleculares dos complexos.
5. Racionalizar o efeito do solvente nos parâmetros de RMN de  $^{195}Pt$  e na ligação Pt–Pt através de análises de orbitais moleculares canônicos e localizados.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. SIMULAÇÕES VIA CPMD

Para realizar as simulações dos sistemas propostos em solução foi utilizado o método CPMD,<sup>71</sup> implementado no programa Quantum ESPRESSO (QE),<sup>141</sup> versão 6.0. As simulações consistiram em um único complexo otimizado no centro de uma célula cúbica com moléculas de água e contra-íons. As geometrias dos complexos foram otimizadas com o módulo *Plane-Wave Self-Consistent Field* (PW) do QE. Como as amostras experimentais para a obtenção dos espectros de RMN foram preparadas usando uma solução ácida de D<sub>2</sub>O (DClO<sub>4</sub>/D<sub>2</sub>O) para suprimir a desprotonação dos ligantes do complexo,<sup>105</sup> ânions perclorato (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) foram adicionados levando em consideração a carga de cada complexo, a fim de manter a neutralidade da célula a um total de 64 moléculas de solvente (água + ânions perclorato). Kühne *et al.*<sup>142</sup> mostraram, a partir de simulações com células contendo 32, 64 e 128 moléculas de água, que as propriedades macroscópicas da água líquida em condições ambientes são estatisticamente bem representadas com 64H<sub>2</sub>O, igualmente ao sistema com 128H<sub>2</sub>O. Isso permite, juntamente com o uso da PBC, minimizar o conhecido efeito do sistema finito.

Todos os átomos de hidrogênio foram substituídos por deutério para ajudar na separação adiabática dos graus de liberdade eletrônico e nuclear.<sup>70</sup> As dimensões das células,  $L$ , foram escolhidas de modo a reproduzir a densidade da água pesada em condições ambiente. Portanto, os sistemas simulados consistiram em: **1** ( $L = 15,40 \text{ \AA}$ ), **6** ( $L = 15,26 \text{ \AA}$ ) e **11** ( $L = 15,35 \text{ \AA}$ ): complexo + 60 moléculas de água + 4 ânions perclorato; **2** ( $L = 15,51 \text{ \AA}$ ), **7** ( $L = 15,17 \text{ \AA}$ ) e **12** ( $L = 15,25 \text{ \AA}$ ): complexo + 62 moléculas de água + 2 ânions perclorato; **3** ( $L = 15,30 \text{ \AA}$ ), **8** ( $L = 14,96 \text{ \AA}$ ) e **13** ( $L = 15,04 \text{ \AA}$ ): complexo + 62 moléculas de água + 2 ânions perclorato; **4** ( $L = 15,55 \text{ \AA}$ ), **9** ( $L = 15,22 \text{ \AA}$ ) e **14** ( $L = 15,30 \text{ \AA}$ ): complexo + 61 moléculas de água + 3 ânions perclorato; **5** ( $L = 15,45 \text{ \AA}$ ), **10** ( $L = 15,12 \text{ \AA}$ ) e **15** ( $L = 15,19 \text{ \AA}$ ): complexo + 61 moléculas de água + 3 ânions perclorato. As configurações iniciais foram construídas com o programa PACKMOL.<sup>143,144</sup> O sistema inicial (soluto + solvente) foi submetido a uma otimização com campo de força universal, de forma restrita para o soluto, para fornecer uma geometria inicial mais adequada, facilitando assim a otimização inicial da função de onda associada com o método CPMD.

As otimizações de geometrias dos complexos e as simulações por CPMD foram realizadas no QE com o funcional de densidade GGA PBE. Pseudopotenciais Ultrasoft da biblioteca *pslibrary* 1.0.0<sup>145</sup> foram utilizados para representar cada átomo por um potencial de caroço efetivo e “pseudo” orbitais atômicos suaves.<sup>146</sup> As trajetórias foram obtidas com corte de energia cinética de 100 Rydberg, uma massa fictícia de elétrons de 450 u.a., um intervalo de tempo de 5.0 u.a. (0.12 fs) para a estabilidade na integração das equações de movimento da CPMD.<sup>139,147</sup> A correção de dispersão de Grimme (D2) também foi incluída para todos os átomos a fim de melhorar a descrição das interações intermoleculares.<sup>148</sup> Após a otimização



inicial da função de onda foram realizadas duas etapas: termalização e produção. A termalização foi realizada no *ensemble* canônico NVT utilizando o termostato de Nosé-Hoover<sup>73</sup> com temperatura de 350 K para atenuar a superestruturação produzida por funcionais puros aplicados à CPMD em relação à estrutura experimental da água.<sup>70,149–151</sup> Os sistemas foram termalizados até o equilíbrio térmico por cerca de 3 ps. Em seguida, a etapa de produção foi realizada no *ensemble* microcanônico NVE por 30 ps. Os íons e elétrons foram propagados pelo algoritmo Velocity-Verlet e a evolução temporal das coordenadas atômicas foi gravada e armazenada a cada 10 passos (1,2 fs) como trajetórias, posteriormente utilizadas para análise estrutural.<sup>152</sup>

A confiabilidade das simulações por CPMD foi analisada através da função de distribuição radial (RDF), as quais indicam a correlação de pares de átomos em função da distância entre eles e pelos principais parâmetros geométricos do soluto. A mobilidade do sistema simulado foi avaliada através do desvio quadrático médio (RMSD). Esses cálculos foram realizados com 24000 configurações da trajetória de produção e com raio máximo ( $r_{max}$ ) de 12 Å e uma variação em  $r$  de 0,03 Å para as RDFs, através do programa *Visual Molecular Dynamics* (VMD),<sup>153,154</sup> versão 1.9.3.

#### 4.2. CÁLCULO DOS PARÂMETROS DE RMN DE $^{195}\text{Pt}$

Após as simulações, os cálculos de SSCC  $^1J_{\text{PtPt}}$ , tensor blindagem das platinas  $\sigma^{195}\text{Pt}$  e seus respectivos deslocamentos químicos  $\delta^{195}\text{Pt}$  foram realizados com os módulos CPL e NMR do programa *Amsterdam Density Functional* (ADF),<sup>155</sup> versão 2017.<sup>156</sup> Para isso foram utilizados os funcionais PBE nas versões GGA e híbrido (PBE0), contendo 25% de troca exata,<sup>157,158</sup> incluindo as correções relativísticas SR ou SO através do hamiltoniano ZORA. Foi utilizado o conjunto de funções de base jcp1 para os átomos de Pt do tipo STO (para todos os elétrons), que foi desenvolvido para cálculos de constantes de acoplamento por incluir funções atômicas com altos expoentes do tipo  $s$  para melhor descrição da região próxima ao núcleo. O conjunto de funções de bases STO de qualidade tripla-zeta polarizada (TZP) foi aplicado para os demais átomos. Além disso, os núcleos foram descritos como uma distribuição de carga esférica e gaussiana. Essa representação do núcleo no cálculo das constantes de acoplamento para metais pesados pode ser significativo para a precisão.<sup>159</sup> O modelo de solvatação implícita COSMO (*COnductor like Screening MOdel*) foi utilizado para mimetizar o efeito *bulk* do solvente água.<sup>160</sup> Alguns parâmetros específicos foram utilizados para otimizar o modelo COSMO como o tipo da cavidade (*Esurf*); parâmetros para construção da cavidade ( $ND = 4$ ,  $min = 0,5$  e  $Ofac = 0,8$ ); o potencial de Coulomb foi calculado com o método exato ( $C\text{-Matrix} = \text{Exact}$ ) e as cargas superficiais foram incluídas no operador de Fock de forma auto-consistente ( $SCF = VAR$ ). Os raios das esferas atômicas usadas no COSMO foram os mesmos otimizados e utilizados na referência<sup>161</sup>:  $Pt = 1,39$ ;  $C = 2,2$ ;  $N = 1,4$ ;  $O = 1,3$ ;  $H = 1,16$ ;  $Cl = 1,75$  e  $Br = 2,16$ .

Os deslocamentos químicos foram calculados utilizando a Equação 30:

$$\delta_{\text{calc}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{A}} + \delta_{\text{ref}}^{\text{exptl}} \quad (30)$$

Nessa equação, o complexo diaqua  $1^{\text{HH}}$  foi utilizado nos cálculos como referência secundária “ref” e o deslocamento químico experimental de  $1^{\text{HH}}$  em relação à  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  foi adicionado para converter os deslocamentos calculados para a referência padrão. O uso do complexo diaqua como referência secundária auxilia na eliminação de erros sistemáticos que surgem quando se utiliza o núcleo de referência e o investigado, “A”, em diferentes estados de oxidação ou em diferentes ambientes químicos para o cálculo do deslocamento químico.<sup>162</sup>

A critério de comparação em termos da relação precisão  $\times$  custo computacional, a  $^1J_{\text{PtPt}}$  também foi calculada com correções relativísticas de 4c através do método Dirac-Kohn-Sham (4c-DKS) baseado no Hamiltoniano de Dirac-Coulomb implementado no programa ReSpect<sup>163</sup>. O funcional PBE0 foi utilizado para o cálculo da SSCC com os conjuntos de bases Dyall VTZ<sup>164,165</sup> para os átomos de platina, o qual é apropriado para cálculos relativísticos além de ser eficiente para cálculos de parâmetros de RMN.<sup>166</sup> A função de base IGLO-II<sup>167</sup> foi utilizada para os demais átomos que são parametrizados para cálculos de propriedades magnéticas. Assim como no cálculo de 2c, os núcleos também foram descritos como uma distribuição de carga esférica e gaussiana. Devido à alta demanda por recurso e tempo computacional, os cálculos com correções de 4c foram realizados somente para os complexos diaqua HH (um dos mais sensíveis ao efeito do solvente), uma vez que os compostos são semelhantes e os resultados podem ser inferidos para todos.

### 4.3. AMOSTRAGEM DE CONFIGURAÇÕES E AVALIAÇÃO DA SOLVATAÇÃO

Os cálculos de SSCC no nível teórico ZORA-SR foram inicialmente realizados utilizando 64 geometrias da etapa de produção para cada complexo. Essas configurações foram selecionadas uniformemente (a cada 0,45 ps) da etapa de produção de cada simulação. O número de moléculas do solvente ao redor das moléculas do soluto foi variado de 0-25, sendo adicionadas a cada 5, juntamente com o COSMO para o conjunto de configurações selecionadas. O critério de escolha das moléculas de solventes vizinhas ao soluto baseou-se na ordem crescente dos contatos interatômicos entre o soluto e o solvente, ou seja, as moléculas vizinhas mais próximas ao soluto. Essa escolha é mais fiel ao processo de solvatação, visto que, a molécula será primeiramente solvatada pelos menores contatos soluto-solvente. A seleção foi realizada por um código em Fortran90 desenvolvido pelo Prof.º Ducati, que cria uma supercélula  $3 \times 3 \times 3$  da célula de simulação periódica de cada configuração de interesse. A partir dessa super célula, as distâncias interatômicas foram comparadas aos raios covalentes mais um pequeno fator adicional (seguindo convenções típicas para o desenho de ligações semi-empíricas) para determinar subunidades moleculares.<sup>168</sup> A ausência de solvatação, explícita ou implícita, nas geometrias CPMD também foi considerada, utilizando para isto o conjunto zero sem o COSMO. Desta forma, a dependência das propriedades magnéticas em

função do número de moléculas explícitas do solvente, foi analisada utilizando os valores médios das SSCCs.

De posse do número correto de moléculas do solvente necessárias para a convergência da SSCC, outras 192 geometrias foram adicionadas às 64 geometrias inicialmente selecionadas mantendo o critério uniforme de espaçamento (0,11 ps) da simulação. As 256 geometrias resultantes para cada complexo foram utilizadas para a avaliação do efeito do acoplamento spin-órbita nos valores das SSCCs, no nível teórico ZORA-SO, obtendo-se assim os valores médios finais. Em seguida foram calculados os tensores blindagem de  ${}^{195}\text{Pt}$  com hamiltoniano ZORA-SO para todas as 256 geometrias, contendo o número ideal de moléculas do solvente para cada complexo.

Os cálculos com o Hamiltoniano de 4c foram realizados utilizando as 64 geometrias iniciais da CPMD sem qualquer tipo de solvatação (modelo A) e também solvatadas com as 10 moléculas de solvente mais próximas ao soluto (modelo B). Como o efeito da relatividade afeta principalmente os complexos e com o objetivo de diminuir o custo computacional dos cálculos, o modelo A foi corrigido com as contribuições da solvatação explícita e do *bulk* obtidas nos cálculos de 2c, enquanto que o modelo B foi corrigido somente com a contribuição do *bulk*.<sup>‡</sup>

#### 4.4. DECOMPOSIÇÃO DO ${}^1J_{\text{PtPt}}$ EM TERMOS DE ORBITAIS

A constante de acoplamento  ${}^1J_{\text{PtPt}}$  foi decomposta em contribuições de orbitais através de uma análise relativística em termos de orbitais moleculares naturais localizados (NLMOs) e orbitais naturais de ligação (NBOs) com o nível de teoria ZORA-SO/PBE0/jcpl utilizando o programa NBO 6.0,<sup>169</sup> implementado no programa ADF.

Nessa análise, conjuntos de orbitais NBOs e NLMOs são determinados a partir da estrutura eletrônica tratada relativisticamente com correção SR, enquanto que a propriedade magnética é calculada incluindo todos os termos relevantes a partir do tratamento SO. A projeção dos orbitais SO no conjunto total de orbitais SR fornece a ligação entre os dois conjuntos de orbitais.<sup>170,171</sup>

Primeiramente, orbitais moleculares canônicos escalares (CMOs-SR) são expandidos em termos de orbitais atômicos (AOs) conforme a Equação 31, em que  $\chi_r$  corresponde ao conjunto de bases de AOs e os  $C_{r,k}$  é a matriz dos respectivos coeficientes dos CMOs.

$$\varphi_k^{\text{CMO-SR}} = \sum_r^{\text{AO}} C_{r,k} \chi_r \quad (31)$$

Em seguida (Equação 32), a matriz densidade obtida a partir de CMOs ocupados é utilizada para gerar um conjunto de NLMOs ( $\phi_j^{\text{NLMO}}$ ) e também um conjunto de NBOs bem

<sup>‡</sup> Até o momento da escrita desta tese, o programa ReSpect é obtido via solicitação aos autores através de e-mail e a versão que foi disponibilizada não possibilita a realização dos cálculos com a inclusão de qualquer tipo de modelo contínuo para solvatação implícita, apesar do manual do programa incluir esta opção na versão de desenvolvimento. Mais informações em <http://www.respectprogram.org>.

localizados ( $\Omega_j^{\text{NBO}}$ ), ambos duplamente ocupados:

$$\phi_j^{\text{NLMO}} = \sum_n \Omega_n W_{n,j} = \sum_{n \neq j}^{\text{NBO}} \Omega_n W_{n,j} + \Omega_j W_{j,j} \quad (32)$$

Os NBOs representam ligações químicas, pares de elétrons não ligantes (LP), orbitais de caroço e não ocupados. Quando a estrutura eletrônica é bem localizada, um NLMO é muito semelhante ao seu respectivo NBO, lembrando uma perfeita estrutura de Lewis (L), o que corresponde ao termo  $n = j$  na Equação 32, com a ocupação de cada NBO muito próxima de 2, no caso de sistemas de camada fechada. Quando a estrutura eletrônica apresenta deslocalização, o NLMO possui uma parte ( $n \neq j$ ) chamada de não-Lewis (NL), com ocupação de seu NBO abaixo de 2.

Assim como os CMOs, os NBOs também são expandidos na base de AO de acordo com a Equação 33. Para a análise de SSCC também é interessante obter os CMOs em termos de NLMOs e isso é feito utilizando a matriz de transformação  $T_{j,k}$  como mostrado na Equação 34.

$$\Omega_n^{\text{NBO}} = \sum_r^{\text{AO}} B_{r,n} \chi_r \quad (33)$$

$$\varphi_k^{\text{CMO}} = \sum_j^{\text{NLMO}} T_{j,k} \phi_j \quad (34)$$

Portanto, até aqui as contribuições dos NLMOs são obtidas através da soma sobre todos os índices, exceto  $j$  e dos NBOs pela soma sobre todos os índices, exceto  $n$ . Com o objetivo de facilitar a visualização e a interpretação, os orbitais SO  $\Phi_i^{\text{CMO-SO}}$  são projetados no conjunto completo de orbitais CMOs-SR (ocupados e não ocupados), Equação 35. Dessa forma, a soma de todos os termos na análise é equivalente a SSCC calculada a partir de cálculos com tratamento relativístico SO e permite a decomposição em termos de orbitais SR localizados.

$$\Phi_i^{\text{CMO-SO}} = \sum_k^{\text{CMO-SR}} Q_{k,i} \varphi_k \quad (35)$$

$Q = CSE$  é uma matriz de vetores complexos que correlaciona os CMOs-SR aos CMOs-SO. Para analisar os mecanismos em termos de NLMOs e NBOs, os coeficientes dos CMOs ocupados são substituídos por  $C = \sum_{n,j} B_{r,n} W_{n,j} T_{j,k}$ , enquanto  $S$  é a matriz de sobreposição da base de AOs e  $E$  corresponde aos coeficientes dos CMOs-SO.

A constante de acoplamento reduzida  $K_{AB}$  é então determinada conforme a Equação 36 (relacionada à constante  $J$  pela Equação 7), sendo  $h_{k,a}^A$  os elementos de matriz do operador de perturbação de spin na base de CMOs, enquanto que  $A_{a,k}^B$  é uma representação dos CMOs ocupados que são perturbados pelo outro spin nuclear. Já  $h_{k,k}^{AB}$  são elementos de matriz de um termo de perturbação bilinear no hamiltoniano. Além disso, como cada orbital está duplamente ocupado, conseqüentemente não há polarização de spin. Então, para descrever as perturbações de spin nucleares, é necessário adicionar outras funções no conjunto de orbitais ocupados, o que

pode ser feito através de CMOs não ocupados.

$$K_{AB} = \sum_k^{noc} h_{k,k}^{AB} + 2\mathcal{R} \sum_k^{oc} \sum_a^{noc} h_{k,a}^A A_{a,k}^B \quad (36)$$

Por fim, vale ressaltar que nessa análise, como implementada no programa ADF, a perturbação dos spins nucleares é calculada analiticamente para todas as contribuições de Ramsey, semelhante a análise de constante de blindagem realizada por Bohmann *et al.*<sup>172</sup> e diferentemente do método *Natural J-Coupling* NJC<sup>173</sup> implementado no programa NBO, em que só é possível estimar o termo FC de forma numérica por teoria de perturbação finita.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. AVALIAÇÃO DO FUNCIONAL DE DENSIDADE E GEOMETRIAS

O nível de teoria para o estudo dos complexos de interesse foi escolhido com base em trabalhos da literatura sobre dinâmica molecular em solução, bem como sobre cálculos de parâmetros de RMN. O funcional GGA PBE é aplicado extensivamente em simulações de dinâmica molecular, utilizando a água como solvente, por descrever razoavelmente bem as propriedades dinâmicas da água líquida, bem como complexos em solução com uma boa relação custo computacional *versus* desempenho.<sup>137,142,174</sup> Já o funcional híbrido PBE0 é bem conhecido pela boa reprodução de constantes de acoplamento, especialmente envolvendo metais pesados.<sup>158</sup> Com base nisso, testes foram realizados para verificar o efeito dos funcionais nas geometrias e nos cálculos de  $^1J_{PtPt}$ . Os resultados de  $^1J_{PtPt}$  calculados com geometrias dos complexos **1<sup>HH</sup>**-**5<sup>HH</sup>**, otimizadas em diferentes níveis de teoria sem e com solvatação implícita referidos como Estático<sup>iso</sup> e Estático<sup>COSMO</sup>, respectivamente estão expostos na Tabela 1.

**Tabela 1** – SSCC  $^1J_{PtPt}$  (Hz) e comprimentos de ligação Pt–Pt (Å) calculados utilizando geometrias estáticas dos complexos **1<sup>HH</sup>** a **5<sup>HH</sup>** em diferentes níveis de teoria\* com e sem a solvatação implícita do COSMO. Os valores entre colchetes são os desvios relativos (%) aos valores experimentais (Exptl).

Complexo	Nível de Teoria*	Estático <sup>iso</sup>	R(Pt–Pt)	Estático <sup>COSMO</sup>	R(Pt–Pt)	$^1J_{PtPt}$	Exptl R(Pt–Pt)
1 <sup>HH</sup>	PBE	11920 [34]	2.684	13918 [57]	2.581	8886	2.540 <sup>a</sup>
	PBE0/PBE	13841 [56]	2.684	15439 [74]	2.581		
	PBE0	19971 [125]	2.540	18843 [112]	2.631		
2 <sup>HH</sup>	PBE	6139 [-3]	2.717	7589 [20]	2.648	6306	2.582 <sup>a</sup>
	PBE0/PBE	6113 [-3]	2.717	7881 [25]	2.648		
	PBE0	5578 [-12]	2.663	7921 [26]	2.606		
3 <sup>HH</sup>	PBE	6182 [-7]	2.671	8051 [21]	2.631	6636	2.568 <sup>a</sup>
	PBE0/PBE	5854 [-12]	2.671	8397 [27]	2.631		
	PBE0	5922 [-11]	2.645	8285 [25]	2.592		
4 <sup>HH</sup>	PBE	6545 [-14]	2.746	8051 [6]	2.626	7574	2.561 <sup>b</sup>
	PBE0/PBE	6034 [-20]	2.746	8087 [7]	2.626		
	PBE0	7358 [-3]	2.690	9694 [28]	2.604		
5 <sup>HH</sup>	PBE	6737 [-13]	2.728	10002 [29]	2.624	7774	2.554 <sup>b</sup>
	PBE0/PBE	6333 [-16]	2.728	10017 [29]	2.624		
	PBE0	7649 [1]	2.690	10752 [42]	2.589		
DMR**	PBE	-0,6	6	27	2	—	—
	PBE0/PBE	1	6	32	2		
	PBE0	20	3	47	2		

\*PBE = Otimização de geometria em ZORA-SR/PBE/TZP e  $^1J_{PtPt}$  calculadas em ZORA-SO/PBE/jcpl. PBE0/PBE =  $^1J_{PtPt}$  calculadas em ZORA-SO/PBE0/jcpl utilizando geometrias otimizadas em ZORA-SR/PBE/TZP. PBE0 = Otimização de geometria em ZORA-SR/PBE0/TZP e  $^1J_{PtPt}$  calculadas em ZORA-SO/PBE0/jcpl. \*\*Desvio Médio Relativo em %. <sup>a</sup>Valores obtidos na referência 175. Comprimentos de ligação obtidos de difração de raio X para [Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. <sup>b</sup>Valores médios entre os complexos diaqua e o correspondente complexo dihalo. Dados estimados somente para uso como referência, devido aos complexos aquahalos não disporem de dados experimentais.

Os dados da Tabela 1 mostram que o complexo diaqua foi o que apresentou os piores resultados pois a SSCC e sua geometria apresentaram uma dependência drástica do funcional. Os seus valores de  $^1J_{PtPt}$  foram superestimados nos três níveis de teoria utilizados, tanto na presença quanto na ausência da solvatação. Para esse caso, o nível PBE sem solvatação foi o que apresentou o melhor resultado, com erro de 34%. Os complexos dihalos tiveram seus valores de  $^1J_{PtPt}$  subestimados em todos os casos sem solvatação. Para o complexo 2 o nível PBE0/PBE apresentou o melhor resultado com desvio de -3%, igualmente ao PBE. Para o complexo 3 o melhor nível foi o PBE sem solvatação, sendo os níveis PBE0/PBE e PBE0 muito similares. Com o COSMO o melhor resultado obtido foi com o PBE para ambos os complexos, mesmo os valores sendo superestimados em 20% e 21%, respectivamente. Os complexos aquahalos tiveram a maioria dos resultados subestimados sem solvatação. No entanto, o nível PBE0 se mostrou o melhor para os dois complexos, apresentando desvios de -3% e 1% para o complexo 4 e 5, respectivamente. Com o COSMO, o nível PBE0/PBE superestimou os resultados mas é o melhor para o complexo 5, enquanto que o PBE é o melhor para o complexo 4, superestimando a  $^1J_{PtPt}$  em 6%.

Os comprimentos da ligação Pt–Pt não apresentaram boa concordância nos três níveis teóricos analisados, com valores obtidos cerca de até 0,2 Å acima dos respectivos dados experimentais. A exceção é o complexo 1 em que o resultado foi idêntico ao dado experimental com o funcional PBE0 em fase isolada. No entanto, esses resultados não são surpreendentes, uma vez que, os dados experimentais foram obtidos por difração de raio X em estado sólido (ver rodapé da Tabela 1), ou seja, os comprimentos de ligações químicas experimentais tendem a ser mais curtos devido à maior compactação na estrutura cristalina. Seguindo a mesma tendência, quase todas as ligações Pt–Pt mostraram-se mais longas nos cálculos sem solvatação quando comparadas às obtidas utilizando o COSMO, sugerindo que a inclusão do efeito solvente tende a compactar as estruturas dos complexos.

No geral, na ausência de solvatação, todos os funcionais subestimaram os valores de  $^1J_{PtPt}$  dos complexos que contém halogênios e superestimaram os valores do complexo diaqua. Apesar disso, os cálculos de  $^1J_{PtPt}$  no nível teórico PBE apresentaram os melhores resultados para os complexos com ligantes diaqua (1) e dihalos (2 e 3). Para os complexos aquahalos (4 e 5), os melhores resultados foram obtidos com o nível PBE0. Por outro lado, com o COSMO todos os níveis superestimaram os valores de  $^1J_{PtPt}$  para os cinco complexos, sendo o nível PBE o que forneceu os melhores resultados para os cinco complexos. Entretanto o nível PBE0/PBE apresentou resultados muito similares ao PBE para os complexos 4<sup>HH</sup> e 5<sup>HH</sup>.

Portanto, com o intuito de melhor avaliar a precisão dos funcionais, foram calculados os desvios médios relativos (DMR) entre os acoplamentos teóricos e experimentais com e sem solvatação. Baseado nisso, o nível PBE apresentou o menor DMR para os cálculos sem solvatação, -0,6%, enquanto que PBE0/PBE e PBE0 apresentaram DMR de 1% e 20%, respectivamente. Com solvatação o PBE apresentou o menor DMR, 27% e, para PBE0/PBE e PBE0, os DMR foram de 32% e 47%, respectivamente. Apesar do PBE apresentar o DMR um



pouco menor do que o PBE0/PBE, o funcional híbrido PBE0 tem 25% de troca exata, o que reduz o erro de auto-interação.<sup>82,89</sup> Assim, pode-se concluir que o nível PBE0/PBE, em que as SSCCs são calculadas com o funcional híbrido PBE0 utilizando uma geometria otimizada com o funcional GGA PBE, é a melhor escolha para o estudo com o objetivo de evitar o mínimo de aproximações e obter resultados mais confiáveis com o modelo solvatado.

O nível PBE0/PBE também se mostrou melhor para o cálculo de deslocamentos químicos de <sup>195</sup>Pt em ambos os modelos avaliados. No entanto, no modelo isolado, os valores de deslocamentos são superestimados em 23% para Pt[N<sub>4</sub>] e 174% para Pt[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], enquanto que no modelo Estático<sup>COSMO</sup> os deslocamentos são subestimados em -23% e -18% para Pt[N<sub>4</sub>] e Pt[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], respectivamente. Os níveis PBE e PBE0 apresentam DMR com grandes diferenças entre os dois átomos de <sup>195</sup>Pt. Esses resultados são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Deslocamentos químicos<sup>a</sup> de <sup>195</sup>Pt calculados para os complexos **1<sup>HH</sup>** a **5<sup>HH</sup>** com diferentes níveis de teoria com e sem solvatação implícita. Os valores entre colchetes são os desvios relativos aos dados experimentais.<sup>b</sup>

Complexo	Nível de Teoria*	Estático <sup>iso</sup>		Estático <sup>COSMO</sup>		Exptl	
		Pt[PtN <sub>4</sub> ]	Pt[PtN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	Pt[PtN <sub>4</sub> ]	Pt[PtN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	Pt[PtN <sub>4</sub> ]	Pt[PtN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]
<b>1<sup>HH</sup></b>	PBE	-844	393	-844	393		
	PBE0/PBE	-844	393	-844	393	-844	393
	PBE0	-844	393	-844	393		
<b>2<sup>HH</sup></b>	PBE	-1540 [56]	-553 [1630]	-1003 [1]	-101 [214]		
	PBE0/PBE	-1521 [54]	-508 [1487]	-925 [10]	-115 [259]	-988	-32
	PBE0	-891 [-10]	-1164 [3538]	-1767 [79]	-1085 [3291]		
<b>3<sup>HH</sup></b>	PBE	-1722 [82]	-509 [-494]	-959 [1]	95 [-26]		
	PBE0/PBE	-1748 [84]	-444 [-444]	-890 [10]	82 [-37]	-948	129
	PBE0	-654 [-31]	-1123 [-971]	-1730 [82]	-909 [-805]		
<b>4<sup>HH</sup></b>	PBE	-926 [-33]	-833 [-230]	-517 [-63]	-444 [-169]		
	PBE0/PBE	-964 [-31]	-684 [-206]	-456 [-52]	-456 [-171]	-1391	643
	PBE0	-1322 [-5]	-518 [-181]	-1294 [-7]	-1446 [-325]		
<b>5<sup>HH</sup></b>	PBE	-1008 [-16]	-351 [-168]	-543 [-54]	-180 [-135]		
	PBE0/PBE	-1027 [-14]	-215 [-141]	-550 [-60]	-109 [-121]	-1194	518
	PBE0	-527 [-56]	-855 [-265]	-1476 [24]	-1121 [-316]		
DMR**	PBE	22	184	-29	-29		
	PBE0/PBE	23	174	-23	-18	—	—
	PBE0	-26	530	44	461		

\*PBE = Otimização de geometria em ZORA-SR/PBE/TZP e  $\delta^{195}\text{Pt}$  calculados em ZORA-SO/PBE/jcpl. PBE0/PBE =  $\delta^{195}\text{Pt}$  calculados em ZORA-SO/PBE0/jcpl utilizando geometrias otimizadas em ZORA-SR/PBE/TZP. PBE0 = Otimização de geometria em ZORA-SR/PBE0/TZP e  $\delta^{195}\text{Pt}$  calculados em ZORA-SO/PBE0/jcpl;  $\delta^{195}\text{Pt}$  calculado pela equação:  $\delta_{\text{calc}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_i + \delta_{\text{ref}}^{\text{exptl}}$  em que o complexo **1<sup>HH</sup>** é utilizado como referência interna. \*\*Desvio Médio Relativo em %. <sup>a</sup>Todos os valores são dados em ppm com inclusão de correção relativística spin órbita em todos os cálculos. <sup>b</sup>Em %. <sup>c</sup>Valores obtidos da referência 105.

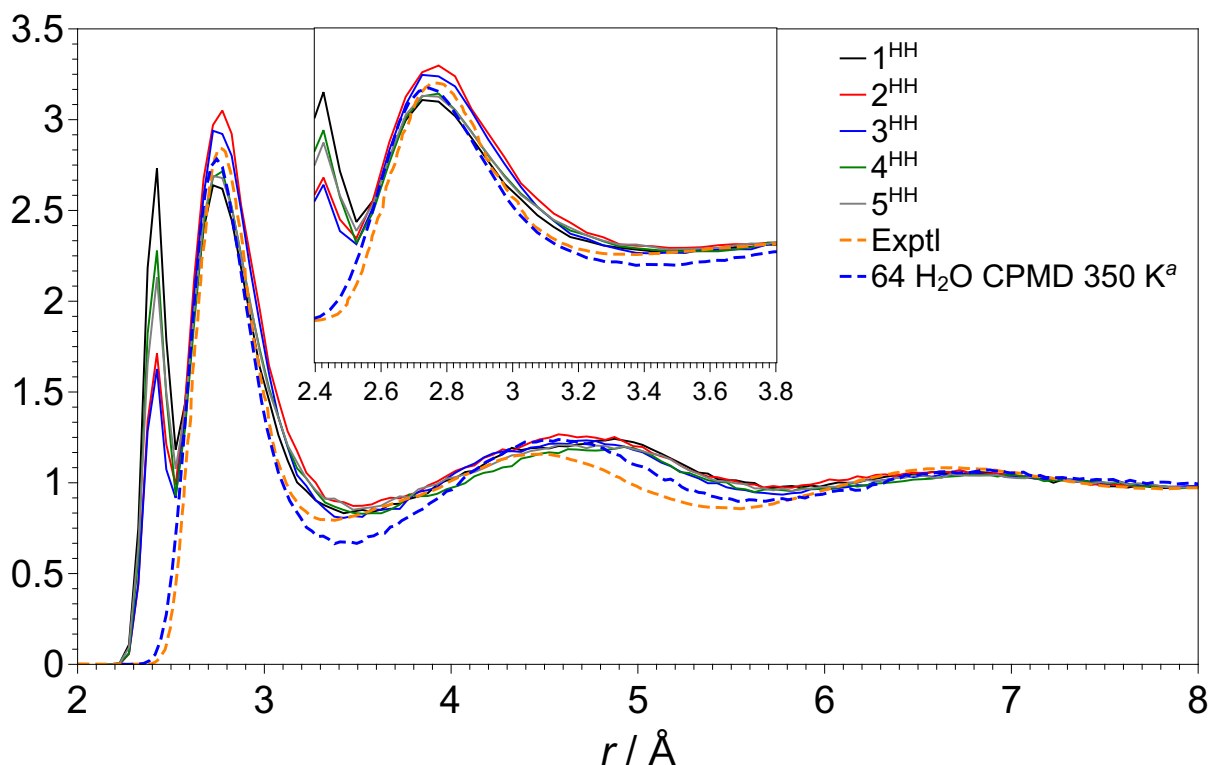
## 5.2. AVALIAÇÃO DO SOLVENTE

Após a realização de uma dinâmica molecular é necessário obter as informações da estrutura do solvente na fase em que ele foi simulado. No caso das simulações dos complexos em estudo, tais informações são importantes para verificar se as moléculas de água não



sofreram superestruturação, tonando-as “vítreas”, uma vez que funcionais puros com o PBE superestimam a energia das ligações de hidrogênio.<sup>176</sup> Tal efeito é manifestado na RDF entre átomos de oxigênio,  $g(r)_{OO}$ , em que o primeiro pico apresenta uma altura maior e um vale mais profundo quando comparado com  $g(r)_{OO}$  obtido a partir de experimentos de espalhamento de nêutrons e/ou difração de raio X.<sup>177–180</sup> Entretanto, como mencionado nos detalhes computacionais, as simulações foram realizadas a 350 K e com correção de dispersão de Grimme (D2), que minimizam tais efeitos de superestruturação.<sup>148,151,176</sup> O aumento da temperatura de simulação também mimetiza o efeito quântico nuclear em propriedades estruturais, como as  $g(r)_{OO}$ , o que é essencial para uma descrição precisa da estrutura microscópica da água líquida.<sup>181</sup> Assim, a estrutura do solvente na simulação foi analisada a partir da  $g(r)_{OO}$  dos complexos  $1^{HH}$  a  $5^{HH}$  (Figura 7) e comparadas com as RDFs da água pura líquida experimental (linha cheia laranja) e simulada por CPMD (linha cheia vermelha).

**Figura 7** – RDF oxigênio-oxigênio ( $g(r)_{OO}$ ) para os complexos  $\sigma$ -piridonato HH. A linha tracejada laranja é a  $g(r)_{OO}$  experimental da água pesada obtida através de experimentos de difração de raios X e espalhamento de nêutrons por Soper e Benmore<sup>180</sup>. Essa última RDF foi extraída com o programa digitalizador de gráficos Engauge<sup>182</sup>. <sup>a</sup>A linha tracejada azul é a  $g(r)_{OO}$  teórica da água pura obtida por CPMD a 350 K utilizando o mesmo método computacional aplicado às simulações dos complexos de platina.



Fonte: Adaptado da referência 183.

O primeiro conjunto de picos que iniciam em 2,20 Å e terminam em 2,45 Å são referentes às interações dos átomos de oxigênio das moléculas de solvente ( $O_{solv}$ ) com os átomos de oxigênio presentes nas moléculas dos solutos ( $O_{sol}$ ) ( $1^{HH}$ ,  $4^{HH}$  e  $5^{HH}$ ). Observam-se que os complexos com ligantes aqua interagem mais com o solvente, pois apresentam

intensidade e estruturação dos seus picos mais acentuadas. Isso é reflexo da maior probabilidade de interação das moléculas do solvente com os ligantes aqua através de ligações de hidrogênio. Apesar do solvente também interagir com os ligantes halo através de seus pares de elétrons livre, essa interação é menos intensa do que as ligações de hidrogênio que ocorrem com os ligantes aqua.

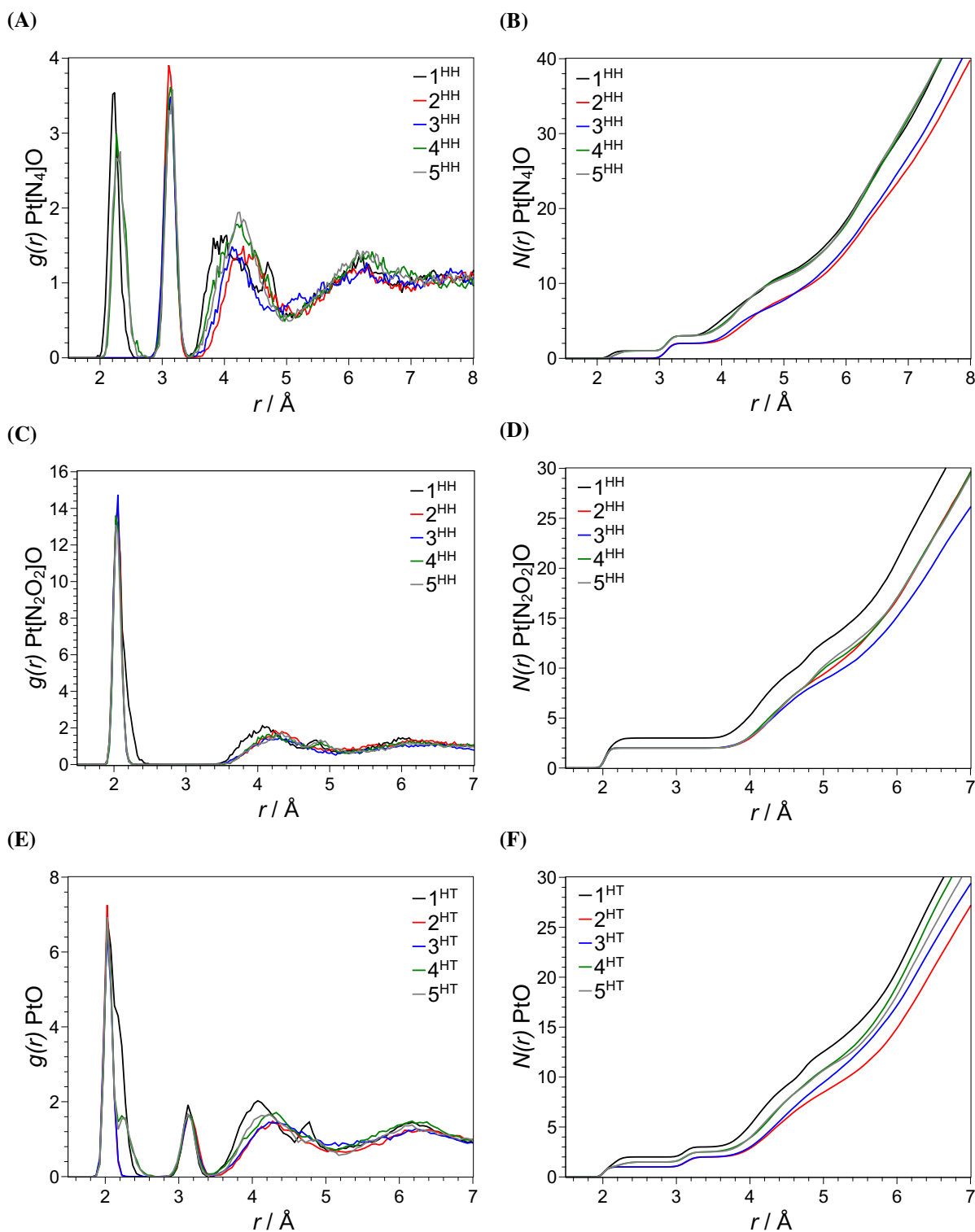
O segundo conjunto de picos, de 2,45 Å a 6,00 Å, que representam a interação entre os átomos de oxigênio das moléculas do solvente, apresentam um pequeno deslocamento e, com uma leve superestruturação, como pode ser visto no zoom da Figura 7. Estes contrastes surgiram porque os complexos que possuem muitos sítios para formação de ligações de hidrogênio geraram alterações na estrutura do solvente, diferenciando-a levemente da estrutura da água pura. Isso fica ainda mais visível quando são comparadas as  $g(r)_{OO}$  experimental e teórica da água pura, linhas tracejadas laranja e azul, respectivamente. É possível observar que o nível teórico utilizado nas simulações reproduziu muito bem a estrutura do solvente e que as diferenças observadas nas  $g(r)_{OO}$  obtidas das simulações dos complexos ocorrem devido à presença do soluto e das interações soluto-solvente. Assim, com base também nas incertezas experimentais,<sup>184-187</sup> as  $g(r)_{OO}$  simuladas refletem simulações razoavelmente precisas da estrutura intermolecular da água líquida. As mesmas características foram observadas para a  $g(r)_{OO}$  dos complexos **1<sup>HT</sup>** a **5<sup>HT</sup>** (Figura A1). Além disso, também encontram-se nas Figuras A2 e A3 as RDFs entre átomos de hidrogênio,  $g(r)_{HH}$  das simulações, as quais também corroboram com os resultados experimentais obtidos para a água pura líquida.

### 5.3. ESFERAS DE SOLVATAÇÃO

A RDF entre os átomos de platina e oxigênio,  $g(r)_{PtO}$ , descreve a estrutura dos átomos de oxigênio radialmente em torno de cada átomo de platina e para os complexos HH. As  $g(r)_{PtO}$  foram calculadas separadamente para cada átomo de platina devido a sua assimetria em relação às ligações com o ligante equatorial, enquanto que para os complexos HT as RDFs foram obtidas como médias dos dois átomos de platina. A Figura 8 mostra as  $g(r)_{Pt[N_4]O}$  e  $g(r)_{Pt[N_2O_2]O}$  e suas integrações para os complexos **1** a **5** HH e HT. As  $g(r)_{PtO}$  para os demais complexos são apresentadas nas Figuras A4 a A11, uma vez que apresentam características semelhantes as discutidas aqui.

O primeiro conjunto de picos de 2,0 Å a 2,6 Å na Figura 8A é referente ao oxigênio do ligante aqua nos complexos diaqua e aquahalo. A forma fina e intensa desses picos terminando em  $g(r) = 0$  indicam uma coordenação direta dos átomos de oxigênio aos átomos de platina e a força da ligação Pt–OH<sub>2</sub>. Portanto, o  $g(r)_{max}$  dos picos dos complexos aquahalos é levemente menor devido à interação Pt–OH<sub>2</sub> mais fraca em comparação com o complexo diaqua. O conjunto de picos em  $r \sim 3,1$  Å corresponde ao oxigênio equatorial ligado ao átomo Pt[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] para todos os complexos. O terceiro e quarto conjunto de picos representam os átomos de oxigênio das moléculas de solvente contidas na primeira e segunda esferas de solvatação em  $r \sim 4,2$  Å e  $r \sim 6,2$  Å, respectivamente. Da mesma forma, na Figura 8C o primeiro conjunto

**Figura 8** – RDF platina-oxigênio e suas integrais para os complexos **1** a **5** HH e HT.  $g(r)\text{Pt}[\text{N}_4]\text{O}$ ,  $g(r)\text{Pt}[\text{N}_2\text{O}_2]\text{O}$  e  $g(r)\text{PtO}$  representam as RDFs ou correlações de pares em função da distância em Å;  $N(r)\text{Pt}[\text{N}_4]\text{O}$  e  $N(r)\text{Pt}[\text{N}_2\text{O}_2]\text{O}$  representam as integrais das RDFs.



Fonte: Reproduzido da referência 183 com permissão de PCCP Owner Societies.

de picos representa os átomos de oxigênio axial e equatorial ligados à  $\text{Pt}[\text{N}_2\text{O}_2]$  nos cinco complexos. O segundo e terceiro conjunto de picos, entre 3,6 Å e 7,0 Å, referem-se aos átomos de oxigênio das moléculas de solvente da primeira e segunda esferas de solvatação. A partir de

aproximadamente 7,0 Å as RDFs não apresentam mais estruturas de coordenação e solvatação.

A integração das RDFs dos complexos HH (Figuras 8B e 8D) fornece a média do número de átomos de oxigênio a uma distância  $r$  do átomo de platina, considerando os átomos de oxigênio explicitamente coordenados à platina e o número de moléculas de solvente na esferas de solvatação. Nas integrais das RDFs os átomos da esfera radial anterior são somados ao número de átomos da esfera seguinte, uma vez que a esfera de solvatação é composta por todas as moléculas de solvente dentro do respectivo raio.

Para o átomo Pt[N<sub>4</sub>] dos complexos diaqua e aquahalo, a primeira esfera radial tem integração igual a 1, correspondente ao átomo de oxigênio axial, enquanto que na segunda, a integração é igual a 3, dois oxigênios equatoriais somados ao oxigênio axial. Para os derivados dihalo, a integral do pico em  $r \sim 3,1$  Å tem integração igual a 2, também correspondente aos oxigênios equatoriais. Três oxigênios são contabilizados na primeira esfera radial do átomo Pt[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] no complexo diaqua, sendo dois do ligante equatorial e um do ligante axial. Nos complexos aquahalo e dihalo, somente os oxigênios do ligante equatorial são contabilizados.

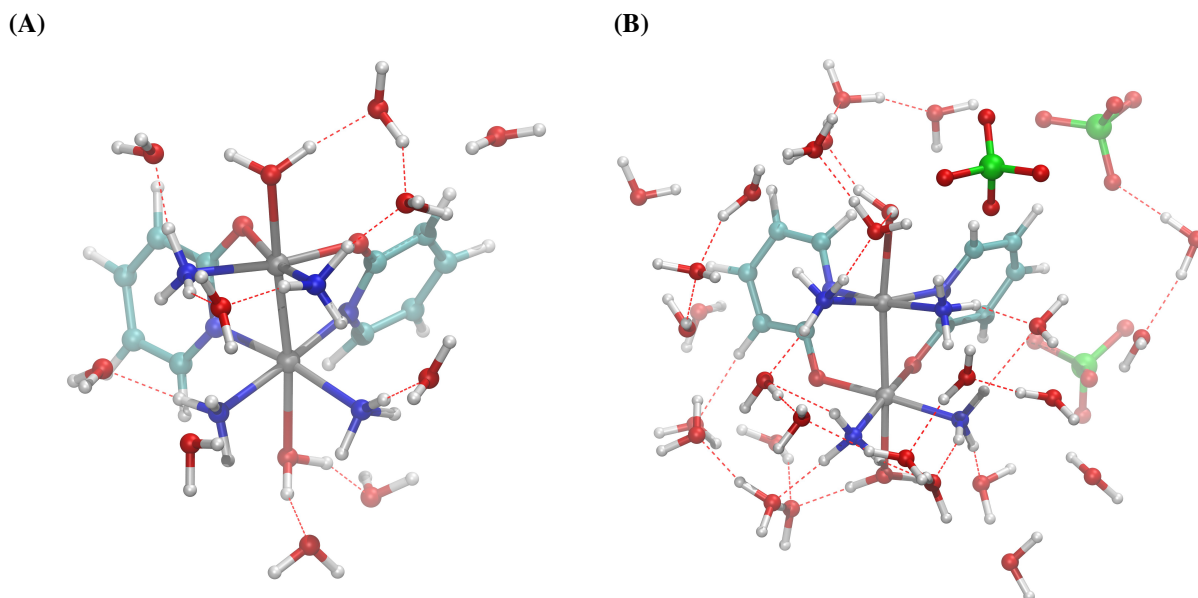
Assim como nos complexos HH, os isômeros HT apresentaram características similares durante a simulação de acordo com suas RDFs. Na Figura 8E são mostradas as  $g(r)_{PtO}$  dos complexos **1<sup>HT</sup>** a **5<sup>HT</sup>** como uma média entre os dois átomos de platina. O primeiro conjunto de picos entre 1,8 Å e 2,6 Å refere-se aos oxigênios dos ligantes equatoriais e dos ligantes aqua axiais diretamente ligados ao átomo de Pt, sendo a sua integração, mostrada na Figura 8F, equivalente a 2 oxigênios para o complexo diaqua, 1,5 nos complexos aquahalos e 1 nos complexos dihalos. O conjunto de picos que inicia em 2,9 Å e termina em 3,2 Å refere-se aos oxigênios equatoriais que não estão ligados diretamente à platina, ou seja, aos oxigênios ligados diretamente ao átomo de platina vizinho. Devido a isso, a integração desses picos fornece em média 3 átomos de oxigênio no complexo diaqua, 2,5 nos complexos aquahalo e 1 nos complexos dihalo. O terceiro conjunto picos de 3,2 Å a 5,2 Å representa a primeira esfera de solvatação, contendo 13 moléculas do solvente no complexo diaqua, 11 nos complexos aquahalo, 9 no complexo dibromo (**2<sup>HT</sup>**) e 10 no complexo dicloro (**3<sup>HT</sup>**).

Uma leve reestruturação semelhante a um “ombro” no primeiro pico das RDFs dos complexos aquahalos HT pode ser visualizada também. Isso ocorre devido à diferença na distância de interação das moléculas do solvente com cada um dos ligantes axiais e faz com que a distância  $r$  entre o átomo de oxigênio e cada um dos átomos de Pt seja levemente diferente. Como a  $g(r)_{PtO}$  corresponde à uma média de ambos os átomos de Pt, é normal que essa estrutura seja observada, no entanto, ela não interfere na conclusão final sobre a solvatação desses complexos.

A integração das RDFs mostrou que em média 10 e 30 moléculas de solvente estão presentes na primeira e segunda esfera de solvatação, respectivamente. Um exemplo disso por ser visualizado na Figura 9, que mostra uma configuração do complexo diaqua.

Assim, um total de 64 moléculas de solvente inseridas na caixa cúbica de simulação são suficientes para descrever os complexos em solução. Além disso, uma inspeção visual das

**Figura 9** – Configuração da trajetória da CPMD do complexo diaqua HH mostrando a primeira esfera de solvatação com 11 moléculas de solvente (A) e a segunda esfera de solvatação com 28 moléculas de solvente (B). As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio baseadas em critérios clássicos.<sup>168</sup> Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Cl = verde; Pt = prata.



Fonte: Reproduzido da referência 183 com permissão de *PCCP Owner Societies*.

trajetórias revelou que as moléculas de água ficam localizadas preferencialmente próximas aos ligantes  $\text{NH}_3$  equatoriais e  $\text{OH}_2$  axiais, interagindo via ligações de hidrogênio.

A inspeção visual também revelou importantes alterações no fragmento  $\text{L-Pt-Pt-L}$  dos complexos diaqua e aquahalo, os quais podem influenciar nos parâmetros de RMN de  $^{195}\text{Pt}$ . A forte interação dinâmica dos ligantes aqua com as moléculas de solvente induz um alongamento axial das ligações  $\text{Pt-OH}_2$  até um comprimento máximo de 2,47 Å para  $\text{Pt}[\text{N}_4]-\text{OH}_2$  e 2,33 Å para  $\text{Pt}[\text{N}_2\text{O}_2]-\text{OH}_2$ . Por outro lado, enquanto as ligações  $\text{Pt-OH}_2$  tornam-se mais curtas, a ligação  $\text{Pt-Pt}$  sofre um alongamento axial (até o comprimento máximo de 2,73 Å) em um movimento oposto ao das ligações axiais.

Para analisar a mobilidade dos sistemas simulados foi calculado o RMSD para os átomos de Cl e O dos ânions perclorato e das moléculas de água, respectivamente em relação as configurações iniciais da trajetória de produção para as simulações dos complexos 1 a 5 HH e HT (Figura A12). Essa medida mostra a distância média percorrida por um átomo ou grupo de átomos do sistema em função do tempo e assim permite avaliar quando o equilíbrio é atingido. Através da análise do RMSD foi observado um comportamento difusivo das moléculas de água e dos ânions perclorato durante toda a simulação e, portanto, as moléculas do solvente apresentaram trajetórias aleatórias sem confinamentos em regiões específicas do sistema. Além disso, as distâncias médias entre os átomos de Cl e Pt foram calculadas (Tabela A1) para avaliar quão distante os ânions perclorato estão em relação ao soluto, em média, durante a simulação. Assim, foi encontrado que a distância média entre os ânions perclorato e

o soluto é de  $9,8 \pm 0,7 \text{ \AA}$ ,  $6,8 \pm 0,6 \text{ \AA}$  e  $7,7 \pm 0,4 \text{ \AA}$  para os complexos diaqua, dihalo e aquahalo, respectivamente. Isso mostra que os contra-íons podem ser encontrados em torno do soluto a uma distância, igual ou maior que a metade de uma caixa de simulação, ou seja,  $L/2 = 7,70 \pm 0,05 \text{ \AA}$  em média. Isso mostra que as simulações realizadas reproduziram corretamente o par de íons separados por solvente em solução aquosa.<sup>118</sup>

#### 5.4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPLEXOS EM SOLUÇÃO

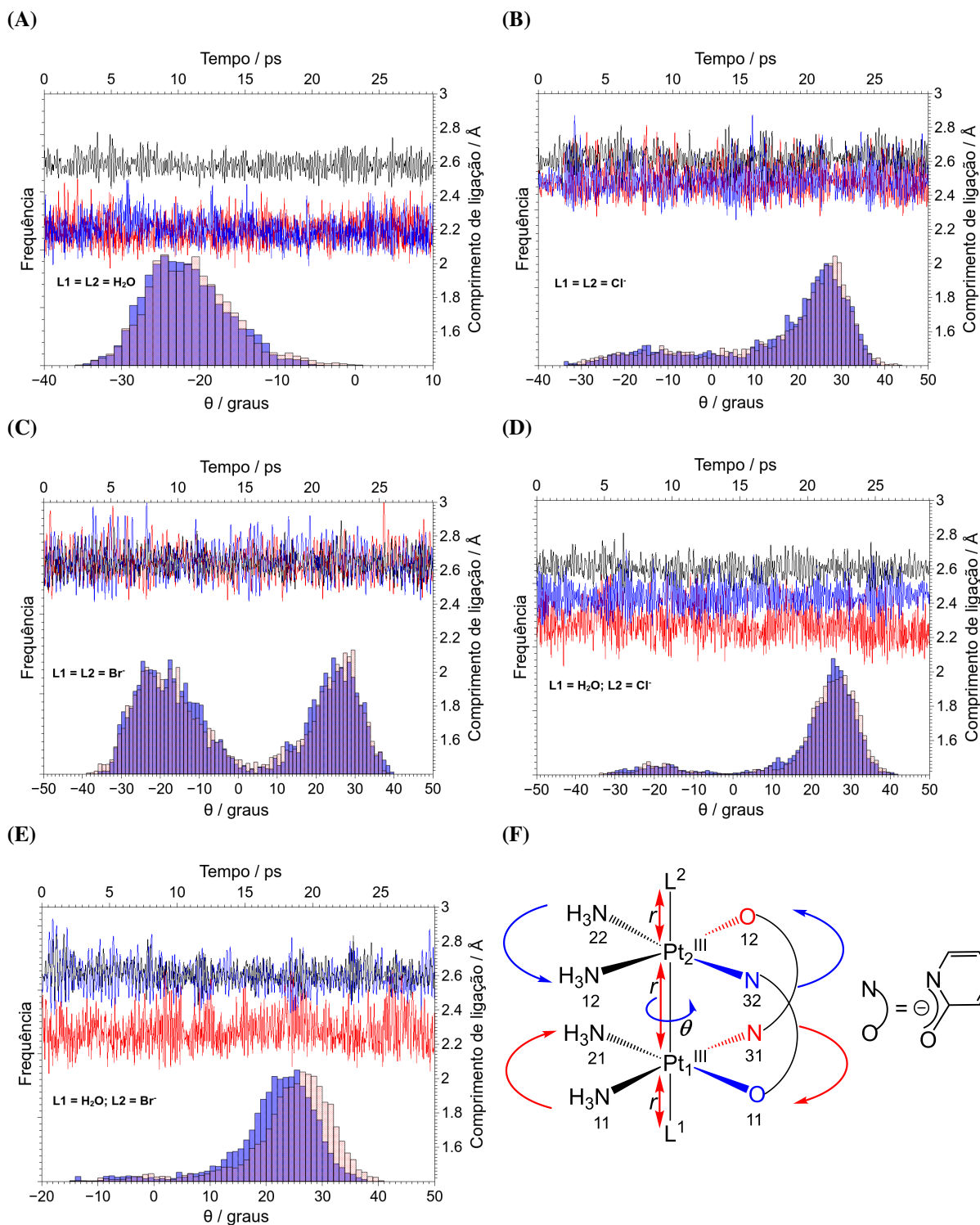
Além das informações estruturais de solvatação, os complexos também foram caracterizados através de seus parâmetros geométricos em solução e comparados com os dados utilizando geometrias estáticas na presença e ausência de solvatação. Os valores médios das principais distâncias interatômicas, ângulos e diedros estão dispostos nas Tabelas B1 a B4, juntamente com os dados experimentais. No entanto, os dados experimentais disponíveis na literatura para os complexos foram obtidos em fase sólida pela técnica *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* (EXAFS).<sup>188–190</sup> Devido a isto, alguns valores teóricos podem apresentar divergências com relação a seus respectivos valores experimentais sendo, no entanto, aceitáveis devido à diferença de fase condensada em que foi realizada a caracterização dos compostos.

O comprimento médio da ligação Pt–Pt variou de  $2,594 \text{ \AA}$  a  $2,635 \text{ \AA}$  e indica a presença de uma ligação metal-metal formal entre as duas  $\text{Pt}^{\text{III}}$   $d^7$ , uma vez que uma ligação Pt–Pt varia de  $2,500 \text{ \AA}$  a  $2,700 \text{ \AA}$ ,<sup>191</sup> em complexos dinucleares. Os ângulos do fragmento L–Pt–Pt–L apresentaram desvios de algumas unidades de graus, enquanto que os ângulos diedros apresentaram grandes desvios em relação aos dados experimentais. A evolução dos principais comprimentos de ligações e distribuições de ângulos diedros durante as simulações são mostradas na Figura 10 para os complexos HT, os quais serão discutidos em detalhes aqui devido à simetria das ligações equatoriais com o  $\alpha$ -piridonato, assim, a influência desses ligantes pode ser evitada.

De modo geral, as ligações Pt–Pt, Pt1–L1 e Pt2–L2 aumentam na seguinte ordem diaqua < dicloro < dibromo. Nos complexos aquahalo a ligação Pt–Pt aumenta na ordem aquacloro < aquabromo, enquanto que nenhuma diferença significativa foi observada no comprimento das ligações Pt–OH<sub>2</sub> em ambos os complexos. A ligação Pt–Pt aumenta  $0,031 \text{ \AA}$  e  $0,059 \text{ \AA}$  nos complexos aquacloro e aquabromo, respectivamente em relação ao complexo diaqua. No complexo aquabromo, a ligação Pt–Pt torna-se  $0,028 \text{ \AA}$  mais longa que no complexo aquacloro. Como esperado, nos complexos aquahalo a ligação Pt–Pt tem um comprimento intermediário entre aqueles dos complexos diaqua e dihalo, aumentando em média  $0,018 \text{ \AA}$  em relação ao diaqua. Além disso, é importante destacar que o comprimento médio da ligação Pt–Pt no complexo aquacloro é somente  $0,003 \text{ \AA}$  maior do que no complexo aquabromo. Esses resultados sugerem que os complexos estão sujeitos a um significativo efeito *trans* em solução, em que as ligações Pt–Pt, Pt1–L1 e Pt2–L2 aumentam com o aumento da força  $\sigma$ -doadora do ligante axial, de forma consistente com o já estabelecido para uma série de



**Figura 10** – Dinâmica dos parâmetros geométricos selecionados durante as simulações de CPMD dos complexos HT diaqua (A), dicloro (B), dibromo (C), aquacloro (D) e aquabromo (E) com ligante em ponte  $\alpha$ -piridonato: evolução das ligações Pt–Pt (linha preta), Pt1–L1 (linha vermelha) e Pt2–L2 (linha azul); distribuições dos ângulos diedro N32–Pt2–Pt1–O11 (histograma azul) e O12–Pt2–Pt1–N31 (histograma vermelho).



Fonte: O autor

complexos mononucleares de platina.<sup>26,126,127,192</sup> Esse efeito surge da polarização do orbital atômico compartilhado do metal com o ligante, induzido por um dos substituintes, que

consequentemente causa uma repolarização do mesmo orbital na posição *trans*.

O comprimento médio da ligação Pt–ligante também sofre alterações em solução devido às ligações de hidrogênio entre os ligantes e as moléculas de solvente, além do efeito *trans*. Nos complexos dihalo, os comprimentos das ligações Pt–Cl (2,513 Å e 2,495 Å) e Pt–Br (2,649 Å e 2,645 Å) são maiores que 0,1 Å em comparação aos valores experimentais, obtidos em estado sólido, e também maiores do que os comprimentos típicos de ligações Pt–Cl e Pt–Br em complexos de Pt<sup>II</sup> e Pt<sup>IV</sup>.<sup>137</sup>

O efeito da troca dos ligantes axiais pode ser observado na Figura 10 através da sobreposição das linhas de evolução das ligações químicas. Ao substituir os dois ligantes aqua por cloreto (Figura 10B), os comprimentos médios das ligações Pt–Cl ficam muito próximos ao comprimento da ligação Pt–Pt. Já quando os dois ligantes aqua são substituídos por brometo (Figura 10C), a ligação metal-metal e metal-ligante tem o mesmo comprimento médio.

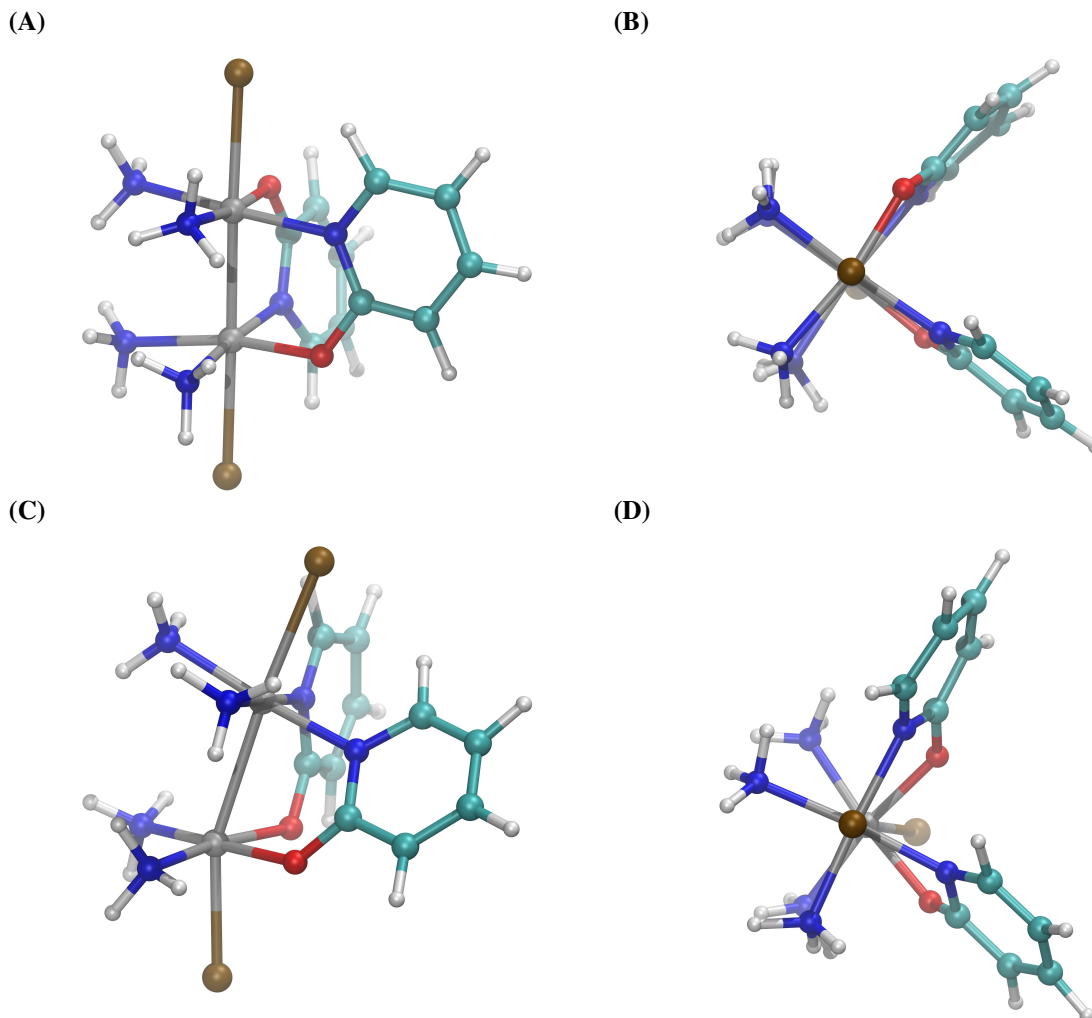
Da mesma forma, nos complexos aquahalo, a ligação Pt2–Br é 0,155 Å maior do que a ligação Pt2–Cl e o comprimento médio da ligação Pt1–OH<sub>2</sub> é 2,280 Å em ambos os complexos. Esses resultados indicam que as ligações Pt–Pt nos complexos aquahalo são mais polarizadas do que aquelas nos complexos diaqua e dihalo. Resultados similares foram obtidos para complexos de Pt<sup>III</sup> no estado sólido contendo o ligante acetato em ponte e ligantes X<sup>-</sup> nas posições axiais, em que a ligação metal-ligante aumenta mais do que 0,1 Å devido ao efeito *trans*.<sup>103</sup> Através de estruturas de raio X foi observado que o efeito *trans* também é responsável por aumentar a ligação Pt–Pt em 0,024 Å quando o cloreto é substituído por brometo em complexos HH com ligante em ponte  $\alpha$ -piridonato.<sup>190,193</sup>

Além dos comprimentos das ligações, a distribuição dos ângulos diedro em torno da ligação Pt–Pt também é dependente dos ligantes axiais presentes. No complexo diaqua (Figura 10A), os ângulos diedro apresentam uma característica restrita com uma probabilidade significativa para ângulos próximos de -22°, favorecendo uma conformação *sinclinal* dos ligantes equatoriais NH<sub>3</sub>. Quando os ligantes aqua são substituídos por cloreto (Figura 10B) as distribuições são mais difusas com menor probabilidade para ângulos na faixa de 5° a -30° e maior frequência para ângulos em torno de 25°. As geometrias também apresentam uma conformação eclipsada (*sinperiplanar*) quando ângulos de aproximadamente 22° são visitados. Por outro lado, quando os cloretos são substituídos por brometos (Figura 10C), as distribuições são mais restritas novamente, com duas probabilidades de ângulos simétricas. Portanto, devido ao efeito *trans* há um aumento no comprimento da ligação Pt–Pt que torna a sua rotação mais provável, o que diminui a repulsão estérica entre os ligantes NH<sub>3</sub> e aumenta a probabilidade da conformação *sinclinal*. Além disso, a inspeção visual revelou que a simetria de coordenação do ligante em ponte aos átomos de platina contribui para dois octaedros eclipsados (Figuras 11A e 11B), em que o efeito *trans* é mais pronunciado.

Em relação aos complexos aquahalo, notam-se algumas diferenças entre eles. Por exemplo, no complexo aquacloro (Figura 10D) as distribuições dos diedros são levemente



**Figura 11** – Configurações da trajetória de produção dos complexos dibromo HH e HT mostrando as geometrias pseudo-octaédricas durante a simulação de CPMD: visualização lateral (A, C) e visualização superior (B, D). Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Br = marrom; Pt = prata.



Fonte: Reproduzido da referência 183 com permissão de *PCCP Owner Societies*.

menos difusas do que aquelas no complexo dicloro (Figura 10B), enquanto que no aquabromo (Figura 10E) são muito mais restritas em comparação com o dibromo (Figura 10C). Isso sugere que mais de um efeito deve ocorrer nos complexos aquahalo, como uma competição entre os ligantes aqua (fracos  $\sigma$ -doadores) e os ligantes  $X^-$  (fortes  $\sigma$ -doadores), bem como a polarização da ligação metal-metal que configura os complexos como  $X-Pt^{IV}(N_3O)-Pt^{II}(N_3O)-OH_2$ .<sup>105</sup>

Para os complexos HH em que os ligantes em ponte criam átomos de platina não equivalentes, características similares foram observadas nos complexos diaqua, dicloro e aquacloro, mas que, devido a própria assimetria, experienciam um menor efeito *trans*. Nos complexos com ligante brometo (dibromo e aquabromo) o efeito *trans* é mais pronunciado. No entanto, a rotação em torno da ligação Pt-Pt, observada através dos ângulos diedros, não ocorre tão facilmente devido ao soluto apresentar uma geometria torcida (Figuras 11C e 11D) quando a ligação metal-metal é alongada. Esses resultados são mostrados na Figura B1.

No caso dos complexos com o ligante  $\alpha$ -pirrolidonato em ponte (**6** a **10**), os ângulos diedros apresentam distribuições menos restritas (Figura B2) do que as observadas nos complexos discutidos anteriormente. Os complexos diaqua e dihalo também apresentam a preferência pela conformação *sinclinal*, mas com maior probabilidade para ângulos menores, em torno de  $-5^\circ$  e  $12^\circ$ , respectivamente, e distribuições angulares se mostrando mais difusas. Assim como para os complexos dihalo **2<sup>HH</sup>** e **3<sup>HH</sup>**, os resultados dos complexos dihalo **7** e **8** mostram a que geometria torcida também limita a rotação em torno da ligação Pt–Pt, mas com menor efeito devido ao menor tamanho do ligante  $\alpha$ -pirrolidonato em relação ao  $\alpha$ -piridonato. Já os complexos aquahalo apresentam diedros bem distribuídos dentro da faixa de variação, ou seja, a rotação em torno da ligação Pt–Pt ocorre mais facilmente e com maior frequência.

As distribuições dos ângulos diedros dos complexos com ligante pivalamidato em ponte (**11** a **15**) apresentam ângulos levemente restritos, como um comportamento intermediário entre os complexos **1<sup>HH</sup>** a **5<sup>HH</sup>** e **6** a **10** (Figura B3). Isso ocorre devido às diferenças no ângulo formado entre os átomos N–C–O do fragmento que faz a ponte entre os dois sítios metálicos, o qual é da ordem de  $120^\circ$ ,  $125^\circ$  e  $121^\circ$  para os complexos com ligante  $\alpha$ -piridonato,  $\alpha$ -pirrolidonato e pivalamidato, respectivamente. Com isso, o comprimento médio da ligação Pt–Pt é maior quanto maior o ângulo N–C–O dos ligantes em ponte:  $\alpha$ -piridonato < pivalamidato <  $\alpha$ -pirrolidonato, o que pode facilitar a rotação em torno dessa ligação.

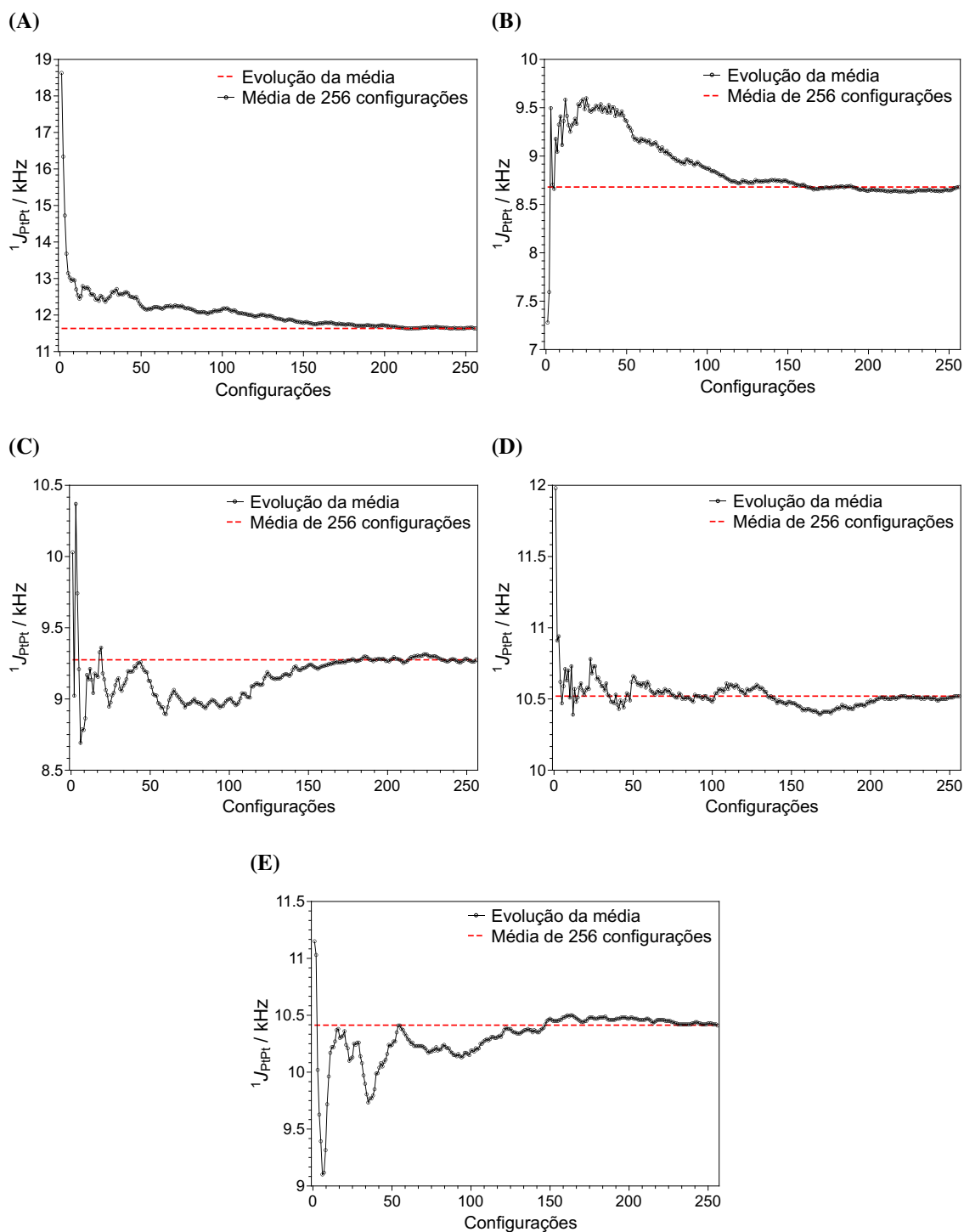
Portanto, a preferência conformacional dos complexos HH está relacionada tanto ao efeito *trans* provocado pelos ligantes axiais, quanto ao efeito dos ligantes em ponte. Esse último também influencia nas ligações Pt–L, uma vez que o comprimento da ligação Pt1–L1 tende a seguir a ordem  $\alpha$ -piridonato >  $\alpha$ -pirrolidonato > pivalamidato, enquanto que a ligação Pt2–L2 tende a aumentar na ordem inversa.

As características estruturais dos solutos em solução observadas aqui podem, de fato, ser cruciais para os cálculos de parâmetros de RMN de  $^{195}\text{Pt}$ , como é sugerido por Sterzel e Autschbach.<sup>162</sup> O efeito *trans* é também responsável pelos diferentes caminhos da reação de substituição dos ligantes axiais dos sistemas estudados neste trabalho.<sup>194</sup>

## 5.5. AMOSTRAGEM DE CONFIGURAÇÕES

Como mencionado no item 4.3, um total de 256 configurações, uniformemente espaçadas da etapa de produção, foram selecionadas para os cálculos de  $\delta^{195}\text{Pt}$  e  $^1J_{\text{PtPt}}$ . Entretanto, para obter os valores médios das propriedades magnéticas com confiabilidade estatística, é necessário fazer uma amostragem cuidadosa do total de configurações geradas pela CPMD. Uma das formas de monitorar os erros estatísticos é pela evolução da média para uma determinada propriedade em relação ao número de configurações. Por exemplo, na Figura 12 é mostrado que as médias de  $^1J_{\text{PtPt}}$  para os complexos **1<sup>HH</sup>** a **5<sup>HH</sup>** convergem com aproximadamente 200 configurações, garantindo portanto, que a amostragem de 256 configurações é representativa. Da mesma forma ocorre para os complexos **6** a **15**, para os quais os gráficos são apresentados nas Figuras D1 e D2. Além disso, na Figura E1 é mostrada

**Figura 12** – Evolução da média para a constante de acoplamento  ${}^1J_{\text{PtPt}}$  dos complexos com ligante equatorial  $\alpha$ -piridonato ( $1^{\text{HH}}$  a  $5^{\text{HH}}$ ) diaqua (A), dibromo (B), dicloro (C), aquabromo (D) e aquacloro (E) utilizando 256 configurações da trajetória da CPMD incluindo a primeira esfera de solvatação.



Fonte: Reproduzido da referência 183 com permissão de *PCCP Owner Societies*.

a função de autocorrelação de velocidade das partículas do sistema para as simulações dos complexos estudados. A partir dela foi observado que configurações separadas por um intervalo de  $\approx 1$  ps ( $\approx 830$  configurações) são totalmente decorrelacionadas. Portanto, cerca

de 30 configurações das 24100 geradas pela etapa de equilíbrio da simulação já seriam suficientes para obter os valores médios dos parâmetros de NMR estatisticamente significativos.<sup>195</sup> Isso mostra que as 256 configurações selecionadas para os cálculos das médias são mais do que suficientes.

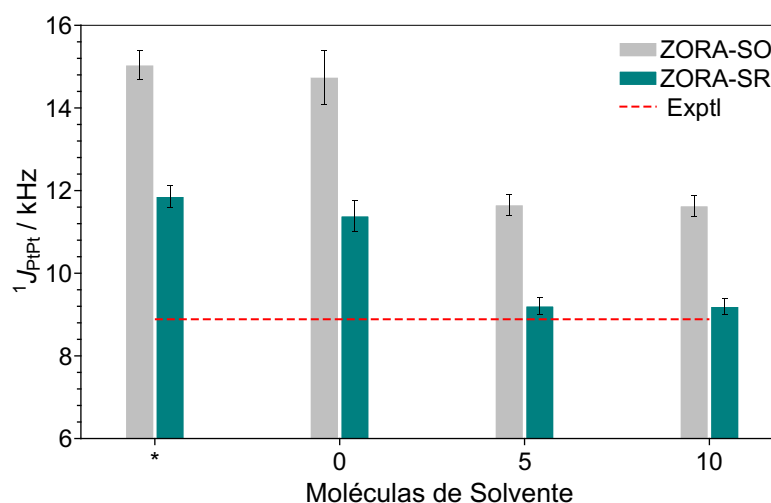
No entanto, é preciso ressaltar aqui que como o conjunto de 64 configurações amostradas inicialmente (item 4.3) está inserido no conjunto maior de 256, o primeiro pode ser utilizado para calcular os valores médios dos parâmetros de RMN de forma a reduzir o tempo computacional. Portanto, as 256 configurações foram utilizadas para obter os valores médios com menores erros, ou seja, mais precisos.

## 5.6. CONSTANTES DE ACOPLAMENTOS SPIN-SPIN $^1J_{PtPt}$

### 5.6.1. Efeito das correções relativísticas sobre $^1J_{PtPt}$

Inicialmente buscou-se analisar o efeito das correções relativísticas utilizando os hamiltonianos ZORA-SR e ZORA-SO nos cálculos de  $^1J_{PtPt}$ . Assim, para o complexo  $1^{HH}$ , foram realizados cálculos de  $^1J_{PtPt}$  utilizando ambas as correções relativísticas com 64 configurações, uniformemente espaçadas, obtidas na etapa de produção da CPMD. Moléculas explícitas de solvente mais próximas do soluto foram adicionadas em incrementos de 5, juntamente com o COSMO para mimetizar o efeito *bulk* do solvente. A ausência total de solvatação também foi considerada para avaliar somente os efeitos térmicos sobre a geometria do soluto. A Figura 13 mostra um perfil dos valores médios de  $^1J_{PtPt}$ .

**Figura 13** – Perfil da dependência da SSCC  $^1J_{PtPt}$  do complexo  $1^{HH}$  em relação ao número de moléculas de solvente e às correções relativísticas ZORA-SR e ZORA-SO. Os dados são médias de 64 configurações obtidas da trajetórias da CPMD. O asterisco corresponde ao cálculo da  $^1J_{PtPt}$  utilizando as conformações do soluto sem solvatação implícita/explicita, enquanto que os demais pontos (0-10) correspondem às conformações incluindo o respectivo número de moléculas de solvente mais próximas do soluto e o COSMO. Os erros padrões (nas médias) são dados pelas linhas pretas sólidas sobre as barras.



Fonte: Reproduzido da referência 183 com permissão de *PCCP Owner Societies*.

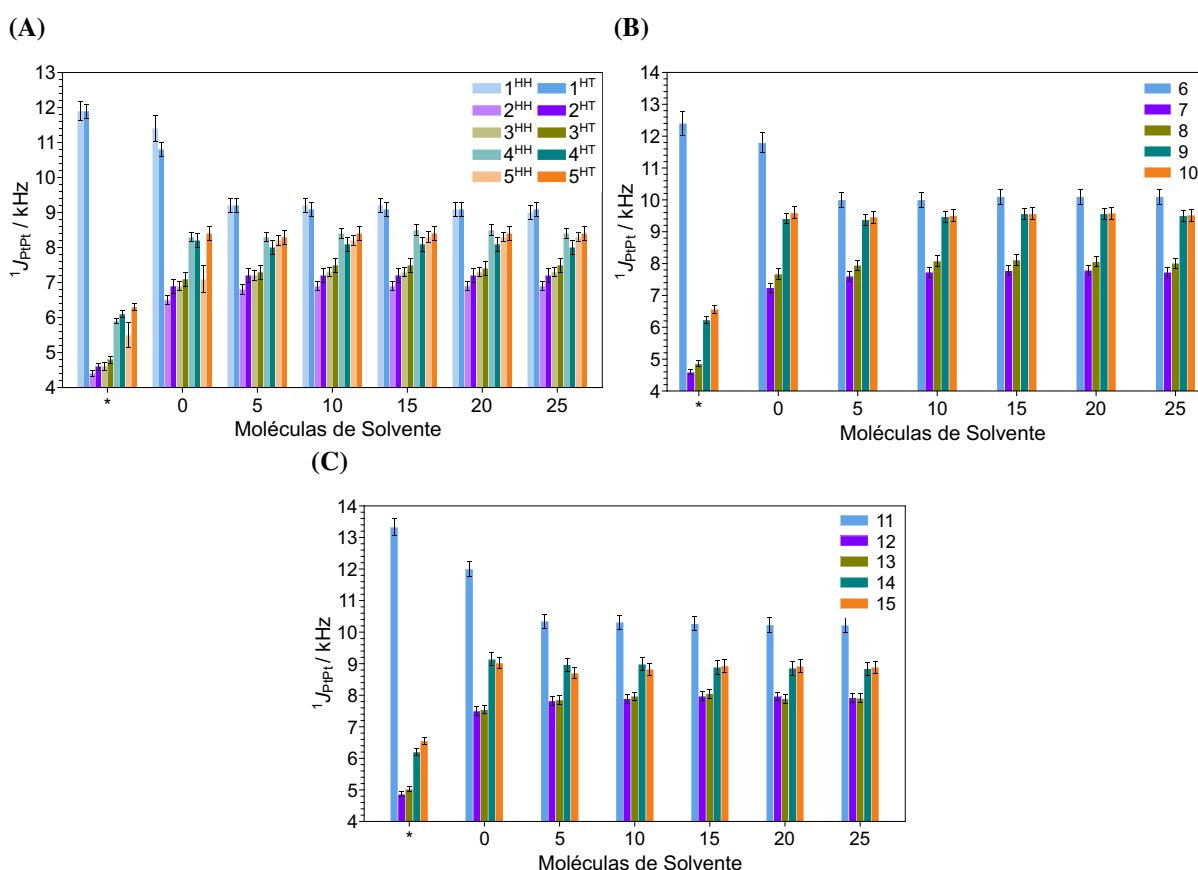
Observa-se que os perfis das duas curvas são muito similares, ambas convergindo com

10 moléculas de solvente mais próximas do soluto. Além disso, a diferença dos valores de  $^1J_{PtPt}$  obtida entre os níveis ZORA-SR e ZORA-SO foi bastante significativa (cerca de 22%) e, portanto, apesar da superestimação da  $^1J_{PtPt}$  calculada, o efeito SO deve ser considerado nos cálculos das propriedades magnéticas de RMN dos complexos estudados.

### 5.6.2. Efeito do solvente explícito sobre a $^1J_{PtPt}$

Com intuito de reduzir a demanda computacional, o nível de teoria ZORA-SR/PBE0/jcpl foi aplicado para investigar o efeito do solvente explícito nos cálculos da  $^1J_{PtPt}$ . Esses resultados são mostrados nos gráficos da Figura 14, os quais foram construídos a partir dos dados apresentados na Tabela C1.

**Figura 14** – Perfis da SSCC  $^1J_{PtPt}$  em função do número de moléculas de solvente explícitas dos complexos **1 a 5** HH e HT (A); **6 a 10** (B); **11 a 15** (C). Os dados são médias sobre 64 configurações obtidas da trajetórias da CPMD. O asterisco corresponde ao cálculo da  $^1J_{PtPt}$  utilizando as conformações do soluto sem solvatação implícita/explicita, enquanto que os demais pontos (0-25) correspondem às conformações incluindo o respectivo número de moléculas de solvente mais próximas do soluto e o COSMO. Os erros padrões (nas médias) são dados pelas linhas pretas sólidas sobre as barras.



Fonte: O autor

No geral, as tendências mostram que conforme o número de moléculas de solvente aumenta, a  $^1J_{PtPt}$  diminui para o complexo diaqua e aumenta para os complexos dihalo e aquahalo até a convergência. Essa análise mostrou que o solvente exerce um efeito direto sobre

a SSCC, pois todas as geometrias do soluto são as mesmas em todos os pontos dos gráficos da Figura 14 e somente o número de moléculas do solvente em torno do soluto é modificado. Além disso, a solvatação implícita também mostrou-se efetiva para melhorar a SSCC calculada, especificamente quando se compara os valores obtidos com as estruturas sem solvatação implícita/explicita (\*) e solvatadas somente com o COSMO (“0”). Para os complexos dihalo e aquahalo,  $^1J_{PtPt}$  convergiu na presença de 5 moléculas de solvente. Já para os complexos diaqua, pelo menos 10 moléculas de solvente são necessárias para chegar a convergência, uma vez que eles interagem mais efetivamente via ligações de hidrogênio através dos ligantes aqua. Portanto, para adotar um critério de solvatação rigoroso para todos os complexos, as 10 moléculas de solvente mais próximas do soluto foram tratadas quanticamente para calcular as constantes de acoplamento com o nível de teoria ZORA-SO/PBE0/jcpl, ou seja, a primeira esfera de solvatação de acordo com as  $g(r)Pt[N_4]O$  e  $g(r)Pt[N_2O_2]O$ .

### 5.6.3. Modelo estático *versus* dinâmico para o cálculo de $^1J_{PtPt}$

Baseado na análise de amostragem de configurações, as SSCCs  $^1J_{PtPt}$  foram calculadas como uma média de 256 configurações das simulações com o objetivo de refinar os valores obtidos com as primeiras 64. Essas configurações são solvatadas com a primeira esfera de solvatação e com o COSMO. Os resultados são reportados na Tabela 3 (modelo CPMD) e são comparados com os modelos Estático<sup>iso</sup> e Estático<sup>COSMO</sup>.

Na Tabela 3 também é mostrado o modelo CPMD<sup>iso</sup>, no qual todas as moléculas do solvente foram retiradas das configurações das simulações, permanecendo somente a molécula do soluto, e sem adição do COSMO. Assim, foi observado que para os complexos diaqua, em que o efeito do solvente é mais pronunciado, os modelos Estático<sup>COSMO</sup> e CPMD<sup>iso</sup> fornecem resultados em média 5,7 kHz menores do que o modelo Estático<sup>iso</sup> indicando que o efeito implícito do solvente, bem como o efeito indireto do solvente explícito, também contribuem significativamente para a melhor precisão da  $^1J_{PtPt}$  calculada. O efeito indireto do solvente origina-se de contribuições vibracionais “semiclássicas” resultante do movimento térmico clássico dos núcleos (mais detalhes sobre essa contribuição podem ser encontrados nas referências 137 e 138), enquanto que no modelo Estático<sup>COSMO</sup> há uma contribuição eletrostática devido ao modelo contínuo de solvatação que tem o papel de gerar uma polarização na densidade eletrônica do soluto. No entanto, o cálculo das SSCCs foi mais preciso quando moléculas explícitas do solvente foram incluídas juntamente com a solvatação implícita (modelo CPMD), sendo em média 3,0 kHz menor do que no modelo CPMD<sup>iso</sup> e com desvios de 31%, 35% e 40% para os complexos **1<sup>HH</sup>**, **6** e **11**, respectivamente. Embora os resultados sejam superestimados, o modelo CPMD também é significativamente melhor em relação aos dos modelos utilizando geometrias estáticas.

Portanto, utilizar a primeira esfera de solvatação explícita juntamente ao modelo contínuo COSMO é muito importante, uma vez que as propriedades das moléculas de solvente são modificadas, como será melhor discutido na próxima seção. A Figura 15 mostra uma das

**Tabela 3** – SSCC<sup>a</sup>  $^1J_{PtPt}$  dos complexos com ligantes em ponte  $\alpha$ -piridonato HH e HT (**1-5**),  $\alpha$ -pirrolidonato HH (**6-10**) e pivalamidato HH (**11-15**) calculadas com o nível teórico ZORA-SO/PBE0/jcpl. Os valores entre colchetes são os desvios relativos<sup>b</sup> aos valores experimentais.

Complexo	<sup>c</sup> Estático <sup>iso</sup>	<sup>d</sup> Estático <sup>COSMO</sup>	<sup>e</sup> CPMD <sup>iso</sup>	CPMD <sup>f</sup>	Exptl <sup>g</sup>
1 <sup>HH</sup>	19971 [125]	18843 [112]	15037 [69]	11633 [31] (11629)	8886
1 <sup>HT</sup>	20979	13048	14751	11694 (11556)	—
2 <sup>HH</sup>	5578 [-12]	7921 [26]	5140[-18]	8680 [38] (8553)	6306
2 <sup>HT</sup>	6320	8157	5418	9571 (8988)	—
3 <sup>HH</sup>	5922 [-11]	8285[25]	5574 [-16]	9275 [40] (9236)	6636
3 <sup>HT</sup>	5956	8494	5771	8941 (9477)	—
4 <sup>HH</sup>	7358 [-3]	9694 [28]	6561 [-13]	10520 [39] (10558)	7574
4 <sup>HT</sup>	8014 [10]	10129 [40]	6981 [-4]	10566 [46] (10086)	7260
5 <sup>HH</sup>	7649 [-2]	10752 [38]	6686 [-14]	10413 [34] (10328)	7774
5 <sup>HT</sup>	8924 [18]	10249 [35]	7495 [-1]	10291 [36] (10648)	7564
6	22245 [135]	15644 [65]	15301 [61]	12836 [35] (12659)	9482
7	7267 [9]	10917 [63]	5329 [-20]	9629 [44] (9633)	6682
8	6566 [-8]	9721 [36]	5883 [-18]	10334 [45] (10428)	7132
9	7208 [-9]	12353 [56]	6866 [-14]	11373 [43] (11790)	7940
10	6731 [-17]	11701 [45]	7657 [-5]	11829 [46] (12014)	8096
11	21067 [127]	13666 [48]	16266 [76]	12974 [40] (12947)	9262
12	6332 [-8]	9084 [32]	5653 [-18]	9866 [43] (9800)	6902
13	6625 [-8]	9438 [31]	6181 [-14]	9970 [38] (9969)	7216
14	7566 [-6]	10821 [34]	6679 [-17]	11078 [37] (11153)	8086
15	8455 [3]	10883 [32]	7579 [-8]	10910 [32] (11078)	8234

\*Os erros de cada valor médio calculado com os modelos CPMD<sup>iso</sup> e CPMD encontram-se na Tabela 11. <sup>a</sup>Em Hz. <sup>b</sup>Em %. <sup>c</sup>Utilizando geometrias otimizadas com correção relativística sem solvatação. <sup>d</sup>Utilizando geometrias otimizadas com correção relativística + COSMO. <sup>e</sup>Média de 64 configurações obtidas das trajetórias CPMD sem solvatação implícita/explicita. <sup>f</sup>Média de 256 configurações obtidas da CPMD com 10 moléculas explícitas de solvente + COSMO. Os valores entre parênteses são as médias de 64 configurações e são reportados para comparação com os demais modelos. <sup>g</sup>Referência 194

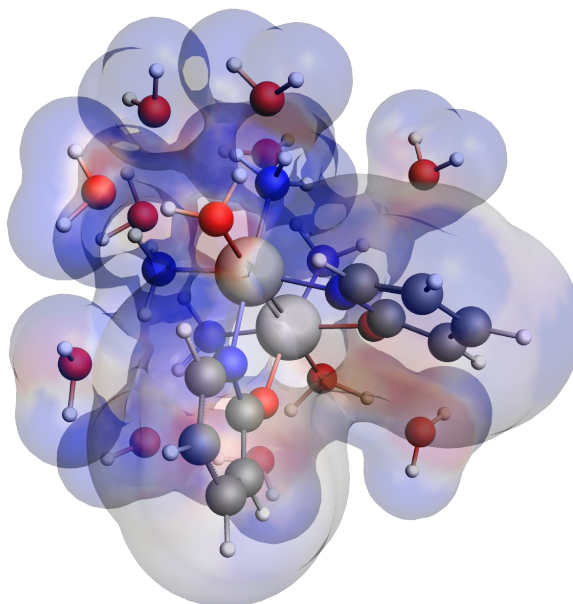
256 configurações utilizadas no cálculo de  $J$  do complexo diaqua (**1<sup>HH</sup>**).

Para os complexos dihalo e aquahalo, o efeito do modelo de solvente contínuo COSMO sobre as geometrias estáticas aumenta os valores dos acoplamentos calculados em média 2,6 kHz e 3,0 kHz, respectivamente. Os resultados obtidos com o modelo CPMD<sup>iso</sup> são similares aos do modelo Estático<sup>iso</sup>, com desvios em relação aos dados experimentais variando entre -20% a 20%. Essas características podem ser racionalizadas considerando as contribuições eletrostáticas do solvente, vibracionais “semiclássicas” e das interações soluto-solvente, para os parâmetros de RMN de <sup>195</sup>Pt. Os resultados indicam que a contribuição vibracional, que predomina no modelo CPMD<sup>iso</sup>, é oposta a contribuição eletrostática proveniente do COSMO (Tabela 3). Em alguns casos, as duas contribuições quase se cancelam. Quando somente o efeito implícito do solvente é incluído sobre as configurações do soluto, vindas da CPMD, a  $^1J_{PtPt}$  aumenta aproximadamente 2,2 kHz, como pode ser visto nas Figuras 14A a 14C (“0”).

No modelo CPMD, no qual as contribuições eletrostática, vibracional e do solvente estão presentes, a  $^1J_{PtPt}$  permanece quase constante (Figura 14), indicando que a contribuição das interações soluto-solvente não desempenha um papel significativo para os complexos



**Figura 15** – Representação da superfície acessível por solvente gerada a partir dos raios do COSMO sobreposta com a superfície colorida pelo correspondente ao seu potencial eletrostático, para uma configuração da trajetória da CPMD do complexo  $1^{HH}$  com 10 moléculas de solvente explícitas. As regiões vermelha, cinza e azul na superfície correspondem aos potenciais negativo, neutro e positivo, respectivamente. Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Pt = prata.



Fonte: Reproduzido da referência 183 com permissão de *PCCP Owner Societies*.

dihalo e aquahalo. Isso mostra que a obtenção das propriedades médias de RMN utilizando um modelo dinâmico é importante para os complexos aquahalo e dihalo em dois aspectos: primeiro, a principal contribuição é vibracional, que contrabalança o efeito do COSMO sobre a geometria estática. Em segundo lugar, o efeito indireto do solvente explícito é suficiente para descrever corretamente a solvatação.

Os valores calculados de  $^1J_{PtPt}$  para todos os complexos foram superestimados por  $3,0 \pm 0,4$  kHz, na média, com a abordagem CPMD. Entretanto, a tendência de decaimento observada, comparando os valores experimentais de todos os ligantes, é razoavelmente bem reproduzida. Nos sistemas HH com ligantes em ponte  $\alpha$ -piridonato e pivalamidato as SSCCs tendem a diminuir teoricamente na ordem diaqua > aquabromo > aquacloro > dicloro > dibromo, enquanto que na tendência experimental somente o aquabromo é trocado com o aquacloro. Já para os sistemas HH com ligante em ponte  $\alpha$ -pirrolidonato, a tendência experimental é perfeitamente reproduzida pelos cálculos teóricos.

Os cálculos com ZORA-SO forneceram SSCCs maiores do que os resultados obtidos com ZORA-SR (Figura 13 e Tabela C1) devido à correção SO conter termos cruzados entre os mecanismos de acoplamento OD/OP e FC/SD.<sup>40,196</sup> Como o mecanismo de acoplamento é quase que puramente por FC, os valores de  $^1J_{PtPt}$  podem sofrer um aumento devido ao acoplamento spin órbita.

Para fins de avaliação, as  $^1J_{PtPt}$  dos complexos  $1^{HH}$  a  $5^{HH}$  foram calculadas também para as configurações amostradas da CPMD utilizando o nível de teoria ZORA-SO/PBE/jcpl, para



com isso comparar as acurácias dos funcionais PBE e PBE0. Os resultados são reportados na Tabela 4. Foi observado que com o modelo CPMD a  $^1J_{PtPt}$  diminui apenas cerca de 1 kHz para

**Tabela 4** – Constantes de acoplamento spin-spin<sup>a</sup>  $^1J_{PtPt}$  dos complexos com ligantes em ponte  $\alpha$ -piridonato HH calculadas em fase isolada e em diferentes condições de solvatação. Os valores entre colchetes são os desvios relativos<sup>b</sup> aos valores experimentais. Os cálculos de  $^1J_{PtPt}$  foram realizados no nível teórico ZORA-SO/PBE/jcpl.

Complexo	<sup>c</sup> CPMD <sup>iso</sup>	CPMD <sup>d</sup>	Exptl <sup>e</sup>
1 <sup>HH</sup>	13812 [55]	10617 [19] (10624)	8886
2 <sup>HH</sup>	5738 [-9]	8201 [30](8133)	6306
3 <sup>HH</sup>	6061 [-9]	8679 [31] (8725)	6636
4 <sup>HH</sup>	7605 [4]	10002 [32] (10056)	7574
5 <sup>HH</sup>	7663 [-1]	9879[27] (9900)	7774

\*Os erros de cada valor médio calculado com os modelos CPMD<sup>iso</sup> e CPMD encontram-se na Tabela 12. <sup>a</sup>Em Hz. <sup>b</sup>Em % <sup>c</sup>Média de 64 configurações obtidas das trajetórias CPMD sem solvatação implícita/explicita. <sup>d</sup>Média de 256 configurações obtidas da CPMD com 10 moléculas explícitas de solvente + COSMO. Os valores entre parênteses são as médias de 64 configurações e são reportados para comparação com os demais modelos. <sup>e</sup>Ref. (194)

o complexo diaqua e 530 Hz para os complexos dihalo e aquahalo. Os desvios em relação aos dados experimentais também apresentaram um pequeno decréscimo quando comparados aos desvios obtidos com o nível de teoria ZORA-SO/PBE0/jcpl (Tabela 3). Assim, o desvio médio ficou ~ 9% menor com o uso do funcional PBE. Com o modelo CPMD<sup>iso</sup> os resultados foram similares para o complexo diaqua com o valor de  $^1J_{PtPt}$  descrito aproximadamente 1 kHz menor do que com o funcional PBE0. Já para os complexos dihalo e aquahalo os acoplamentos foram em média 542 Hz e 996 Hz, respectivamente, mais elevados do que com o funcional PBE0. Com ambos os funcionais o acoplamento do complexo diaqua é superestimado enquanto que os acoplamentos dos complexos dihalo e aquahalo são subestimados no modelo CPMD<sup>iso</sup>, mas o funcional PBE assim como no modelo CPMD, fornece resultados com menores desvios em relação ao experimento do que o PBE0, sendo o desvio médio ~ 10% menor.

Portanto, considerando o que já foi mencionado em relação ao erro de auto-interação e da deslocalização excessiva da densidade eletrônica dos funcionais do tipo GGA (item 2.6.1), o uso do funcional PBE ainda não é justificável, uma vez que a pequena melhora obtida nos resultados de  $^1J_{PtPt}$  que pode representar apenas um cancelamento de erro. Além disso, Moncho e Autschbach,<sup>158</sup> mostraram em um estudo de *benchmark* com um conjunto de 47 complexos, que o funcional PBE0 com a descrição relativística SO é o melhor modelo computacional para cálculos de SSCC de metais pesados, incluindo a platina, principalmente em acoplamentos a uma ligação ( $^1J$ ). Assim, pode-se dizer que o protocolo utilizado neste trabalho, onde as configurações de CPMD são obtidas com o funcional PBE e as propriedades de RMN são obtidas usando o funcional PBE0 é, atualmente, a melhor escolha para os sistemas investigados.

#### 5.6.4. Contribuições dos efeitos presentes no tratamento dinâmico dos complexos em solução para a $^1J_{\text{PtPt}}$

Cada efeito presente no tratamento dinâmico foi separado em sua fração em Hz para o valor total de  $^1J_{\text{PtPt}}$  correspondendo à contribuição vibracional “semiclássica” ( $J^{\text{vib}}$ ), solvatação implícita ( $J^{\text{solv,imp}}$ ), solvatação explícita ( $J^{\text{solv,exp}}$ ) e ao efeito *bulk* do solvente ( $J^{\text{bulk}}$ ). As contribuições foram obtidas através das relações representadas nas Equações 37a a 37d.

$$J^{\text{vib}} = \text{CPMD}^{\text{iso}} - \text{Estático}^{\text{iso}} \quad (37a)$$

$$J^{\text{solv,imp}} = \text{CPMD}_{\text{OH}_2\text{O}}^{\text{c/COSMO}} - \text{CPMD}^{\text{iso}} \quad (37b)$$

$$J^{\text{solv,exp}} = \text{CPMD}^{\text{s/COSMO}} - \text{CPMD}^{\text{iso}} \quad (37c)$$

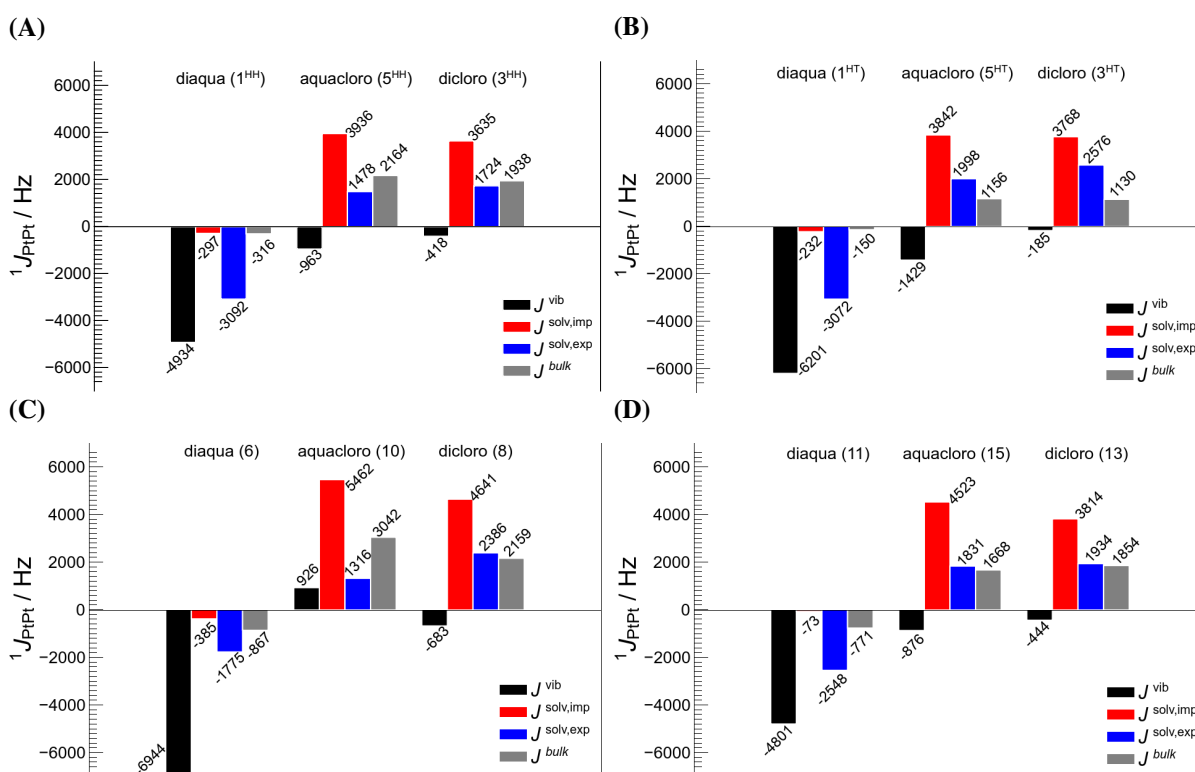
$$J^{\text{bulk}} = \text{CPMD} - \text{CPMD}^{\text{s/COSMO}} \quad (37d)$$

Para ilustrar o efeito das contribuições foram utilizados como exemplos os complexos diaqua, aquacloro e dicloro para os três grupos de complexos, ou seja, contendo os ligantes em ponte  $\alpha$ -piridonato,  $\alpha$ -pirrolidonato e pivalamidato. Vale ressaltar que o valor de  $^1J_{\text{PtPt}}$  calculado com o modelo Estático<sup>iso</sup> mais a soma das contribuições  $J^{\text{vib}}$ ,  $J^{\text{solv,exp}}$ ,  $J^{\text{bulk}}$  resulta no valor do acoplamento calculado com o modelo CPMD. Os resultados são reportados nos gráficos da Figura 16.

Para todos os complexos diaqua, tanto HH quanto HT, todas as contribuições levam à redução da  $^1J_{\text{PtPt}}$  em relação ao modelo estático, mostrando que o tratamento conformacional dinâmico, bem como a inclusão de moléculas explícitas do solvente juntamente com o COSMO são fundamentais para a descrição mais precisa do acoplamento (Figuras 16A a 16D). A magnitude da contribuição  $J^{\text{solv,exp}}$  pode ser explicada pelo fato dos ligantes axiais aqua promoverem interações com o solvente via ligações de hidrogênio. Isso então provoca mudanças geométricas na estrutura molecular do soluto que tornam o efeito indireto do solvente (seção 2.3) mais pronunciado, o qual é refletido na contribuição  $J^{\text{vib}}$ . Além disso, no isômero HT do complexo diaqua essa contribuição é ainda mais negativa ( $\sim -1260$  Hz), refletindo a maior magnitude do efeito *trans* (seção 5.4) que resulta em uma rotação mais eficiente em torno da ligação Pt–Pt em comparação aos isômeros HH. Outra diferença no isômero HT é o valor de  $J^{\text{bulk}}$  que torna-se mais positiva, cerca de pouco mais da metade em relação ao HH, porém sua contribuição é a menos significativa para a  $^1J_{\text{PtPt}}$  total neste complexo.

Por outro lado, para os complexos aquacloro e dicloro HH as contribuições de  $J^{\text{solv,imp}}$ ,  $J^{\text{solv,exp}}$  e  $J^{\text{bulk}}$  promovem um aumento do acoplamento total em relação em modelo estático, enquanto que a  $J^{\text{vib}}$  gera um pequeno decréscimo nos compostos com ligantes  $\alpha$ -piridonato e pivalamidato, como pode ser observado nas Figuras 16A e 16D. Em contrapartida, a  $J^{\text{vib}}$  no complexo com ligante  $\alpha$ -pirrolidonato (Figura 16C) também contribui positivamente para

**Figura 16** – Contribuição vibracional  $J^{vib}$  (“semiclássica”, referente ao movimento térmico dos núcleos); solvatação implícita  $J^{solv,imp}$  (modelo COSMO aplicado sobre as configurações da CPMD); solvatação explícita  $J^{solv,exp}$  (10 moléculas de solvente mais próximas do soluto);  $bulk J^{bulk}$ , para a constante  $^1J_{PtPt}$  dos complexos diaqua, aquacloro e dicloro com ligantes equatoriais  $\alpha$ -piridonato HH (A),  $\alpha$ -piridonato HT (B),  $\alpha$ -pirrolidonato (C) e pivalamidato (D). Os valores correspondem às médias de 64 configurações da etapa de produção da CPMD e todos os cálculos incluem o efeito SO.



Fonte: O autor

a  $^1J_{PtPt}$  total, o que pode ser explicado pela rotação mais frequente em torno da ligação Pt–Pt causada pelo maior ângulo N–C–O do grupo em ponte, conforme mencionado na seção 5.4. Essa grande movimentação do complexo em solução leva a grandes mudanças estruturais que são refletidas nas propriedades magnéticas e, por isso também que, a contribuição  $J^{vib}$  em todos os complexos com o ligante  $\alpha$ -pirrolidonato são mais intensas do que para os demais complexos.

A contribuição  $J^{solv,imp}$ , que corresponde ao efeito somente do modelo de solvatação implícita COSMO sobre as configurações do soluto da CPMD, é muito mais intensa nos complexos aquacloro e dicloro e com sinal positivo. Isso sugere que a polarização gerada pelo COSMO é mais efetiva nos complexos com halogênios como ligantes axiais. Os valores de  $J^{solv,imp}$  são muito próximos à soma das contribuições  $J^{solv,exp}$  e  $J^{bulk}$ , levando a uma interpretação, errônea, de que para descrever o efeito da solvatação, apenas a inclusão do COSMO nos cálculos de  $^1J_{PtPt}$  é suficiente. No entanto, os resultados obtidos considerando ambas as contribuições  $J^{solv,exp}$  e  $J^{bulk}$  são mais precisos em relação aos dados experimentais, pois elas superestimam menos o acoplamento  $^1J_{PtPt}$ , além de evitar a obtenção de valores considerados bons através de cancelamento de erros. Por isso, como mencionado acima, o uso da primeira esfera de solvatação explícita em conjunto com o modelo contínuo de solvatação

(modelo CPMD) é a melhor escolha para a obtenção das propriedades magnéticas dos complexos halogenados.

Quando se compara os complexos aquacloro e dicloro HT (Figura 16B) com os seus respectivos isômeros HH, observa-se um balanço entre as contribuições. Por exemplo, no complexo  $5^{\text{HT}}$  a contribuição  $J^{\text{vib}}$  é 466 Hz mais negativa enquanto que  $J^{\text{solv,exp}}$  é 520 Hz maior do que no complexo  $5^{\text{HH}}$ , ou seja, essas diferenças quase se cancelam. Experimentalmente sabe-se, através dos deslocamentos químicos de  $^{195}\text{Pt}$ , que os complexos aquahalos são polarizados como  $\text{X-Pt}^{\text{IV}}(\text{N}_2\text{O}_2/\text{N}_3\text{O})-\text{Pt}^{\text{II}}(\text{N}_4/\text{N}_3\text{O})-\text{OH}_2$  devido ao ligante  $\text{X}^-$ , sendo essa polarização mais intensa nos isômeros HT. Portanto, o efeito da polarização do COSMO é menor no complexo  $5^{\text{HT}}$ , uma vez que o complexo já encontra-se significativamente polarizado pelo ligante  $\text{X}^-$ . Isso é representado pela contribuição  $J^{\text{bulk}}$ , a qual é reduzida em 998 Hz em relação ao complexo  $5^{\text{HH}}$ . Já no complexo  $3^{\text{HT}}$  há um aumento de 852 Hz e uma redução de 808 Hz em  $J^{\text{solv,exp}}$  e  $J^{\text{bulk}}$ , respectivamente, que também quase se cancelam. Foi observada uma leve diferença na  $J^{\text{vib}}$  com acréscimo de 233 Hz em relação ao complexo  $3^{\text{HH}}$ , reduzindo essa contribuição para apenas -185 Hz.

Em relação as mudanças nos parâmetros geométricos como comprimentos das ligações Pt-Pt e Pt-L, bem como de ângulos diedros, não foi encontrada uma relação direta entre as variações nos valores de  $^1J_{\text{PtPt}}$ . O uso da MD mostrou que os efeitos geométricos são pronunciados, de fato, por variações concomitantes dos vários comprimentos de ligação e/ou ângulos diedros, que por sua vez, promovem modificações conformacionais nas moléculas dos complexos e que são refletidas indiretamente no valores calculados dos acoplamentos.

### 5.6.5. Cálculo de $^1J_{\text{PtPt}}$ com Hamiltoniano 4c-DKS

Conforme mencionado no item 5.6.3, o tratamento relativístico de 2c com o Hamiltoniano ZORA-SO resulta em  $^1J_{\text{PtPt}}$  superestimados devido à presença de termos cruzados entre os diferentes mecanismos de transmissão do acoplamento spin-spin. Assim, para avaliar a precisão do tratamento relativístico com o Hamiltoniano ZORA, os complexos diaqua HH ( $1^{\text{HH}}$ , **6** e **11**) foram submetidos a cálculos de  $^1J_{\text{PtPt}}$  utilizando o Hamiltoniano relativístico completo de 4c. Os resultados são reportados na Tabela 5.

O 4c-DKS forneceu resultados melhores do que o ZORA-SO (modelo CPMD<sup>iso</sup> da Tabela 3) na condição sem solvatação (modelo A), mas com um desvio ainda muito grande em relação aos dados experimentais devido à falta do efeito do solvente. A inclusão das correções da  $J^{\text{solv,exp}}$  e  $J^{\text{bulk}}$  (modelo A') melhoraram os resultados, porém ainda são piores do que o modelo CPMD calculado com o ZORA. Mesmo incluindo as moléculas explícitas do solvente (modelo B) nos cálculos com 4c-DKS, os resultados não melhoraram significativamente, sendo semelhantes aos valores do modelo A'.

Ao adicionar a correção da  $J^{\text{bulk}}$  (modelo B') os valores de  $^1J_{\text{PtPt}}$  apresentaram uma leve melhora, com resultados próximos aos obtidos com o ZORA-SO. Portanto, assim como mostrado por Sauer *et al.*<sup>197</sup> e Pecul *et al.*,<sup>198</sup> em estudos de compostos contendo elementos

pesados, o Hamiltoniano ZORA-SO foi preciso no tratamento relativístico para os complexos estudados nesta tese e com uma demanda computacional muito menor do que a necessária para os cálculos com Hamiltoniano de 4c.

**Tabela 5** – Comparação entre as constantes de acoplamento spin-spin<sup>a</sup>  $^1J_{PtPt}$  dos complexos com diaqua HH calculadas com os Hamiltonianos 2c-ZORA-SO e 4c-DKS. Os valores entre colchetes são os desvios relativos<sup>b</sup> aos valores experimentais.

Complexo	4c-DKS				2c-ZORA-SO	Exptl
	<sup>c</sup> A	<sup>d</sup> A <sup>✓</sup>	<sup>e</sup> B	<sup>f</sup> B <sup>✓</sup>	<sup>g</sup> CPMD	
1 <sup>HH</sup>	16311 [84]	12903 [45]	12208 [37]	11892 [34]	11633 [31] (11629)	8886
6	16625 [76]	13983[47]	13745 [45]	12878 [36]	12836 [35] (12659)	9482
11	17567 [90]	14248 [54]	13980 [51]	13209 [43]	12974 [40] (12947)	9262

\*Os erros de cada valor médio calculado com os modelos A, A<sup>✓</sup>, B e B<sup>✓</sup> com o Hamiltoniano 4c-DKS encontram-se na Tabela I3. <sup>a</sup>Valores em Hz. <sup>b</sup>Valores em %. <sup>c</sup>Média de 64 configurações obtidas das trajetórias CPMD sem solvatação implícita/explicita. <sup>d</sup>Modelo A corrigido com a  $J^{solv,exp}$  e  $J^{bulk}$ . <sup>e</sup>Média de 64 configurações obtidas das trajetórias CPMD com 10 moléculas de solvente. <sup>f</sup>Modelo B corrigido com a  $J^{bulk}$ . <sup>g</sup>Média de 256 configurações obtidas da CPMD com 10 moléculas explícitas de solvente + COSMO para mimetizar o efeito *bulk*. Os valores entre parênteses são as médias de 64 configurações e são reportados para comparação com os demais modelos.

### 5.6.6. Decomposição de $^1J_{PtPt}$ em termos de orbitais localizados

Para racionalizar o efeito do solvente, as principais contribuições dos NLMOs para o acoplamento  $^1J_{PtPt}$  total com correção relativística SO estão dispostas na Tabela 6.

**Tabela 6** – Valores médios das contribuições dos NLMOs das constantes de acoplamento spin-spin<sup>a</sup>  $^1J_{PtPt}$  dos complexos com ligante em ponte  $\alpha$ -piridonato diaqua (1<sup>HH</sup>), aquahalo (5<sup>HH</sup>) e dihalo (3<sup>HH</sup>) utilizando 64 configurações da etapa de produção das simulações por CPMD.

NLMO	1 <sup>HH</sup>		5 <sup>HH</sup>		3 <sup>HH</sup>	
	CPMD <sup>iso</sup>	CPMD	CPMD <sup>iso</sup>	CPMD	CPMD <sup>iso</sup>	CPMD
CR Pt	-2957	-2433	-633	-1927	-1032	-1871
Pt-Pt	15353	12135	4253	10662	1755	9612
LP Pt	2612	2237	1200	1936	1129	1725
LP N	-83	453	527	-50	27	267
LP O	49	-1344	-115	21	61	20
LP Cl	—	—	-495	-174	54	-1642
Pt - N	1228	917	621	-275	331	351
Pt - O	246	11	595	—	303	15
Pt - Cl	—	—	357	320	2829	388
Outros	-477	549	376	245	237	778
Total	15971	12525	6685	10759	5692	9644

<sup>a</sup>Os valores (em Hz) correspondem à médias de 64 configurações da CPMD à soma das componentes L + NL de cada NLMO. <sup>b</sup>Configurações da CPMD sem solvatação. <sup>c</sup>Configurações da CPMD solvatadas com as 10 moléculas explícitas de solvente mais próximas ao soluto e solvatação implícita para modelar o efeito *bulk*.

A aplicação da análise de NLMO fornece uma riqueza de informações sobre as ligações químicas em um sistema e sua relação com propriedades observáveis de uma molécula, como o acoplamento spin-spin e a blindagem nuclear. Além disso, a derivação de NLMOs a partir

de NBOs fornece uma visão da natureza das deslocalizações eletrônicas e uma intuição química das funções de onda moleculares. A análise foi realizada para o conjunto de 64 configurações selecionadas da trajetória CPMD sem qualquer tipo de solvatação e também com solvatação completa (10 moléculas explícitas do solvente + COSMO).

Uma vez que as tendências observadas para todos os sistemas HH dos complexos estudados neste trabalho são muito parecidas, os complexos diaqua, dicloro e aquacloro com os ligantes em ponte  $\alpha$ -piridonato foram escolhidos para investigar o mecanismo de transmissão do acoplamento de spins, bem como racionalizar o efeito do solvente explícito sobre os complexos através da análise de NLMO. Além disso, esses complexos permitem avaliar os diferentes tipos de ligantes axiais:  $H_2O$  e  $X^-$ , bem como, as suas combinações presentes: L1 = L2 =  $H_2O$ , L1 = L2 =  $X^-$  e L1 =  $H_2O$ , L2 =  $X^-$ . Na Tabela 7 são reportadas as caracterizações dos três orbitais de ligação do fragmento  $L-Pt[N_4]-Pt[N_2O_2]-L$  que aparecem com destaque na análise de decomposição da  $^1J_{PtPt}$ .

**Tabela 7** – Caracterização de três orbitais ligantes deslocalizados do fragmento  $L-Pt[N_4]-Pt[N_2O_2]-L$  dos complexos com ligante em ponte  $\alpha$ -piridonato diaqua ( $1^{HH}$ ), aquahalo ( $5^{HH}$ ) e dihalo ( $3^{HH}$ ) HH em termos da contribuição de cada orbital híbrido atômico e dos carâters  $s/p/d$ .<sup>a</sup>

Complexo	NLMO	CPMD <sup>iso</sup>	CPMD
$1^{HH}$	$O_{axial}-Pt[N_4]$	92 $O_{axial}$ s(38)p(62)	90 $O_{axial}$ s(34)p(66)
		3 $Pt[N_4]$ s(28)p(3)d(68)	4 $Pt[N_4]$ s(25)p(3)d(73)
		2 $Pt[N_2O_2]$ s(19)p(3)d(77)	5 $Pt[N_2O_2]$ s(18)p(3)d(79)
	Pt-Pt	56 $Pt[N_4]$ s(14)d(86)	55 $Pt[N_4]$ s(13)d(85)
		39 $Pt[N_2O_2]$ s(17)d(82)	41 $Pt[N_2O_2]$ s(15)d(84)
	$Pt[N_2O_2]-O_{axial}$	89 $O_{axial}$ s(44)p(56)	87 $O_{axial}$ s(67)p(33)
$5^{HH}$	$O_{axial}-Pt[N_4]$	6 $Pt[N_2O_2]$ s(21)d(77)	4 $Pt[N_2O_2]$ s(20)d(78)
		4 $Pt[N_4]$ s(14)p(2)d(84)	3 $Pt[N_4]$ s(12)p(2)d(86)
		96 $O_{axial}$ s(25)p(75)	94 $O_{axial}$ s(23)p(77)
	Pt-Pt	1 $Pt[N_4]$ s(36)p(12)d(51)	2 $Pt[N_4]$ s(42)p(7)d(50)
		1 $Pt[N_2O_2]$ s(25)p(10)d(65)	2 $Pt[N_2O_2]$ s(21)p(6)d(72)
	Pt-Pt	78 $Pt[N_4]$ s(7)d(92)	60 $Pt[N_4]$ s(21)d(78)
11 $Pt[N_2O_2]$ s(18)p(4)d(78)		19 $Pt[N_2O_2]$ s(16)p(3)d(81)	
9 $Cl[Pt]$ s(5)p(95)		10 $Cl[Pt]$ s(8)p(92)	
$Pt[N_2O_2]-Cl$	54 $Cl$ s(4)p(96)	63 $Cl$ s(8)p(92)	
	44 $Pt[N_2O_2]$ s(18)d(82)	36 $Pt[N_2O_2]$ s(17)d(82)	
$3^{HH}$	$Cl-Pt[N_4]$	80 $Cl$ s(4)p(96)	85 $Cl$ s(7)p(93)
		7 $Pt[N_2O_2]$ s(13)p(11)d(76)	6 $Pt[N_4]$ s(31)p(9)d(60)
		6 $Pt[N_4]$ s(17)p(19)d(63)	5 $Pt[N_2O_2]$ s(16)p(8)d(77)
	Pt-Pt	72 $Pt[N_4]$ s(8)d(91)	53 $Pt[N_4]$ s(12)d(87)
		15 $Pt[N_2O_2]$ s(11)p(4)d(84)	44 $Pt[N_2O_2]$ s(15)d(85)
	Pt-Pt	11 $Cl$ s(6)p(94)	
54 $Cl$ s(5)p(94)		76 $Cl$ s(6)p(93)	
45 $Pt[N_2O_2]$ s(14)d(86)		13 $Pt[N_2O_2]$ s(19)d(79)	
$Pt[N_2O_2]-Cl$	10 $Pt[N_4]$ s(12)p(3)d(85)	10 $Pt[N_4]$ s(12)p(3)d(85)	

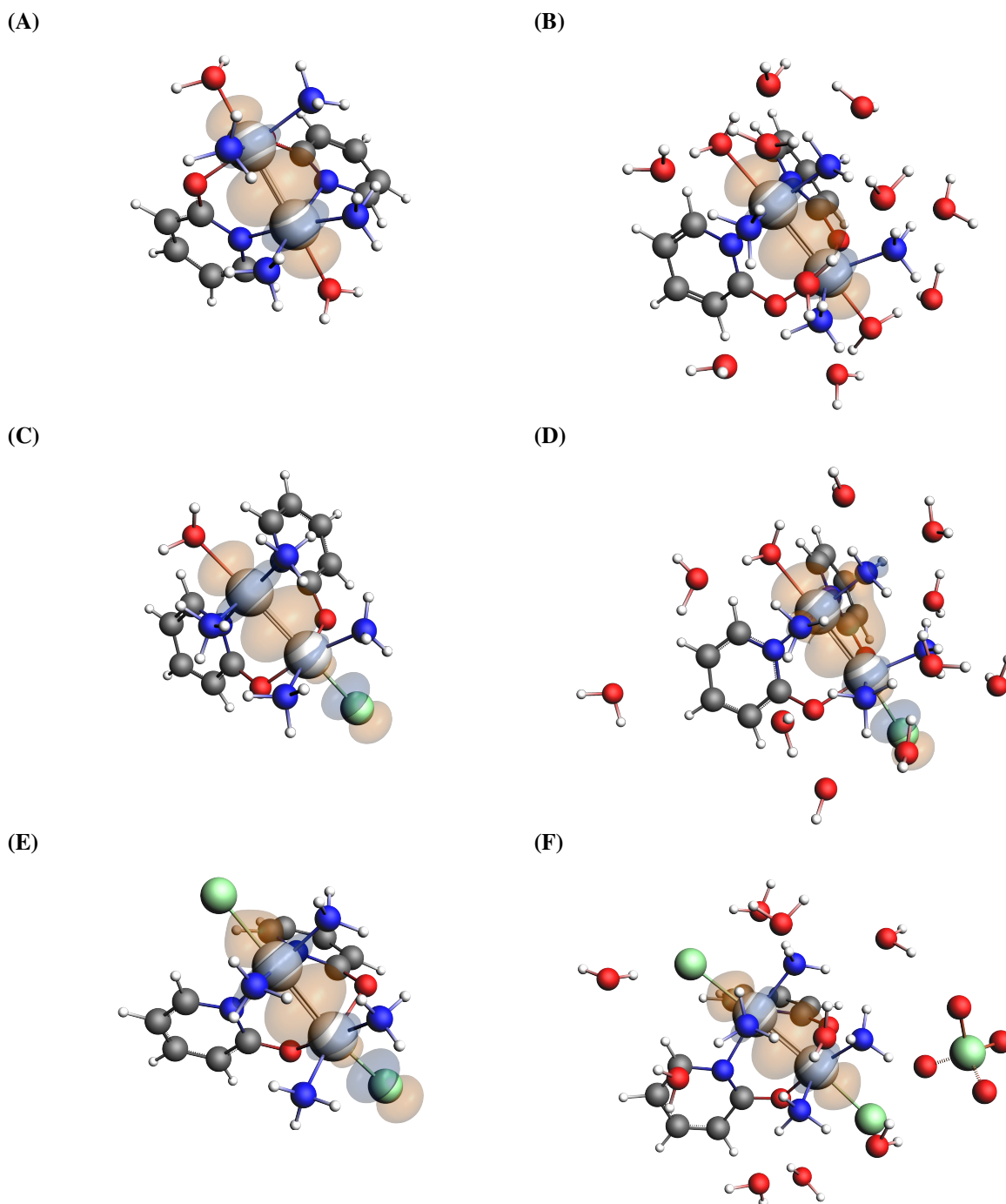
<sup>a</sup>Os valores (em %) correspondem à médias de 64 configurações da CPMD.

Nos três complexos e em ambos os ambientes químicos analisados, foram observadas



interações com leve caráter de três centros envolvendo os ligantes axiais e os centros metálicos. Mais de 95% do valor total da SSCC é representado pela contribuição do NLMO Pt–Pt, o qual é mostrado na Figura 17 para configurações do conjunto de 256 extraídas da trajetória de produção.

**Figura 17** – Configurações da trajetória de produção dos complexos com ligante  $\alpha$ -piridonato HH diaqua (A e B), aquacloro (C e D) e dicloro (E e F), mostrando o NLMO da ligação Pt–Pt nos modelos CPMD<sup>iso</sup> (A, C e E) e CPMD (B, D e F). As configurações foram escolhidas porque apresentam valores de  $^1J_{PtPt}$  mais próximos do valor médio calculado com 64 configurações da CPMD em cada modelo. *Isosurface* = 0,03 u.a.. Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Cl = verde; Pt = prata.



Fonte: Reproduzido da referência 183 com permissão de *PCCP Owner Societies*.

A ocupação do NBO da ligação Pt–Pt é de aproximadamente 1,8 na média, o que

caracteriza como uma ligação fortemente deslocalizada/multicêntrica, assim como reportado em trabalhos anteriores para sistemas dinucleares de átomos pesados semelhantes.<sup>199,200</sup> Outras contribuições significativas advêm dos LPs de Pt, O e Cl, bem como das ligações Pt–Cl, Pt–O e Pt–N. Há também uma contribuição negativa muito grande do orbital Pt 5s e menores contribuições que foram agrupadas e assinaladas como “Outros” na Tabela 6.

No complexo diaqua, o efeito da solvatação diminui o  $^1J_{PtPt}$  em aproximadamente 3 kHz. Os LPs dos oxigênios passam a contribuir negativamente, correspondendo a 11% do acoplamento total. O efeito do solvente também aumenta a correspondência do NLMO Pt–Pt com o seu NBO de 92% para 94%, o que indica um NLMO mais localizado. Assim, foi observado que a contribuição de cada orbital híbrido natural atômico (NHO) torna-se mais balanceada com a solvatação. No entanto, o efeito mais pronunciado do solvente é a diminuição do caráter *s* dos NHOs da Pt, uma vez que é diretamente relacionado ao mecanismo FC, o principal responsável pelo acoplamento. Portanto, a pequena redução no caráter *s* é responsável pela substancial diminuição da  $^1J_{PtPt}$  no regime solvatado. As interações  $O_{axial}-Pt[N_4]$  e  $Pt[N_2O_2]-O_{axial}$  foram atribuídas a LPs levemente deslocalizados sobre os átomos de Pt, com características similares nos modelos CPMD<sup>iso</sup> e CPMD, como mostrado nas Figuras F1A–F1D.

No complexo aquahalo, o NLMO Pt–Pt é a contribuição dominante para o acoplamento total (Figuras 17C e 17D). O caráter três-centros-quatro-elétrons é observado para os NLMOs Pt–Pt e  $O_{axial}-Pt[N_4]$  (Figuras F1E e F1F) nos regimes sem e com solvatação e o orbital da ligação  $Pt[N_2O_2]-Cl$  é bem localizado (Figuras F1G e F1H). O efeito do solvente também provoca um NLMO Pt–Pt mais deslocalizado, diminuindo a correspondência com o seu NBO de 78% para 52%. Essa deslocalização do orbital da ligação Pt–Pt, a qual origina o caráter três-centros-quatro-elétrons nesses complexos, é consistente com observações experimentais através de seus deslocamentos químicos que sugerem a polarização da seguinte forma  $X-Pt^{IV}(N_2O_2/N_3O)-Pt^{II}(N_4/N_3O)-OH_2$ . Além disso, o caráter *s* dos NHOs da Pt também sofrem uma pequena alteração, particularmente no átomo  $Pt[N_4]$ , o qual é responsável pela tendência de aumento da  $^1J_{PtPt}$  quando as moléculas explícitas de solvente estão presentes (ver Figura 14).

No complexo dihalo, o NLMO Pt–Pt é caracterizado como um LP do átomo  $Pt[N_4]$  deslocalizado sobre os átomos  $Pt[N_2O_2]$  (15%) e  $Cl^-$  (11%), mostrado na Figura 17E, sugerindo uma fraca interação covalente entre os centros metálicos. Esse NLMO contribui somente com 31% do acoplamento total no modelo CPMD<sup>iso</sup>. A contribuição mais importante vem das ligações Pt–Cl, com uma média de 50% do acoplamento total. Isso acontece porque os NLMOs das ligações  $Cl-Pt[N_4]$  e  $Pt[N_2O_2]-Cl$  são deslocalizados sobre ambos os átomos de Pt, em aproximadamente 13% e 10%, respectivamente, como um LP e um orbital  $\sigma$  de interação covalente (Figuras F1I e F1K, respectivamente).

Quando o solvente está presente, a correspondência do NLMO Pt–Pt com o orbital NBO aumenta de 72% para 93% e, portanto, 99% do acoplamento total vem desse orbital



muito localizado. O NLMO Pt–Pt não apresenta caráter três-centros-quatro-elétrons, uma vez que a contribuição dos NHOs é mais balanceada (Figura 17F). Por outro lado, o NLMO da ligação Cl–Pt[N<sub>4</sub>] não sofre mudanças significativas após a solvatação (Figura F1J), enquanto que o NLMO da ligação Pt[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]–Cl (Figura F1L) torna-se menos covalente. Suas contribuições também diminuem substancialmente, em aproximadamente 2,4 kHz, mas os LPs do Cl mostram uma grande contribuição negativa (Tabela 6). Ao contrário do observado no complexo diaqua, os NHOs da Pt mostram um aumento no caráter *s* e conseqüentemente um aumento da  $^1J_{\text{PtPt}}$  após a solvatação. Portanto, o efeito do solvente sobre o complexo dihalo desempenha um papel chave na reorganização da estrutura eletrônica, localizando o orbital de ligação Pt–Pt e alterando o mecanismo FC.

Os resultados da análise de decomposição do  $^1J_{\text{PtPt}}$  para os complexos diaqua, aquacloro e dicloro com ligantes em ponte  $\alpha$ -pirrolidonato e pivalamidato são fornecidos nas Tabelas F1 e F2. Os resultados são referentes somente ao modelo solvatado (CPMD) uma vez que o efeito do solvente observado para esses complexos é muito semelhante aos complexos derivados com ligante  $\alpha$ -piridonato relatados acima.

#### 5.6.7. $^1J_{\text{PtPt}}$ em termos de orbitais canônicos

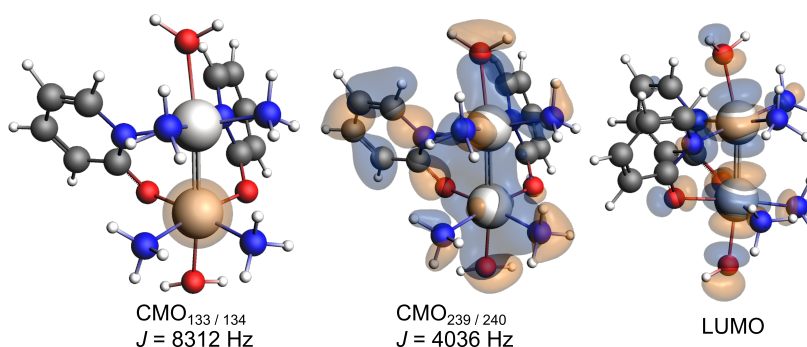
A  $^1J_{\text{PtPt}}$  também foi decomposta em termos das contribuições de CMOs, obtendo-se assim os principais orbitais que originam o mecanismo FC. No entanto, a análise de *J* baseada em CMOs para complexos metálicos grandes tipicamente envolve um grande número de contribuições com sinais opostos,<sup>201</sup> o que pode complicar a análise. Além disso, devido à deslocalização, a contribuição do orbital *s* de valência do metal para o acoplamento é dispersa em muitos CMOs e cada um é composto por uma mistura de orbitais localizados. Contudo, algumas contribuições de CMOs racionalizam o efeito do solvente sobre os complexos de platina(III). Os CMOs com maiores contribuições para o  $^1J_{\text{PtPt}}$  no complexo diaqua, aquacloro e dicloro nos modelos CPMD<sup>iso</sup> e CPMD são mostrados nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Para o complexo diaqua no modelo CPMD<sup>iso</sup>, dois CMOs (Figura 18A) são responsáveis pelas principais contribuições para a  $^1J_{\text{PtPt}}$  e a decomposição dos CMOs em termos de NLMOs mostra que o primeiro representa 88% do orbital atômico Pt 5*s*, enquanto que o segundo contém várias contribuições de diferentes NLMOs  $\sigma$ -ligantes dos ligantes equatoriais com alto caráter *p* e NLMO  $\sigma$ -ligante Pt–Pt como o principal componente com 14%. No modelo CPMD, a  $^1J_{\text{PtPt}}$  é descrita por dois pares de CMOs (Figura 19A), ambas com principal contribuição do NLMO  $\sigma$ -ligante Pt–Pt. Já o caráter Pt 6*s* torna-se mais “diluído” sobre CMOs ocupados de menor energia resultando em um mecanismo FC menos eficiente, o que reduz o acoplamento spin-spin após a solvatação.

Para o complexo aquahalo na ausência de solvatação, foi encontrado um par de CMOs (Figura 18B) com contribuições principais dos NLMOs Pt  $\sigma$ -LP e Pt[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]–Cl  $\sigma$ -ligante descrevendo a  $^1J_{\text{PtPt}}$ , ambos com baixo caráter Pt 6*s*. No regime solvatado, as principais contribuições para a  $^1J_{\text{PtPt}}$  vem do par de CMOs com 86% de caráter do orbital atômico Pt 5*s* e

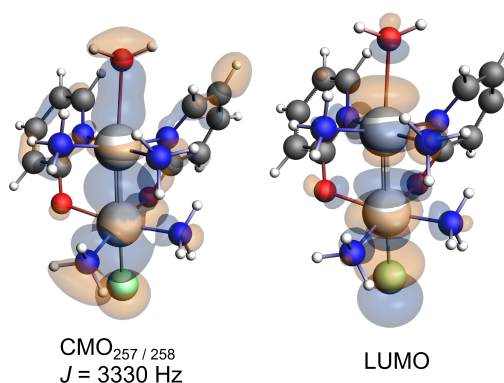
**Figura 18** – Representação 3D dos CMOs ZORA-SR com as principais contribuições para o acoplamento spin-spin  $^1J_{\text{PtPt}}$  do complexo diaqua ( $1^{\text{HH}}$ ) no modelo CPMD<sup>iso</sup> para os complexos diaqua (A), aquacloro (B) e dicloro (C). As contribuições listadas são para os CMOs obtidos com ZORA-SO. *Isosurfaces* = 0,03 u.a.. Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Pt = prata.

(A)

 $J \text{ total} = 14358 \text{ Hz}$ 

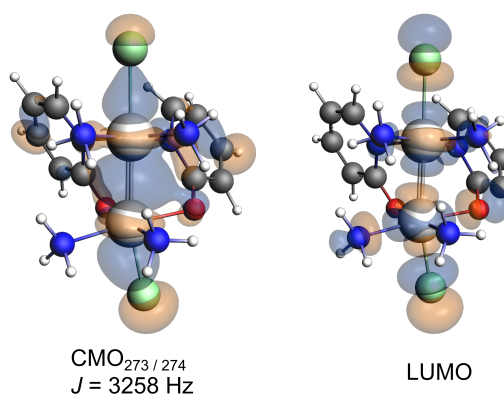
Total de orbitais de duas componentes duplamente ocupados = 310

(B)

 $J \text{ total} = 6992 \text{ Hz}$ 

Total de orbitais de duas componentes duplamente ocupados = 318

(C)

 $J \text{ total} = 5641 \text{ Hz}$ 

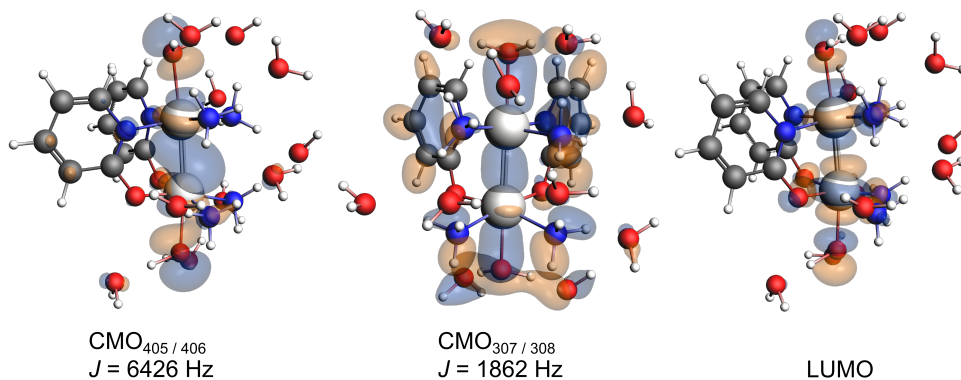
Total de orbitais de duas componentes duplamente ocupados = 326

Fonte: Adaptado da referência [183](#) com permissão de *PCCP Owner Societies*.

do HOMO-3 (Figura [19B](#)). Nesse caso, o HOMO-3, o qual é descrito por somente 14% do NLMO  $\sigma$ -ligante com alto caráter Pt 6s contribui menos do que o CMO composto pelo Pt 5s,

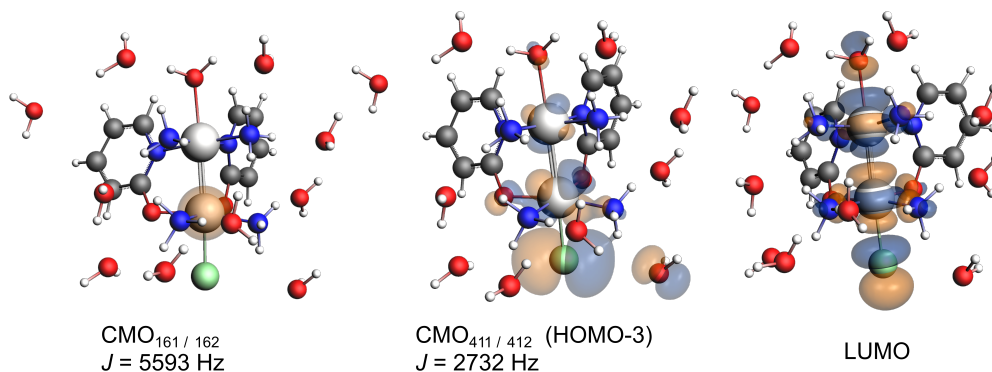
**Figura 19** – Representação 3D dos CMOs ZORA-SR com as principais contribuições para o acoplamento spin-spin  $^1J_{PtPt}$  do complexo diaqua ( $1^{HH}$ ) no modelo CPMD para os complexos diaqua (A), aquacloro (B) e dicloro (C). As contribuições listadas são para os CMOs obtidos com ZORA-SO. *Iso Surfaces* = 0,03 u.a.. Padrão de cores: H = branco; C = ciano; N = azul; O = vermelho; Pt = prata.

(A)

 $J$  total = 12174 Hz

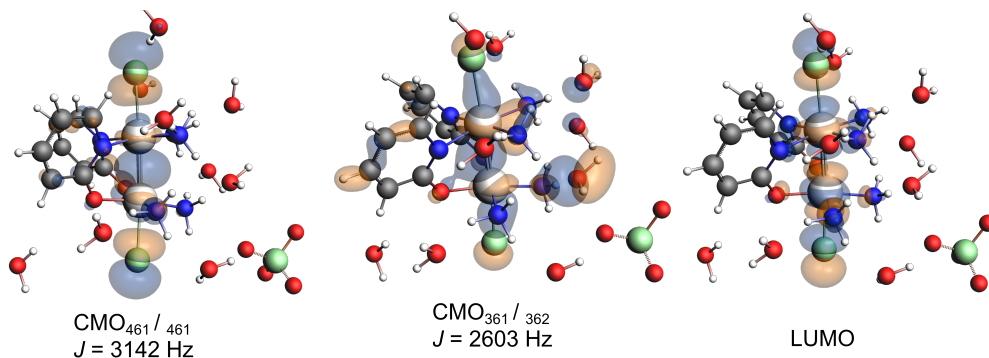
Total de orbitais de duas componentes duplamente ocupados = 410

(B)

 $J$  total = 10422 Hz

Total de orbitais de duas componentes duplamente ocupados = 418

(C)

 $J$  total = 9657 Hz

Total de orbitais de duas componentes duplamente ocupados = 466

Fonte: Adaptado da referência [183](#) com permissão de *PCCP Owner Societies*.

pois a densidade eletrônica na ligação Pt–Pt torna-se mais deslocalizada.

Na ausência de solvatação, o complexo dihalo apresenta as mesmas características do

complexo aquahalo, como mostrado na Figura 18C. Já na presença do solvente explícito dois pares de CMOs (Figura 19C), incluindo o HOMO-2, têm significante contribuições para a  $^1J_{\text{PtPt}}$  proveniente do NLMO  $\sigma$ -ligante (64%) com alto caráter Pt 6s, o que combinado com uma diferença de energia relativamente pequena entre HOMO-2 e LUMO origina um mecanismo FC mais eficiente comparado ao sistema não solvatado. Isso corrobora com os resultados da análise de NLMO mencionados acima, em que a densidade eletrônica torna-se mais localizada na ligação Pt–Pt envolvendo orbitais com caráter s, o que é essencial para o aumento do acoplamento spin-spin desses complexos.

### 5.7. DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE $^{195}\text{Pt}^{\text{III}}$

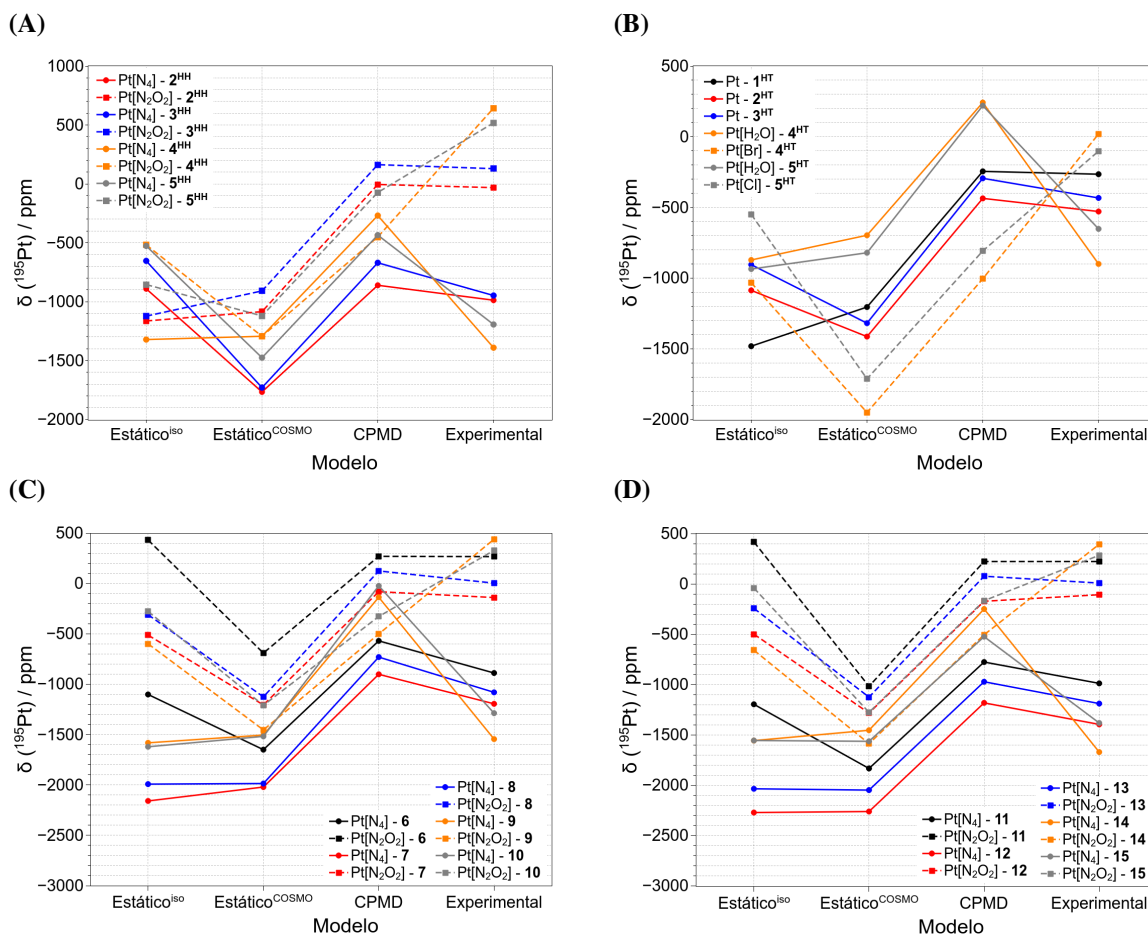
Para o tensor blindagem também foi avaliada a evolução do valor médio em função do número de configurações da CPMD. Os gráficos são apresentados nas Figuras G1 a G3 e mostram que um conjunto de 256 configurações também é uma boa representação estatística para as simulações. Nas Tabelas H1 e H2 são reportados os tensores blindagem ( $\sigma^{195}\text{Pt}$ ) e os deslocamentos químicos ( $\delta^{195}\text{Pt}$ ), calculados utilizando geometrias estáticas otimizadas e configurações da CPMD. Para melhor visualização dos resultados obtidos, os  $\delta^{195}\text{Pt}$  foram dispostos nos gráficos da Figura 20.

De modo geral, o modelo CPMD fornece resultados mais precisos de  $\delta^{195}\text{Pt}$  para os complexos diaqua e dihalo HH/HT. Para os complexos aquahalo HH/HT, somente o  $\delta^{195}\text{Pt}$  para  $\text{Pt}[\text{N}_4]/\text{Pt}[\text{H}_2\text{O}]$  apresenta uma boa precisão, especificamente nos modelos Estático<sup>iso</sup> e Estático<sup>COSMO</sup>. Esse resultado para os complexos aquahalo sugere a influência da polarização da ligação Pt–Pt em que os átomos de Pt apresentam estados de oxidação diferentes um do outro.

Para alguns  $\delta^{195}\text{Pt}$ , os resultados sugerem uma contribuição aditiva das solvatações implícita e explícita, como para  $\text{Pt}[\text{N}_2\text{O}_2]$  dos complexos dibromo (**2<sup>HH</sup>**) e dicloro (**3<sup>HH</sup>**) e Pt do complexo diaqua (**1<sup>HT</sup>**). No entanto, para os demais deslocamentos o modelo Estático<sup>COSMO</sup> piora os resultados em comparação com os dados experimentais, enquanto que no modelo CPMD há uma melhora significativa desses deslocamentos. Os resultados também sugerem que pode haver cancelamento de erros no modelo Estático<sup>iso</sup> que levam a resultados muito próximos aos obtidos com o modelo CPMD, como os  $\delta^{195}\text{Pt}$  de  $\text{Pt}[\text{N}_4]$  dos complexos **2<sup>HH</sup>**, **3<sup>HH</sup>** e **5<sup>HH</sup>**,  $\text{Pt}[\text{N}_2\text{O}_2]$  dos complexos **4<sup>HH</sup>**, **6**, **9**, **10**, **11**, **14** e **15**,  $\text{Pt}[\text{Br}]$  do complexo **4<sup>HT</sup>** e  $\text{Pt}[\text{Cl}]$  do complexo **5<sup>HT</sup>**.

O desvio médio absoluto (DMA) indica que o modelo Estático<sup>iso</sup> fornece resultados melhores do que o modelo Estático<sup>COSMO</sup>, com DMA de 551 ppm e 967 ppm, respectivamente. O modelo CPMD apresenta o menor DMA (521 ppm), o que destaca a importância das contribuições vibracionais e das interações soluto-solvente, negligenciados nos modelos com geometrias estáticas. Além disso, comparando os DMA dos modelos Estático<sup>iso</sup> e CPMD confirma-se que há cancelamentos de erros no modelo estático sem solvente, o que nos leva, de um modo errôneo, a resultados razoavelmente satisfatórios. Assim como para a SSCC  $^1J_{\text{PtPt}}$  os

**Figura 20** – Deslocamentos químicos de  $^{195}\text{Pt}$  dos complexos **1 a 5** HH (A) e HT (B), **6 a 10** (C) e **11 a 15** (D), calculados utilizando geometrias estáticas isoladas (Estático<sup>iso</sup>), solvatadas implicitamente com o COSMO (Estático<sup>COSMO</sup>) e 256 configurações da CPMD solvatadas com 10 moléculas explícitas de solvente + COSMO. O complexo diaqua **1**<sup>HH</sup> é utilizado como referência interna.



Fonte: **A** e **B** reproduzidas da referência 183 com permissão de *PCCP Owner Societies*; **C** e **D** o autor.

deslocamentos  $\delta^{195}\text{Pt}$  também foram calculados com o nível de teoria ZORA-SO/PBE/jcpl (Tabela H3) e os resultados mostraram que não houve uma melhora significativa em comparação com os resultados obtidos com ZORA-SO/PBE0/jcpl.

A Figura 21 mostra a correlação entre os  $\delta^{195}\text{Pt}$  experimentais e os calculados para os complexos de  $\text{Pt}^{\text{III}}$ , e uma comparação com  $\delta^{195}\text{Pt}$  de complexos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  e  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , também calculados como médias sobre configurações da CPMD, previamente reportados por Truffandier *et al.*<sup>137,138</sup> Para os complexos diaqua HH/HT e dihalo há uma boa correlação entre os dados experimentais e teóricos (Figuras 21A, 21C e 21E), enquanto que para os complexos aquahalo HH/HT os dados apresentaram uma grande discordância. No entanto, com exceção desses pontos divergentes, a correlação linear é razoável com  $R^2 = 0,98$  para os derivados do  $\alpha$ -piridonato (Figura 21A) e  $R^2 = 0,99$  para os derivados do  $\alpha$ -pirrolidonato e pivalamidato (Figuras 21C e 21E).

Apesar das discrepâncias nos dados dos complexos aquahalo, o modelo CPMD fornece os melhores resultados para os cálculos de  $\delta^{195}\text{Pt}$  em solução aquosa dos compostos estudados, conforme pode ser observado nas Figuras 21B, 21D e 21F, as quais mostram a correlação entre





## 6. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nesta tese mostraram que os efeitos do solvente, bem como cálculos de valores médios utilizando conformações dinâmicas amostradas através de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD) são de grande importância para cálculos dos parâmetros de RMN de complexos de platina(III). O protocolo computacional mostrou-se mais acurado para descrever os dados experimentais, uma vez que é possível incluir os efeitos de solvatação, térmicos, mecânicos e conformacionais que contribuem na descrição de uma propriedade ou de um fenômeno físico-químico. Apesar de ainda haver limitações com relação aos métodos e demanda por recursos computacionais, a metodologia utilizada neste trabalho consiste da mais acurada, até o momento, no que diz respeito à AIMD e cálculos de propriedades magnéticas. Alguns efeitos só foram e são possíveis de observação e estudo devido à descrição realística da CPMD, como é o caso dos efeitos *trans* relacionados à força doadora dos ligantes axiais. O efeito real do solvente sobre a estrutura eletrônica, que define as tendências e os valores dos parâmetros de RMN obtidos experimentalmente no solvente água, também só é possível através de uma amostragem conformacional em solução explícita. Em outras palavras, o protocolo computacional combinando AIMD e cálculos DFT de parâmetros de RMN, utilizado neste trabalho, permite não só a obtenção de resultados numéricos de maneira mais realística mas também entender quais fatores, efeitos e contribuições levam aos respectivos valores obtidos.

As RDFs Pt–O mostram que os complexos apresentam duas esferas de solvatação bem estruturadas com 10 e 30 moléculas de solvente. Foi observado que são necessárias pelo menos 10 moléculas de solventes mais próximas do soluto (primeira esfera de solvatação) juntamente com o COSMO para elucidar os complexos solvatados nos cálculos de  $^1J_{PtPt}$  e  $\delta^{195}Pt$  a fim de obter valores com melhor precisão. Os complexos também experimentam um forte efeito *trans* em solução, o qual é responsável pela maior polarização da ligação Pt–Pt nos complexos HT aquahalos em relação aos complexos dihalo e diaqua e, também, pela preferência conformacional. Nos sistemas HH o efeito *trans* é reduzido devido à assimetria das ligações Pt–L<sub>equatorial</sub>.

As SSCCs  $^1J_{PtPt}$  calculadas, incluindo o efeito SO, foram superestimadas, em média, por 2,8 kHz em relação aos dados experimentais. Isso destaca a dificuldade em avaliar parâmetros da  $^{195}Pt$  RMN, mesmo com a inclusão de todos os efeitos importantes. Os cálculos com efeito SR apresentaram menores desvios do que em relação aos dados experimentais, o que pode ser atribuído ao cancelamento de erros e levar à conclusão, errônea, de que o efeito SO pode ser negligenciado. Além disso, a comparação entre os Hamiltonianos de 2c e 4c mostraram que o 2c-ZORA-SO descreve os efeitos relativísticos com uma melhor relação precisão × demanda computacional.

Os resultados de  $^1J_{PtPt}$  calculados utilizando configurações da CPMD incluindo as moléculas explícitas de solvente foram os melhores obtidos para os complexos diaqua. Para os

---

complexos aquahalo e dihalo, os resultados também foram satisfatórios com esse mesmo modelo embora superestimados, enquanto que o modelo utilizando geometrias estáticas, em que todos os efeitos de solvatação e dinâmica conformacional são omitidos fornecem resultados com menores desvios. Já os resultados de  $\delta^{195}\text{Pt}$  foram mais precisos utilizando as geometrias da CPMD para todos os complexos.

A análise de NLMO dos complexos mostrou que o principal papel do solvente é provocar um rearranjo da estrutura eletrônica nos complexos, o que afeta diretamente a  $^1J_{\text{PtPt}}$ . Tanto nos regimes não solvatado quanto solvatado foram observadas interações com caráter de três-centros-quatro-elétrons nos complexos dihalo e aquahalo. A inclusão de solvatação explícita faz com que os NLMOs tornem-se mais localizados nos complexos diaqua e dihalo melhorando o acoplamento dos centros metálicos. Além disso, no complexo diaqua o caráter *s* da ligação Pt–Pt é reduzido, enquanto que nos complexos dihalo e aquahalo o caráter *s* aumenta. Portanto, esse é o principal papel do solvente sobre os complexos estudados, o qual afeta o mecanismo de contato de Fermi da  $^1J_{\text{PtPt}}$ .



## 7. PERSPECTIVAS

Na presente tese o efeito do solvente água sobre os parâmetros magnéticos de Pt<sup>III</sup> foram estudados com o objetivo de apresentar uma abordagem realística e mais precisa. Através dos resultados obtidos, algumas perspectivas para a aplicação podem ser apontadas.

- O estudo teórico de compostos de Pt<sup>III</sup> representa um grande desafio, uma vez que são influenciados por diferentes efeitos como solvente, relatividade e substituintes, o que torna a tarefa de descrição dos parâmetros de RMN muito complexa. Devido a isso, seria interessante avaliar o efeito *trans* em solução para complexos com diferentes ligantes axiais, pois como mostrado nesta tese o efeito das alterações estruturais é fundamental para o entendimento das tendências de  $^1J_{\text{PtPt}}$  e  $\delta^{195}\text{Pt}$ .
- Nesta tese o estudo foi realizado utilizando o solvente água e, portanto, estudos em diferentes solventes também podem ser realizados futuramente, principalmente em CHCl<sub>3</sub> em que a maioria dos dados de RMN são obtidos experimentalmente. Apesar da alta demanda computacional necessária para a realização das simulações por CPMD o advento de novos computadores com alta capacidade de processamento permitirá que esses estudos sejam realizados com mais rapidez.
- Em relação aos funcionais DFT utilizados na CPMD, seria interessante avaliar se funcionais híbridos como o PBE0 melhoram a descrição dos sistemas em solução. Recentemente uma nova implementação no programa Quantum ESPRESSO foi apresentada<sup>91</sup> visando melhorar a performance de cálculos de sistemas grandes com funcionais DFT com uma porcentagem de troca exata. Isso é importante para reduzir o erro de auto interação que os funcionais GGA apresentam, bem como a superestimação de energia de algumas ligações químicas como as ligações de hidrogênio.<sup>202</sup>
- O estudo dos parâmetros de RMN utilizando a CPMD pode ser aplicado em outros compostos, tanto orgânicos quanto inorgânicos para a obtenção de informações valiosas não só sobre o efeito do solvente mas também da conformação dinâmica e das interações soluto-solvente.
- A CPMD é hoje considerada o estado da arte em simulações e por isso é aplicada em diferentes estudos em fase condensada, como mecanismos de reação, transferência de cargas, barreiras energéticas, estrutura de bandas em sólidos entre outros. Um exemplo é o recente estudo que foi realizado para avaliar o processo de transferência de próton em água líquida na molécula do ácido *p*-aminobenzóico.<sup>203</sup> Este artigo foi publicado na revista *Physical Chemistry Chemical Physics*.

---

## REFERÊNCIAS

- [1] Pyykkö, P. Relativistic Effects in Structural Chemistry. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [2] Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Ruud, K. Ab initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 293–352.
- [3] Pyykkö, P. Relativistic Effects in Chemistry: More Common Than You Thought. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 45–64.
- [4] Contreras, R. H. *High Resolution NMR Spectroscopy: Understanding Molecules and their Electronic Structures*; Newnes, 2013.
- [5] Autschbach, J. Relativistic calculations of magnetic resonance parameters: Background and some recent developments. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2014**, *372*, 20120489.
- [6] Vícha, J.; Novotný, J.; Komorovsky, S.; Straka, M.; Kaupp, M.; Marek, R. Relativistic Heavy-Neighbor-Atom Effects on NMR Shifts: Concepts and Trends Across the Periodic Table. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7065–7103.
- [7] Contreras, R. H.; Gotelli, G.; Ducati, L. C.; Barbosa, T. A.; Tormena, C. F. Analysis of Canonical Molecular Orbitals to Identify Fermi Contact Coupling Pathways. 1. Through-Space Transmission by Overlap of P-31 Lone Pairs. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1044.
- [8] Mazurek, A. H.; Szeleszczuk, Ł.; Pisklak, D. M. A Review on Combination of Ab Initio Molecular Dynamics and NMR Parameters Calculations. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 4378.
- [9] Tormena, C. F. Conformational analysis of small molecules: NMR and quantum mechanics calculations. *Prog. in Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2016**, *96*, 73–88.
- [10] Kwan, A. H.; Mobli, M.; Gooley, P. R.; King, G. F.; Mackay, J. P. Macromolecular NMR spectroscopy for the non-spectroscopist. *FEBS J.* **2011**, *278*, 687–703.
- [11] Levitt, M. H. *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*; John Wiley & Sons, 2013.
- [12] Keeler, J. *Understanding NMR spectroscopy*; John Wiley & Sons, 2011.
- [13] Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Pecul, M. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2008**, *53*, 249.
- [14] Saika, A.; Gutowsky, H. An unusual fluorine magnetic resonance multiplet. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4818–4819.
- [15] Robert, D.; Davies, D.; Lutz, R. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Long-range spin-spin couplings in saturated molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 246.
- [16] Chaudhari, S. R.; Mogurampelly, S.; Suryaprakash, N. Engagement of CF<sub>3</sub> Group in N–H... F–C Hydrogen Bond in the Solution State: NMR Spectroscopy and MD Simulation Studies. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 1123–1129.
- [17] Dračinský, M.; Buchta, M.; Buděšínský, M.; Vacek-Chocholoušová, J.; Stará, I. G.; Starý, I.; Malkina, O. L. Dihydrogen contacts observed by through-space indirect NMR coupling. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7437–7446.

- 
- [18] Hierso, J.-C. Indirect nonbonded nuclear spin–spin coupling: a guide for the recognition and understanding of “through-space” NMR J constants in small organic, organometallic, and coordination compounds. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4838–4867.
- [19] Autschbach, J.; Zheng, S. Relativistic computations of NMR parameters from first principles: Theory and applications. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2009**, *67*, 1–95.
- [20] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864–871.
- [21] Kohn, W.; Sham, L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133–1138.
- [22] Ziegler, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651–667.
- [23] Ramsey, N. F. Magnetic shielding of nuclei in molecules. *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 699–703.
- [24] Ramsey, N. F. Electron coupled interactions between nuclear spins in molecules. *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 303.
- [25] Autschbach, J.; Guennic, B. L. Analyzing and interpreting NMR spin-spin coupling constants using molecular orbital calculations. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 156.
- [26] Novotný, J.; Vícha, J.; Bora, P. L.; Repisky, M.; Straka, M.; Komorovsky, S.; Marek, R. Linking the Character of the Metal–Ligand Bond to the Ligand NMR Shielding in Transition-Metal Complexes: NMR Contributions from Spin–Orbit Coupling. *J. Chem. Theory. Comput.* **2017**, *13*, 3586–3601.
- [27] Contreras, R. H.; Tormena, C. F.; Ducati, L. C. *Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed Matter & Biological Systems*; Elsevier, 2013; Vol. 3; pp 245–284.
- [28] Peralta, J. E.; Barone, V.; Contreras, R. H.; Zaccari, D. G.; Snyder, J. P. Through-bond and through-space J FF spin- spin coupling in peridifluoronaphthalenes: Accurate DFT evaluation of the four contributions. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9162–9163.
- [29] Barone, V.; Peralta, J. E.; Contreras, R. H.; Snyder, J. P. DFT Calculation of NMR J FF Spin- Spin Coupling Constants in Fluorinated Pyridines. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5607–5612.
- [30] Geertsen, J.; Oddershede, J.; Scuseria, G. E. Spin–spin coupling constants of CO and N<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2138–2142.
- [31] Pyykko, P. The physics behind chemistry and the periodic table. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 371–384.
- [32] Saue, T. Relativistic Hamiltonians for chemistry: A primer. *Chem. Phys. Chem.* **2011**, *12*, 3077–3094.
- [33] Schwerdtfeger, P.; Heath, G. A.; Dolg, M.; Bennett, M. A. Low valencies and periodic trends in heavy element chemistry. A theoretical study of relativistic effects and electron correlation effects in group 13 and period 6 hydrides and halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7518–7527.

- 
- [34] Dirac, P. A. M. Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. *Proc. Roy. Soc.* **1929**, *A123*, 714–733.
- [35] Autschbach, J. Perspective: Relativistic Effects. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 150902.
- [36] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [37] van Lenthe, E. The ZORA Equation. Ph.D. thesis, Vrije Universiteit Amsterdam, Netherlands, 1996.
- [38] van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E. J. Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943–8953.
- [39] Autschbach, J.; Ziegler, T. Nuclear spin–spin coupling constants from regular approximate relativistic density functional calculations. I. Formalism and scalar relativistic results for heavy metal compounds. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 936–947.
- [40] Autschbach, J.; Ziegler, T. Nuclear spin–spin coupling constants from regular approximate relativistic density functional calculations. II. Spin–orbit coupling effects and anisotropies. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9410–9418.
- [41] Moncho, S.; Autschbach, J. Molecular Orbital Analysis of the Inverse Halogen Dependence of Nuclear Magnetic Shielding in  $\text{LaX}_3$ , X = F, Cl, Br, I. *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, S76–85.
- [42] Kaupp, M.; Malkina, O. L.; Malkin, V. G.; Pyykkö, P. How do spin-orbit induced heavy atom effects on NMR chemical shifts function? Validation of a simple analogy to spin-spin coupling by density functional theory (DFT) calculations on some Iodo compounds. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 118–126.
- [43] Vícha, J.; Foroutan-Nejad, C.; Pawlak, T.; Munzarová, M. L.; Straka, M.; Marek, R. Understanding the electronic factors responsible for ligand spin–orbit NMR shielding in transition-metal complexes. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1509–1517.
- [44] Viesser, R. V.; Ducati, L. C.; Tormena, C. F.; Autschbach, J. The unexpected roles of  $\sigma$  and  $\pi$  orbitals in electron donor and acceptor group effects on the  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts in substituted benzenes. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6570–6576.
- [45] Viesser, R. V.; Ducati, L. C.; Tormena, C. F.; Autschbach, J. The halogen effect on the  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift in substituted benzenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 11247–11259.
- [46] Rusakov, Y. Y.; Rusakova, I. L.; Krivdin, L. B. On the significant relativistic heavy atom effect on  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of  $\beta$ - and  $\gamma$ -carbons in seleno- and telluroketones. *Mol. Phys.* **2017**, *115*, 3117–3127.
- [47] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. A. *Introduction to spectroscopy*; Cengage Learning, 2014.
- [48] de Oliveira, P. R.; Rittner, R. The relevant effect of an intramolecular hydrogen bond on the conformational equilibrium of cis-3-methoxycyclohexanol compared to trans-3-methoxycyclohexanol and cis-1, 3-dimethoxycyclohexane. *Spectrochim. Acta A* **2005**, *61*, 1737–1745.

- 
- [49] Batista, P. R.; Karas, L. J.; Viesser, R. V.; de Oliveira, C. C.; Gonçalves, M. B.; Tormena, C. F.; Rittner, R.; Ducati, L. C.; de Oliveira, P. R. Dealing with Hydrogen Bonding on the Conformational Preference of 1,3-Aminopropanols: Experimental and Molecular Dynamics Approaches. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 8583–8594.
- [50] Günther, H. *NMR spectroscopy: basic principles, concepts and applications in chemistry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2013; pp 1–500.
- [51] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. A. *Introduction to spectroscopy*; Cengage Learning: Ontario, 2008; pp 1–600.
- [52] Buckingham, A.; Schaefer, T.; Schneider, W. Solvent effects in nuclear magnetic resonance spectra. *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1227–1233.
- [53] Hermansson, K.; Knuts, S.; Lindgren, J. The oh vibrational spectrum of liquid water from combined ab initio and monte carlo calculations. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 7486–7496.
- [54] Eggenberger, R.; Gerber, S.; Huber, H.; Searles, D.; Welker, M. Ab initio calculation of the deuterium quadrupole coupling in liquid water. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5898–5904.
- [55] Coutinho, K.; Canuto, S. Theoretical description of the absorption spectra of solid and liquid benzene. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1993**, *287*, 99–106.
- [56] Chesnut, D.; Rusiloski, B. A study of NMR chemical shielding in water clusters derived from molecular dynamics simulations. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1994**, *314*, 19–30.
- [57] Takase, H.; Kikuchi, O. Monte Carlo and molecular orbital study of the (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NO radical in solution. *Chem. Phys.* **1994**, *181*, 57–62.
- [58] Case, D. A.; Scheurer, C.; Brüschweiler, R. Static and dynamic effects on vicinal scalar J couplings in proteins and peptides: A MD/DFT analysis. *J. Ame. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10390–10397.
- [59] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids*; Oxford university press, 2017.
- [60] Marx, D.; Hutter, J. *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, volume 3 of NIC Series*; John von Neumann Institute for Computing, Julich, 2nd edition: New York, 2000; Chapter Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation, p 329.
- [61] Dirac, P. A. M. A Theory of Electrons and Protons. *Proceedings A* **1930**, *126*.
- [62] Ehrenfest, P. Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik* **1927**, *45*, 455–457.
- [63] Car, R.; Parrinello, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471–2474.
- [64] Hutter, J. Car–Parrinello molecular dynamics. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 604–612.
- [65] Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. Density functional theory of electronic structure. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12947–12980.

- 
- [66] Pastore, G.; Smargiassi, E.; Buda, F. Theory of ab initio molecular-dynamics calculations. *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 6334.
- [67] Tangney, P. On the theory underlying the Car-Parrinello method and the role of the fictitious mass parameter. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 044111.
- [68] Tuckerman, M. E.; Parrinello, M. Integrating the Car-Parrinello equations. I. Basic integration techniques. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1302–1315.
- [69] DiStasio Jr., R. A.; Gobre, V. V.; Tkatchenko, A. Many-body van der Waals interactions in molecules and condensed matter. *J. Phys.: Condens. Matter* **2014**, *26*, 213202.
- [70] DiStasio Jr., R. A.; Santra, B.; Li, Z.; Wu, X.; Car, R. The individual and collective effects of exact exchange and dispersion interactions on the ab initio structure of liquid water. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 84502.
- [71] Marx, D.; Hutter, J. In *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*; Marx, D., Hutter, J., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, 2012; pp 1–578.
- [72] Tuckerman, M. E.; Parrinello, M. Integrating the Car-Parrinello equations. II. Multiple time scale techniques. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1316–1329.
- [73] Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511.
- [74] Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695.
- [75] Martyna, G. J.; Klein, M. L.; Tuckerman, M. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2635–2643.
- [76] Bylaska, E. Annu. Rep. Comput. Chem. 2017.
- [77] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [78] Jensen, F. *Introduction to computational chemistry*; John Wiley & sons, 2017.
- [79] Perdew, J. P.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6898–6911.
- [80] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [81] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [82] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048–5079.
- [83] Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. Insights into current limitations of density functional theory. *Science* **2008**, *321*, 792–794.

- 
- [84] Gräfenstein, J.; Kraka, E.; Cremer, D. The impact of the self-interaction error on the density functional theory description of dissociating radical cations: Ionic and covalent dissociation limits. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 524–539.
- [85] Autschbach, J.; Srebro, M. Delocalization error and ‘functional tuning’ in Kohn-Sham calculations of molecular properties. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2592–2602.
- [86] Willow, S. Y.; Zeng, X. C.; Xantheas, S. S.; Kim, K. S.; Hirata, S. Why Is MP2-Water “Cooler” and “Denser” than DFT-Water? *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 680–684.
- [87] Allesch, M.; Schwegler, E.; Gygi, F.; Galli, G. A first principles simulation of rigid water. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 5192–5198.
- [88] Lin, I.-C.; Seitsonen, A. P.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U. Structure and Dynamics of Liquid Water from ab Initio Molecular Dynamics—Comparison of BLYP, PBE, and revPBE Density Functionals with and without van der Waals Corrections. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 3902–3910.
- [89] Becke, A. D. Density–functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [90] Becke, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [91] Ko, H.-Y.; Jia, J.; Santra, B.; Wu, X.; Car, R.; DiStasio Jr, R. A. Enabling large-scale condensed-phase hybrid density functional theory based ab initio molecular dynamics. 1. theory, algorithm, and performance. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 3757–3785.
- [92] Ko, H.-Y.; Santra, B.; DiStasio, R. A. Enabling Large-Scale Condensed-Phase Hybrid Density Functional Theory-Based Ab Initio Molecular Dynamics II: Extensions to the Isobaric–Isoenthalpic and Isobaric–Isothermal Ensembles. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *0*, acs.jctc.0c01194.
- [93] Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- [94] Hofmann, K. A.; Bugge, G. Platinblau. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 312–314.
- [95] Barton, J.; Rabinowitz, H.; Szalda, D.; Lippard, S. Synthesis and crystal structure of cis-diammineplatinum .alpha.-pyridone blue. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2827–2829.
- [96] Barton, J. K.; Szalda, D. J.; Rabinowitz, H. N.; Waszczak, J. V.; Lippard, S. J. Solid state structure, magnetic susceptibility, and single crystal ESR properties of cis-diammineplatinum. alpha.-pyridone blue. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1434–1441.
- [97] Gillard, R.; Wilkinson, G. 264. Absolute configurations of some d 6 complex ions of cobalt, rhodium, iridium, and platinum, and of complex ions of chromium (III). *J. Chem. Soc.* **1964**, 1368–1372.
- [98] Hollis, L. S.; Lippard, S. J. Synthesis, structure, and electrochemical behavior of cis-diammine-platinum (III) dimers with bridging. alpha.-pyridonate ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6761–6763.

- 
- [99] Schagen, J.; Overbeek, A.; Schenk, H. Bis ( $\mu$ -trifluoroacetato-O,O')-bis [dimethyl(4-methylpyridine)platinum](Pt-Pt). *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1938–1940.
- [100] Bellitto, C.; Flamini, A.; Gastaldi, L.; Scaramuzza, L. Halogen oxidation of tetrakis (dithioacetato) diplatinum (II) complexes, Pt<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>CS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. Synthesis and characterization of Pt<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>X<sub>2</sub> (X= Cl, Br, I) and structural, electrical, and optical properties of linear-chain ( $\mu$ -iodo)tetrakis(dithioacetato) diplatinum, Pt<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>I. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 444–449.
- [101] Cotton, F. A.; Falvello, L. R.; Han, S. Dinuclear, metal-metal-bonded platinum (III) compounds. 1. Preparation and structure of K<sub>2</sub> [Pt<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (OSMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. 4H<sub>2</sub>O. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2889–2891.
- [102] El-Mehdawi, R.; Fronczek, F. R.; Roundhill, D. M. Axial ligand replacement reactions in tetrakis ( $\mu$ -phosphato) diplatinum (III) complexes: coordination of amine, thioether and thiolate functionalities. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1155–1159.
- [103] Wilson, J. J.; Lippard, S. J. Acetate-bridged platinum(III) complexes derived from cisplatin. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9852–9864.
- [104] Matsumoto, K.; Sakai, K. *Adv. Inorg. Chem.*; Elsevier, 1999; Vol. 49; pp 375–427.
- [105] Iwatsuki, S.; Isomura, E.; Wada, A.; Ishihara, K.; Matsumoto, K. <sup>195</sup>Pt NMR Spectra of Head-to-Head and Head-to-Tail Amidato-Bridged Platinum(III) Dinuclear Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 2484–2490.
- [106] Davidson, J. P.; Faber, P. J.; Fischer, J. R.; Mansy, S.; Peresie, H. J.; Rosenberg, B.; VanCamp, L. "Platinum-pyrimidine blues" and related complexes: a new class of potent antitumor agents. *Cancer Chemother. Rep.* **1975**, *59*, 287–300.
- [107] Speer, R.; Ridgway, H.; Hall, L.; Stewart, D.; Howe, K.; Lieberman, D.; Newman, A.; Hill, J. Coordination complexes of platinum as antitumor agents. *Cancer Chemother. Rep.* **1975**, *59*, 629–641.
- [108] Matsunami, J.; Urata, H.; Matsumoto, K. Antitumor Active Platinum Blue Complexes: Syntheses and Solution Behaviors of 3, 3-Dimethylglutarimidate-and Glutarimidate-Bridged Platinum Blue Complexes and Their Reactions with 5'-Guanosine Monophosphate. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 202–208.
- [109] Rosenberg, B.; Van Camp, L.; Krigas, T. Inhibition of cell division in Escherichia coli by electrolysis products from a platinum electrode. *Nature* **1965**, *205*, 698–699.
- [110] Rosenberg, B.; Vancamp, L.; Trosko, J. E.; Mansour, V. H. Platinum compounds: a new class of potent antitumour agents. *Nature* **1969**, *222*, 385–386.
- [111] Rosenberg, B.; VanCamp, L. The successful regression of large solid sarcoma 180 tumors by platinum compounds. *Cancer Res.* **1970**, *30*, 1799–1802.
- [112] Lippard, S. J. New chemistry of an old molecule: cis-[Pt (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. *Science* **1982**, *218*, 1075–1082.



- [113] Sakai, K.; Tanaka, Y.; Tsuchiya, Y.; Hirata, K.; Tsubomura, T.; Iijima, S.; Bhattacharjee, A. New Structural Aspects of  $\alpha$ -Pyrrolidinonate- and  $\alpha$ -Pyridonate-Bridged, Homo- and Mixed-Valence, Di- and Tetranuclear cis-Diammineplatinum Complexes: Eight New Crystal Structures, Stoichiometric 1: 1 Mixture of Pt (2.25<sup>+</sup>)<sub>4</sub> and Pt (2.5<sup>+</sup>)<sub>4</sub>, New Quasi-One-Dimensional Halide-Bridged [Pt (2.5<sup>+</sup>)<sub>4</sub>-Cl $\cdots$ ] <sub>$\infty$</sub>  System, and Consideration of Solution Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8366–8379.
- [114] Sakai, K.; Ishigami, E.; Konno, Y.; Kajiwarra, T.; Ito, T. New partially oxidized 1-D platinum chain complexes consisting of carboxylate-bridged cis-diammineplatinum dimer cations. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12088–12089.
- [115] Yoshida, M.; Yashiro, N.; Shitama, H.; Kobayashi, A.; Kato, M. A Redox-Active Dinuclear Platinum Complex Exhibiting Multicolored Electrochromism and Luminescence. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 491–495.
- [116] Swager, T. M. The molecular wire approach to sensory signal amplification. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 201–207.
- [117] Yoshida, M.; Kato, M. Regulation of metal–metal interactions and chromic phenomena of multi-decker platinum complexes having  $\pi$ -systems. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *355*, 101–115.
- [118] Wu, X.; Chen, D.-G.; Liu, D.; Liu, S.-H.; Shen, S.-W.; Wu, C.-I.; Xie, G.; Zhou, J.; Huang, Z.-X.; Huang, C.-Y.; Su, S.-J.; Zhu, W.; Chou, P.-T. Highly emissive dinuclear platinum (III) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7469–7479.
- [119] Wong, Y.-S.; Ng, M.; Yeung, M. C.-L.; Yam, V. W.-W. Platinum (II)-Based Host–Guest Coordination-Driven Supramolecular Co-Assembly Assisted by Pt $\cdots$ Pt and  $\pi$ – $\pi$  Stacking Interactions: A Dual-Selective Luminescence Sensor for Cations and Anions. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 973–982.
- [120] Priquelier, J. R.; Butler, I. S.; Rochon, F. D. An overview of <sup>195</sup>Pt nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2006**, *41*, 185–226.
- [121] Stiegman, A.; Miskowski, V.; Gray, H. B. Metal-metal excited-state emission from binuclear platinum (III) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2781–2782.
- [122] Bennett, M. A.; Bhargava, S. K.; Cheng, E. C.-C.; Lam, W. H.; Lee, T. K.-M.; Privér, S. H.; Wagler, J.; Willis, A. C.; Yam, V. W.-W. Unprecedented Near-Infrared (NIR) Emission in Diplatinum (III)(d<sup>7</sup>- d<sup>7</sup>) Complexes at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7094–7103.
- [123] Huffman, B. L.; Lee, K. J.; Geer, A. M.; McKeown, B. A.; Jia, X.; Dickie, D. A.; Gunnoe, T. B.; Dempsey, J. L. Role of Axial Ligation in Gating the Reactivity of Dimethylplatinum (III) Diimine Radical Cations. *Organometallics* **2021**, *40*, 333–345.
- [124] Matsumoto, K.; Sakai, K. Structures and reactivities of platinum-blues and the related amidate bridged platinum(III) compounds. *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, *49*, 375–427.
- [125] Sterzel, M.; Autschbach, J. Toward an accurate determination of <sup>195</sup>Pt chemical shifts by density functional computations: the importance of unspecific solvent effects and the

- dependence of Pt magnetic shielding constants on structural parameters. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3316–3324.
- [126] Appleton, T.; Clark, H.; Manzer, L. The trans-influence: Its measurement and significance. *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335–422.
- [127] Greif, A.; Hrobarik, P.; Arbuznikov, A.; Autschbach, J.; Kaupp, M. A relativistic quantum-chemical analysis of the trans influence on  $^1\text{H}$  NMR shifts in square planar Pt(II) complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7199–7208.
- [128] Novotný, J.; Vícha, J.; Bora, P. L.; Repisky, M.; Straka, M.; Komorovsky, S.; Marek, R. Linking the Character of the Metal-Ligand Bond to the Ligand NMR Shielding in Transition-Metal Complexes: NMR Contributions from Spin-Orbit Coupling. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 3586–3601.
- [129] Saeki, N.; Hirano, Y.; Sasamoto, Y.; Sato, I.; Toshida, T.; Ito, S.; Nakamura, N.; Ishihara, K.; Matsumoto, K. Kinetics and mechanisms of the axial ligand substitution reaction of the head-to-head 2-pyridonato-bridged cis-diammineplatinum (III) dinuclear complex. *Bull. Chem. Soc. of Japan* **2001**, *74*, 861–868.
- [130] Saeki, N.; Hirano, Y.; Sasamoto, Y.; Sato, I.; Toshida, T.; Ito, S.; Nakamura, N.; Ishihara, K.; Matsumoto, K. Kinetic and Equilibrium Study on the Axial-Ligand Substitution Reaction of the Head-to-Tail  $\alpha$ -Pyridonate-Bridged cis-Diammineplatinum (III) Dinuclear Complex: trans Effect of the Axial Ligand through the Pt-Pt Bond to the Opposite Axial Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2081–2088.
- [131] Arime, M.; Ishihara, K.; Matsumoto, K. Mechanism of the axial ligand substitution reactions on the head-to-tail  $\alpha$ -pyridonato-bridged cis-diammineplatinum (III) dinuclear complex with olefins. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 309–316.
- [132] Saeki, N.; Nakamura, N.; Ishibashi, T.; Arime, M.; Sekiya, H.; Ishihara, K.; Matsumoto, K. Mechanism of ketone and alcohol formations from alkenes and alkynes on the head-to-head 2-pyridonato-bridged cis-diammineplatinum (III) dinuclear complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3605–3616.
- [133] Shimazaki, K.; Sekiya, H.; Inoue, H.; Saeki, N.; Ishihara, K.; Matsumoto, K. Mechanisms of the Axial Ligand Substitution Reactions of Dinuclear, Head-to-Head  $\alpha$ -Pyrrolidonato- and Pivalamidato-Bridged cis-Diammineplatinum (III) Complexes with Halide Ions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1785–1793.
- [134] Terada, T.; Kamezaki, Y.; Nakamura, R.; Sugaya, T.; Iwatsuki, S.; Ishihara, K.; Matsumoto, K. Axial-ligand substitution reactions of a head-to-head pivalamidato-bridged Pt (III) binuclear complex bearing equatorial bromide ligands: A mechanistic study. *Inorganica Chim. Acta* **2017**, *467*, 391–399.
- [135] Kusuhara, S.; Kojima, K.; Suzuki, Y.; Morita, Y.; Sugaya, T.; Iwatsuki, S.; Ishihara, K.; Matsumoto, K. Axial ligand substitution reactions of head-to-head  $\alpha$ -pyridonato-bridged Pt (III) binuclear complexes bearing various equatorial ligands with chloride ion and olefin. *J. Mol. Liq.* **2018**, *262*, 556–564.

- 
- [136] Ito, Y.; Yamashima, K.; Arai, S.; Takahashi, M.; Itou, T.; Iwatsuki, S.; Ishihara, K.; Matsumoto, K. Decomposition and isomerization mechanisms of head-to-head  $\alpha$ -pyridonato-bridged ethylenediamineplatinum (II) binuclear complex,  $[\text{Pt}_2(\text{en})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2]^{2+}$ , in aqueous solution. *Inorganica Chim. Acta* **2020**, *513*, 119934.
- [137] Truflandier, L. A.; Autschbach, J. Probing the Solvent Shell with  $^{195}\text{Pt}$  Chemical Shifts: Density Functional Theory Molecular Dynamics Study of PtII and PtIV Anionic Complexes in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3472–3483.
- [138] Truflandier, L. A.; Sutter, K.; Autschbach, J. Solvent effects and Dynamic Averaging of the  $^{195}\text{Pt}$  NMR shielding in Cisplatin Derivatives. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1723–1732.
- [139] Sutter, K.; Truflandier, L. A.; Autschbach, J. NMR  $J$ -coupling constants in cisplatin derivatives studied by molecular dynamics and relativistic density functional theory. *Chem. Phys. Chem* **2011**, *12*, 1448–1455.
- [140] Davis, J. C.; Bühl, M.; Koch, K. R. On the Origin of  $^{35}/^{37}\text{Cl}$  Isotope Effects on  $^{195}\text{Pt}$  NMR Chemical Shifts. A Density Functional Study. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 1344–1350.
- [141] P., G. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condensed Matter* **2009**, *21*, 395502.
- [142] Kühne, T. D.; Krack, M.; Parrinello, M. Static and dynamical properties of liquid water from first principles by a novel Car- Parrinello-like approach. *J. Chem. Theory and Comput.* **2009**, *5*, 235–241.
- [143] Martínez, J. M.; Martínez, L. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 819–825.
- [144] Martínez, L.; Andrade, R.; Birgin, E. G.; Martínez, J. M. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. **2009**, *30*, 2157–2164.
- [145] Dal Corso, A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Comput. Mater. Sci.* **2014**, *95*, 337–350.
- [146] Troullier, N.; Martins, J. A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials. *Solid State Communications* **1990**, *74*, 613–616.
- [147] Badu, S.; Truflandier, L. A.; Autschbach, J. Quadrupolar NMR Spin Relaxation Calculated Using Ab-initio Molecular Dynamics: Group 1 and Group 17 Ions in Aqueous Solution. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4074–4086.
- [148] Grimme, S. Do special noncovalent  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions really exist? *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, *47*, 3430–3434.
- [149] Fernández-Serra, M. V.; Artacho, E. Network equilibration and first-principles liquid water. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11136–11144.
- [150] Sit, P.-L.; Marzari, N. Static and dynamical properties of heavy water at ambient conditions from first-principles molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 204510.

- 
- [151] Lee, H. S.; Tuckerman, M. E. Dynamical properties of liquid water from ab initio molecular dynamics performed in the complete basis set limit. *J. Phys. Chem.* **2007**, *126*, 164501–16.
- [152] Car, R.; Parrinello, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471.
- [153] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 33–38.
- [154] Levine, B. G.; Stone, J. E.; Kohlmeyer, A. Fast analysis of molecular dynamics trajectories with graphics processing units—Radial distribution function histogramming. *J. Comput. Phys.* **2011**, *230*, 3556–3569.
- [155] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [156] Baerends, E. J. et al. ADF2017, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <https://www.scm.com>.
- [157] Adamo, C.; Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [158] Moncho, S.; Autschbach, J. Relativistic Zeroth-Order Regular Approximation Combined with Nonhybrid and Hybrid Density Functional Theory: Performance for NMR Indirect Nuclear Spin-Spin Coupling in Heavy Metal Compounds. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 223–234.
- [159] Autschbach, J. Magnitude of Finite-Nucleus-Size Effects in Relativistic Density Functional Computations of Indirect NMR Nuclear Spin–Spin Coupling Constants. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2274–2283.
- [160] Klamt, A. Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224–2235.
- [161] Autschbach, J.; Le Guennic, B. A theoretical study of the NMR spin–spin coupling constants of the complexes  $[(\text{NC})_5\text{Pt-Tl}(\text{CN})_n]^{n-}$  ( $n = 0 - 3$ ) and  $[(\text{NC})_5\text{Pt-Tl-Pt}(\text{CN})_5]^{3-}$ : A lesson on environmental effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13585–13593.
- [162] Sterzel, M.; Autschbach, J. Toward an accurate determination of  $^{195}\text{Pt}$  chemical shifts by density functional computations: The importance of unspecific solvent effects and the dependence of Pt magnetic shielding constants on structural parameters. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3316–3324.
- [163] Repisky, M.; Komorovsky, S.; Kadek, M.; Konecny, L.; Ekström, U.; Malkin, E.; Kaupp, M.; Ruud, K.; Malkina, O. L.; Malkin, V. G. ReSpect: Relativistic spectroscopy DFT program package. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184101.
- [164] Dylla, K. G. Relativistic double-zeta, triple-zeta, and quadruple-zeta basis sets for the 5 d elements Hf–Hg. *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *112*, 403–409.

- 
- [165] Dyllal, K. G. Core correlating basis functions for elements 31–118. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1–11.
- [166] Jeremias, L.; Novotny, J.; Repisky, M.; Komorovsky, S.; Marek, R. Interplay of through-bond hyperfine and substituent effects on the NMR chemical shifts in Ru (III) complexes. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8748–8759.
- [167] Kutzelnigg, W.; Fleischer, U.; Schindler, M. In *NMR Basic Principles and Progress*; Diehl, P., Fluck, E., Gunther, H., Kosfeld, R., Seelig, J., Eds.; Springer-Verlag: Heidelberg, Germany, 1990; Vol. 23; pp 165–262.
- [168] Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. Avogadro: An Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform. *J. Cheminf.* **2012**, *4*, 1–17.
- [169] Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. NBO 6.0: Natural bond orbital analysis program. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437.
- [170] Autschbach, J. Analyzing molecular properties calculated with two-component relativistic methods using spin-free Natural Bond Orbitals: NMR spin-spin coupling constants. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 124106.
- [171] Autschbach, J. Analyzing NMR shielding tensors calculated with two-component relativistic methods using spin-free localized molecular orbitals. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 164112.
- [172] Bohmann, J. A.; Weinhold, F.; Farrar, T. C. Natural chemical shielding analysis of nuclear magnetic resonance shielding tensors from gauge-including atomic orbital calculations. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 1173–1184.
- [173] Wilkens, S. J.; Westler, W. M.; Markley, J. L.; Weinhold, F. Natural  $J$ -coupling analysis: Interpretation of scalar  $J$ -couplings in terms of Natural Bond Orbitals. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12026–12036.
- [174] Castro, A. C.; Balcells, D.; Repisky, M.; Helgaker, T.; Cascella, M. First-Principles Calculation of  $^1\text{H}$  NMR Chemical Shifts of Complex Metal Polyhydrides: The Essential Inclusion of Relativity and Dynamics. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 17509–17518.
- [175] Hollis, L. S.; Lippard, S. J. Redox properties of cis-diammineplatinum.  $\alpha$ -pyridone blue and related complexes. Synthesis, structure, and electrochemical behavior of cis-diammineplatinum (III) dimers with bridging.  $\alpha$ -pyridonate ligands. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2605–2614.
- [176] Jr., R. A. D.; Santra, B.; Li, Z.; Wu, X.; Car, R. The individual and collective effects of exact exchange and dispersion interactions on the ab initio structure of liquid water. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 084502.
- [177] Soper, A.; Phillips, M. A new determination of the structure of water at 25 C. *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 47–60.
- [178] Soper, A. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa. *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 121–137.

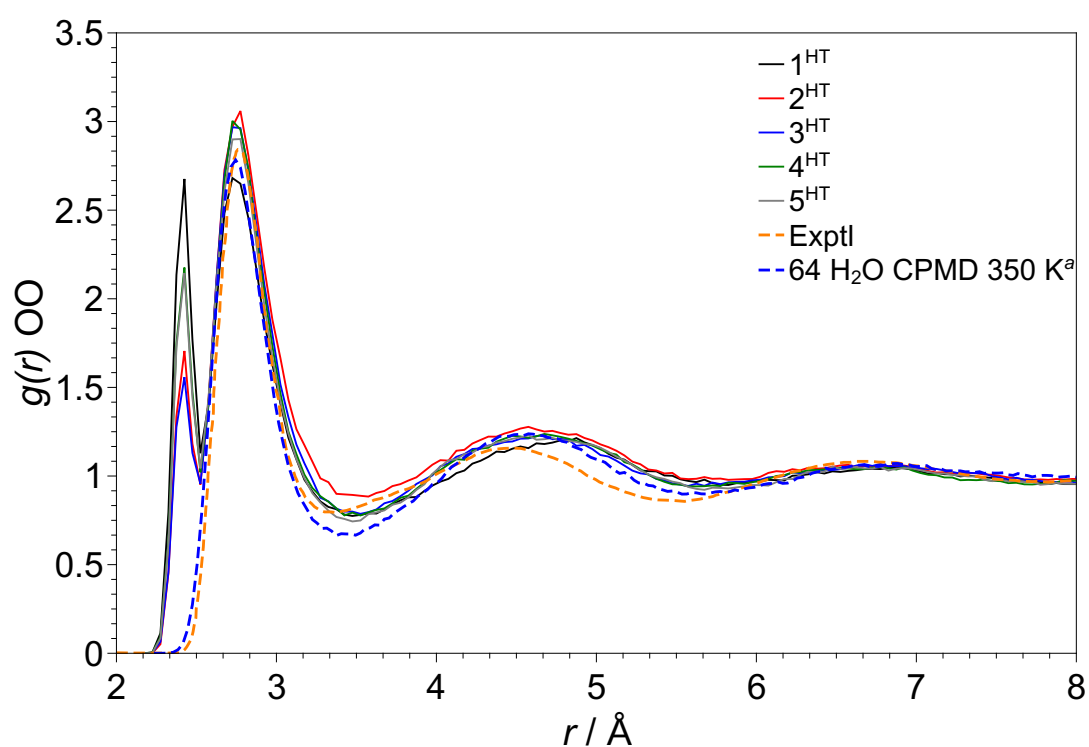
- 
- [179] Hura, G.; Russo, D.; Glaeser, R. M.; Head-Gordon, T.; Krack, M.; Parrinello, M. Water structure as a function of temperature from X-ray scattering experiments and ab initio molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1981–1991.
- [180] Soper, A. K.; Benmore, C. J. Quantum Differences between Heavy and Light Water. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 065502.
- [181] Morrone, J. A.; Car, R. Nuclear Quantum Effects in Water. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 017801.
- [182] Mitchell, M.; Muftakhidinov, B.; Winchen, T.; Jędrzejewski-Szmek, Z.; Badger, T. G.; badshah400, markummitchell/engage-digitizer: Version 10.4. 2017.
- [183] Batista, P. R.; Ducati, L. C.; Autschbach, J. Solvent effect on the <sup>195</sup>Pt NMR properties in pyridonate-bridged PtIII dinuclear complex derivatives investigated by ab initio molecular dynamics and localized orbital analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 12864–12880.
- [184] Soper, A.; Phillips, M. A new determination of the structure of water at 25 C. *Chem. Phys.* **1986**, *107*, 47–60.
- [185] Hura, G.; Russo, D.; Glaeser, R. M.; Head-Gordon, T.; Krack, M.; Parrinello, M. Water structure as a function of temperature from X-ray scattering experiments and ab initio molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1981–1991.
- [186] Sorenson, J. M.; Hura, G.; Glaeser, R. M.; Head-Gordon, T. What can x-ray scattering tell us about the radial distribution functions of water? *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9149–9161.
- [187] Soper, A. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa. *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 121 – 137.
- [188] Hollis, L. S.; Lippard, S. J. Redox properties of cis-diammineplatinum.  $\alpha$ -pyridone blue and related complexes. Synthesis, structure, and electrochemical behavior of *cis*-diammineplatinum (III) dimers with bridging.  $\alpha$ -pyridonate ligands. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2605–2614.
- [189] Hollis, L. S.; Roberts, M. M.; Lippard, S. J. Synthesis and structures of platinum (III) complexes of  $\alpha$ -pyridone,  $[X(NH_3)_2Pt(C_5H_4NO)2Pt(NH_3)_2X](NO_3)_2 \cdot nH_2O$ , ( $X^- = Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ). *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3637–3644.
- [190] Sakai, K.; Sakai, I.; Kajiwara, T.; Ito, T. Di- $\mu$ - $\alpha$ -pyrrolidinonato-bis [*cis*-diamminechloroplatinum (III)] sulfate dihydrate: a head-to-head isomer. *Acta Cryst. E* **2004**, *60*, 255–258.
- [191] O'Halloran, T. V.; Lippard, S. J. The Chemistry of Platinum in the + 3 Oxidation State. *Isr. J. Chem.* **1985**, *25*, 130–137.
- [192] Mitoraj, M. P.; Zhu, H.; Michalak, A.; Ziegler, T. On the origin of the trans-influence in square planar d<sup>8</sup>-complexes: A theoretical study. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3379–3386.
- [193] Sakai, K.; Sakamoto, T.; Kajiwara, T.; Ito, T. A head-to-head isomer of di- $\mu$ - $\alpha$ -pyrrolidinonato-bis [*cis*-diamminebromoplatinum (III)] dinitrate. *Acta Cryst. E* **2003**, *59*, m553–m555.

- 
- [194] Iwatsuki, S.; Isomura, E.; Wada, A.; Ishihara, K.; Matsumoto, K. 195Pt NMR Spectra of Head-to-Head and Head-to-Tail Amidato-Bridged Platinum (III) Dinuclear Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2484–2490.
- [195] Coutinho, K.; Canuto, S. Solvent Effects from a Sequential Monte Carlo - Quantum Mechanical Approach. *Adv. Quantum Chem.* **1997**, 28, 89–105.
- [196] Kirpekar, S.; Sauer, S. P. Calculations of the indirect nuclear spin–spin coupling constants of PbH<sub>4</sub>. *Theo. Chem. Acc.* **1999**, 103, 146–153.
- [197] Arcisauskaite, V.; Melo, J. I.; Hemmingsen, L.; Sauer, S. P. A. Nuclear magnetic resonance shielding constants and chemical shifts in linear 199Hg compounds: A comparison of three relativistic computational methods. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 044306–11.
- [198] Wodynski, A.; Repisky, M.; Pecul, M. A comparison of two-component and four-component approaches for calculations of spin-spin coupling constants and NMR shielding constants of transition metal cyanides. *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 014311–11.
- [199] Le Guennic, B.; Matsumoto, K.; Autschbach, J. On the NMR properties of platinum thallium bonded complexes: Analysis of relativistic density functional theory results. *Magn. Reson. Chem.* **2004**, 42, S99–S116.
- [200] Autschbach, J.; Zheng, S. Analyzing Pt chemical shifts calculated from relativistic density functional theory using localized orbitals: The role of Pt lone pairs. *Magn. Reson. Chem.* **2008**, 46, S48–S55.
- [201] Autschbach, J.; Le Guennic, B. Analyzing and interpreting NMR spin-spin coupling constants from molecular orbital calculations. *J. Chem. Educ.* **2007**, 84, 156–171.
- [202] Lin, I.-C.; Seitsonen, A. P.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U. Structure and Dynamics of Liquid Water from ab Initio Molecular Dynamics – Comparison of BLYP, PBE, and revPBE Density Functionals with and without van der Waals Corrections. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 3902–3910.
- [203] Batista, P. R.; Penna, T. C.; Ducati, L. C.; Correra, T. C. p-Aminobenzoic acid protonation dynamics in an evaporating droplet by ab initio molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23, 19659–19672.
- [204] Sakai, K.; Sakamoto, T.; Kajiwara, T.; Ito, T. A head-to-head isomer of di- $\mu$ - $\alpha$ -pyrrolidinonato-bis [*cis*-diamminebromoplatinum (III)] dinitrate. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **2003**, 59, 553–555.
- [205] Sakai, K.; Sakai, I.; Kajiwara, T.; Ito, T. Di- $\mu$ - $\alpha$ -pyrrolidinonato-bis [*cis*-diamminechloroplatinum (III)] sulfate dihydrate: a head-to-head isomer. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* **2004**, 60, 255–258.

## APÊNDICES

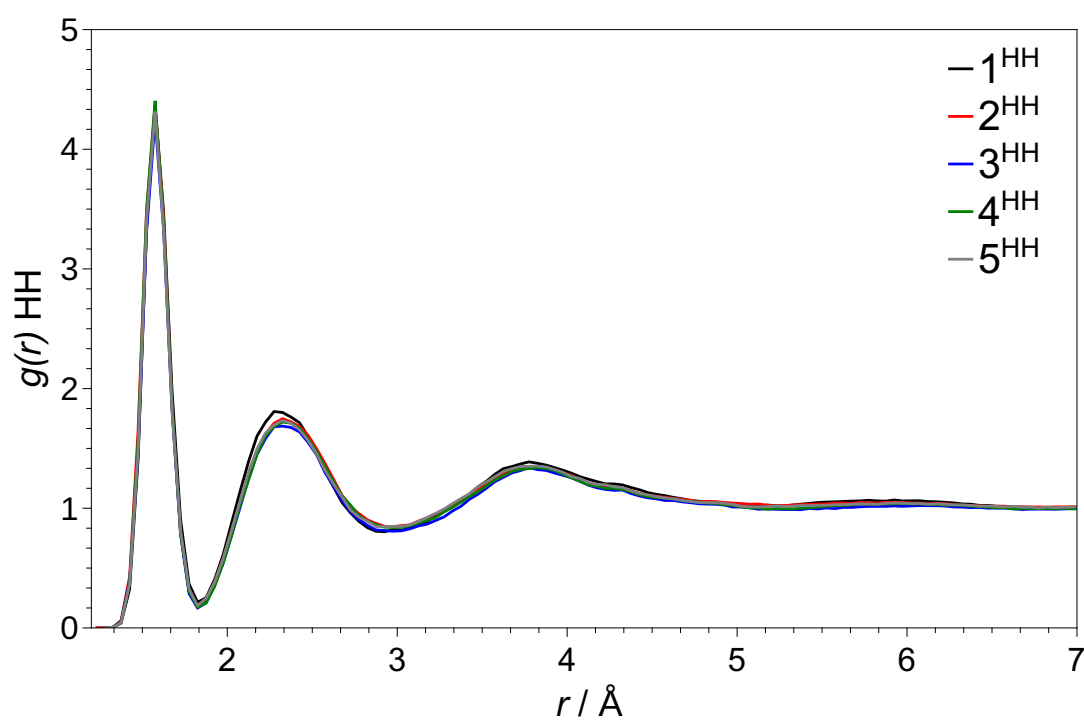
## A. RDF DOS COMPLEXOS DE PLATINA(III)

**Figura A1** – RDF oxigênio-oxigênio ( $g(r)_{OO}$ ) para os complexos HT. A linha tracejada laranja é a  $g(r)_{OO}$  experimental da água pesada obtida através dos experimentos conjuntos de difração de raios-X e espalhamento de nêutrons obtida por Soper e Benmore<sup>180</sup>. Essa última RDF foi extraída com o programa digitalizador de gráficos Engauge<sup>182</sup>. <sup>a</sup>A linha tracejada azul é a  $g(r)_{OO}$  teórica da água pura obtida por CPMD a 350 K utilizando o mesmo método computacional aplicado às simulações dos complexos de platina.

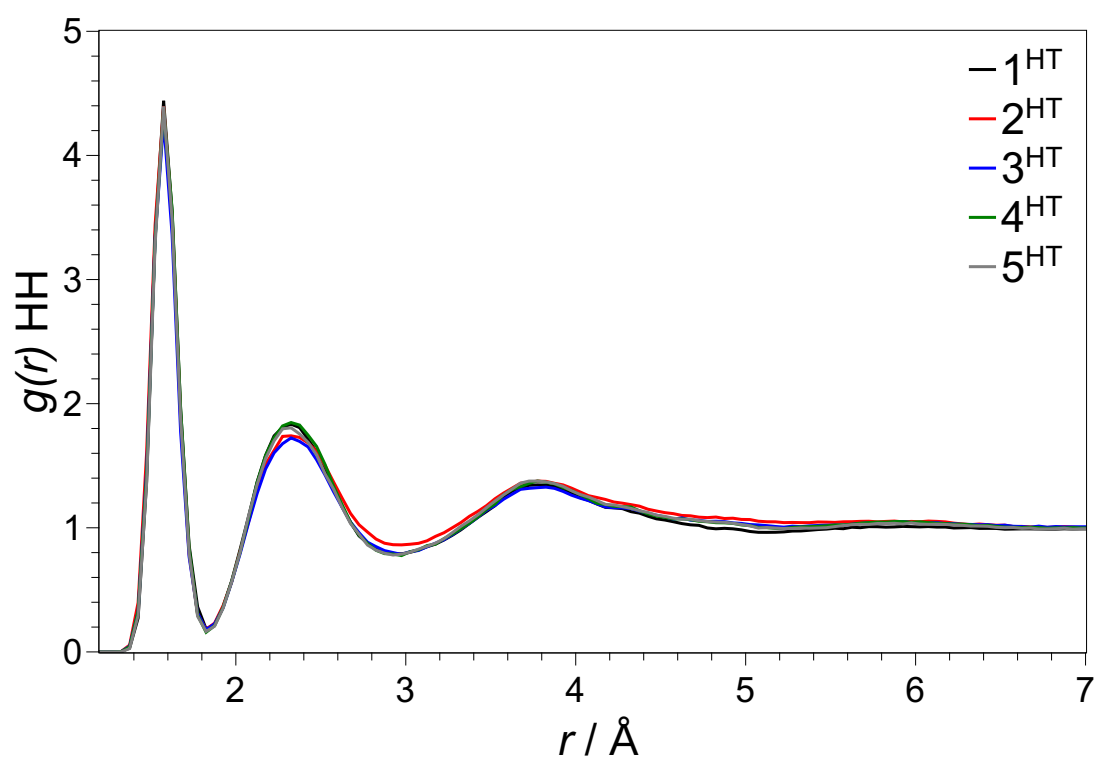


Fonte: O autor

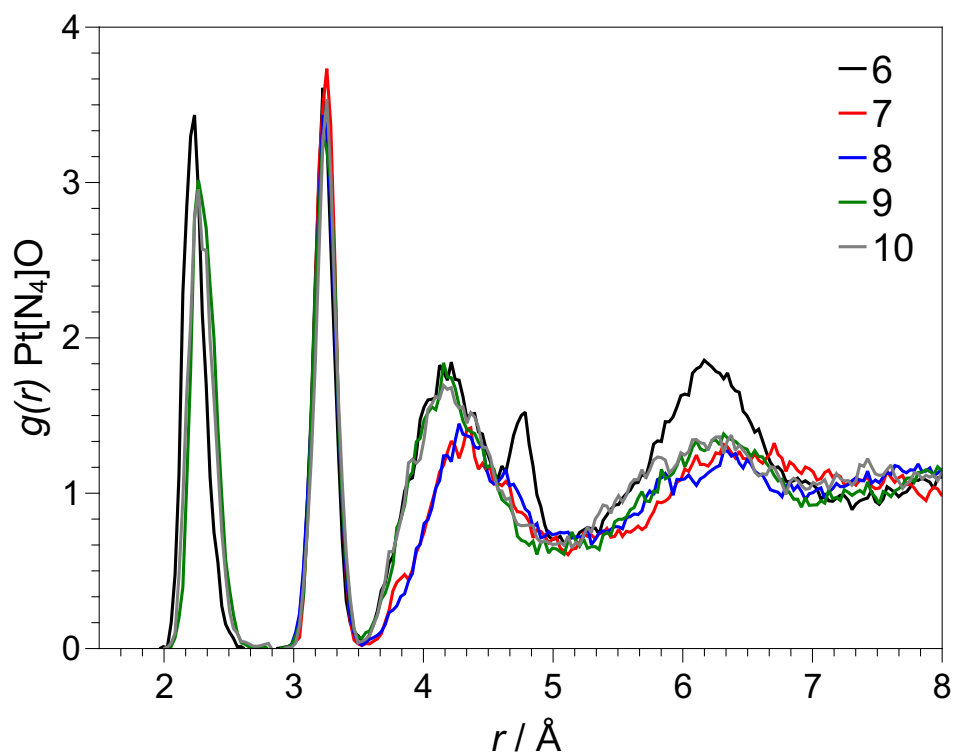


**Figura A2** – RDF hidrogênio-hidrogênio ( $g(r)_{HH}$ ) para os complexos  $1^{HH}$  a  $5^{HH}$ .

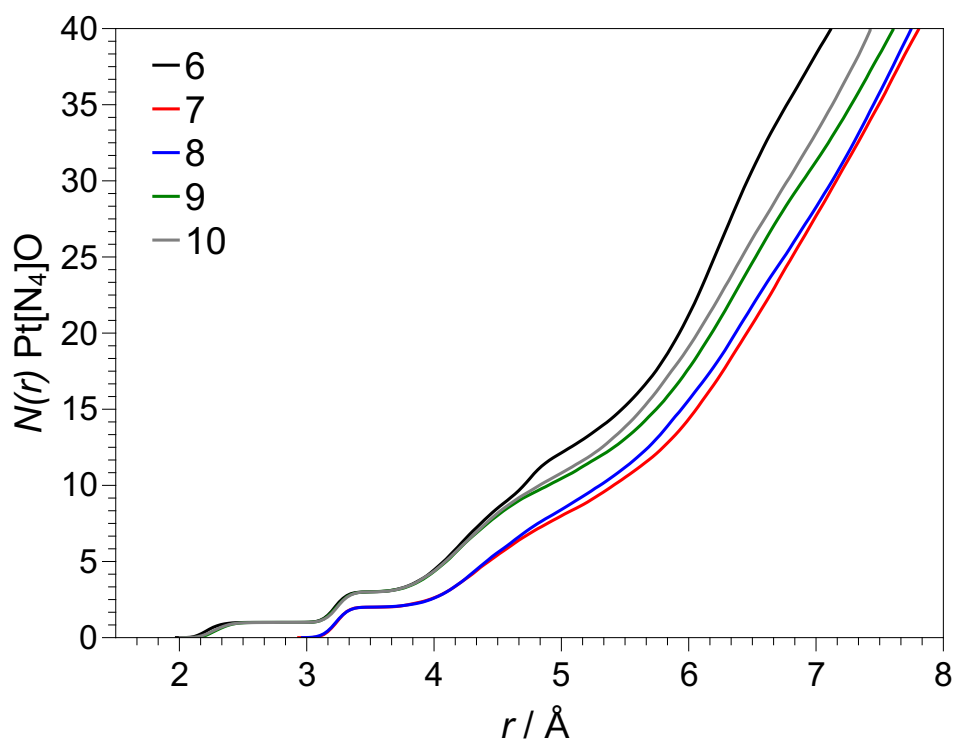
Fonte: O autor

**Figura A3** – RDF hidrogênio-hidrogênio ( $g(r)_{HH}$ ) para os complexos  $1^{HT}$  a  $5^{HT}$ .

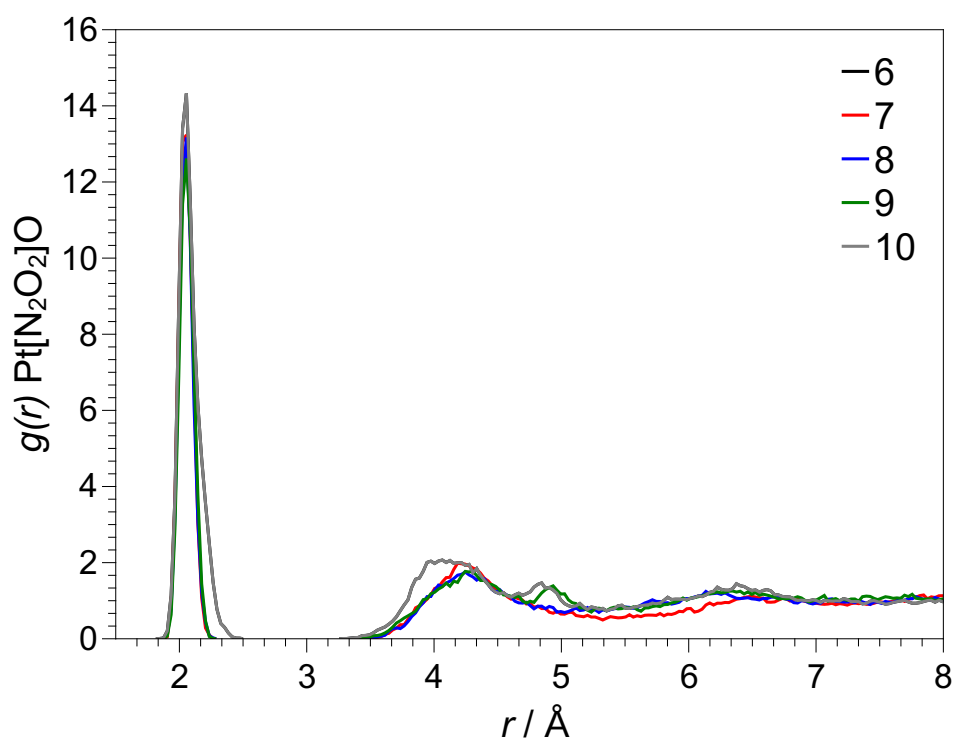
Fonte: O autor

**Figura A4** – RDF platina-oxigênio ( $g(r)Pt[N_4]O$ ) para os complexos **6** a **10**.

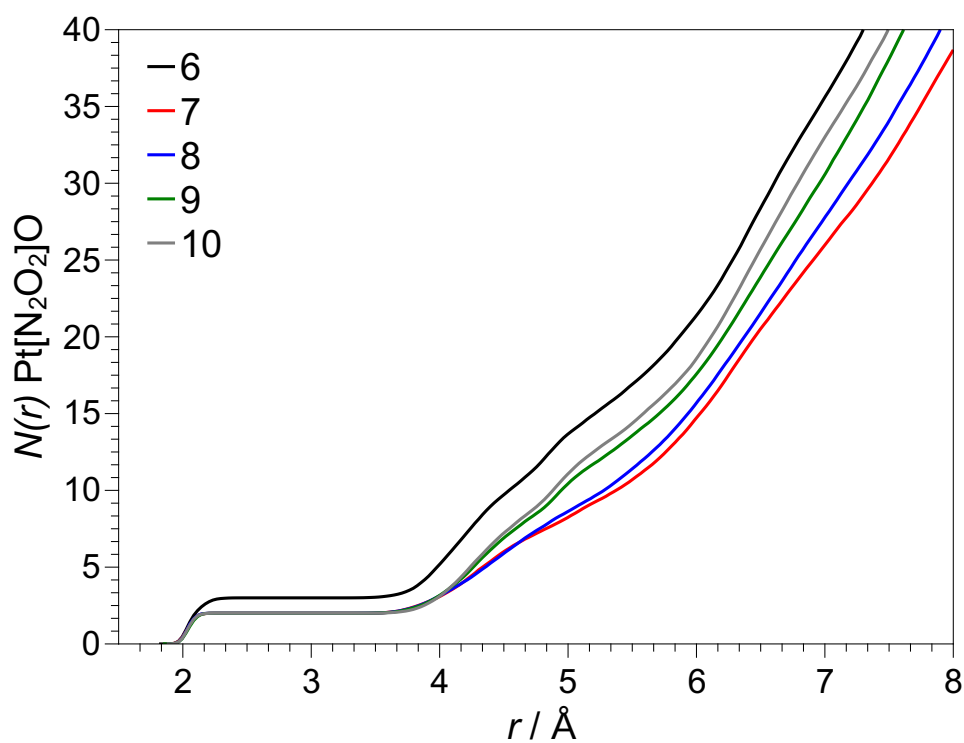
Fonte: O autor

**Figura A5** – Integral da RDF platina-oxigênio ( $g(r)Pt[N_4]O$ ) para os complexos **6** a **10**.

Fonte: O autor

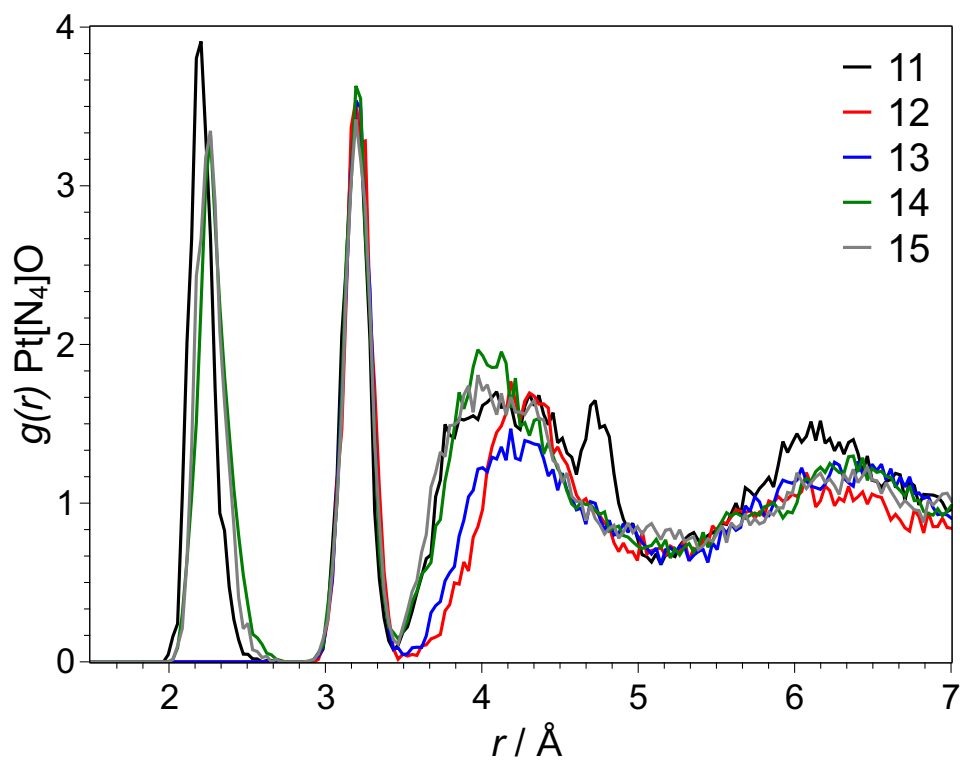
**Figura A6** – RDF platina-oxigênio ( $g(r)_{\text{Pt}[\text{N}_2\text{O}_2]\text{O}}$ ) para os complexos **6** a **10**.

Fonte: O autor

**Figura A7** – Integral da RDF platina-oxigênio ( $g(r)_{\text{Pt}[\text{N}_2\text{O}_2]\text{O}}$ ) para os complexos **6** a **10**.

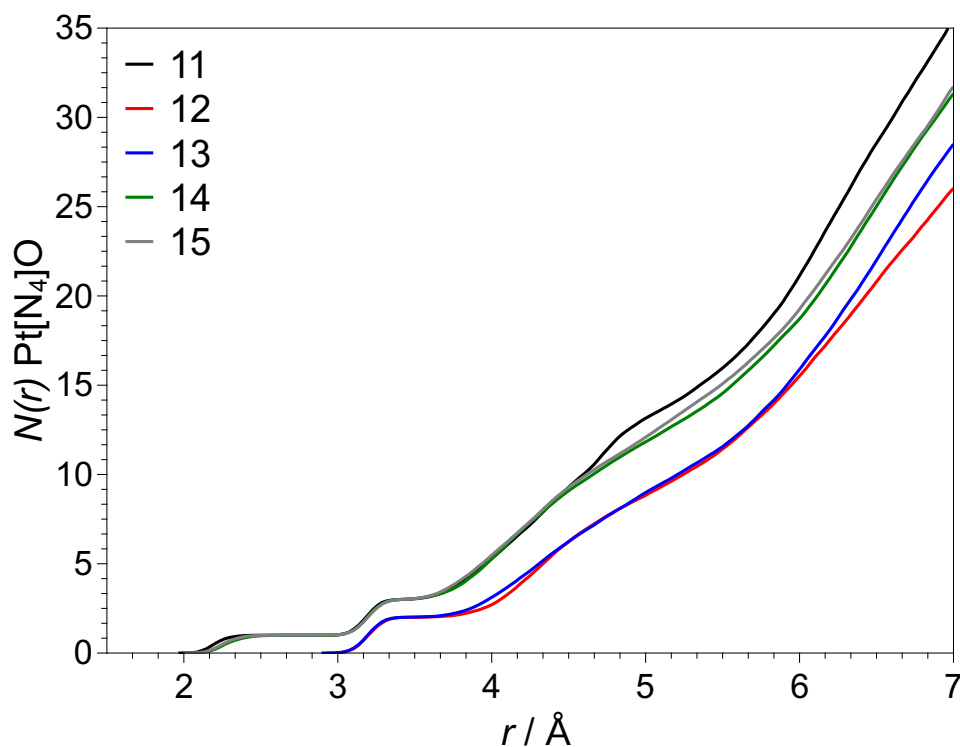
Fonte: O autor

Figura A8 – RDF platina-oxigênio ( $g(r)_{Pt[N_4]O}$ ) para os complexos 11 a 15.

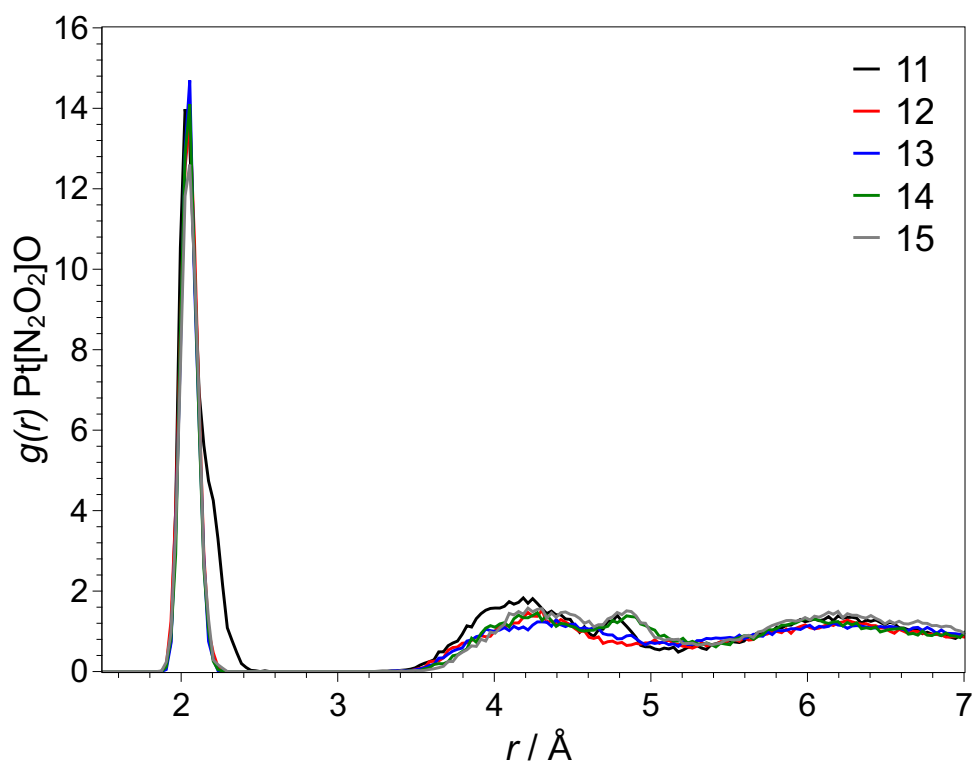


Fonte: O autor

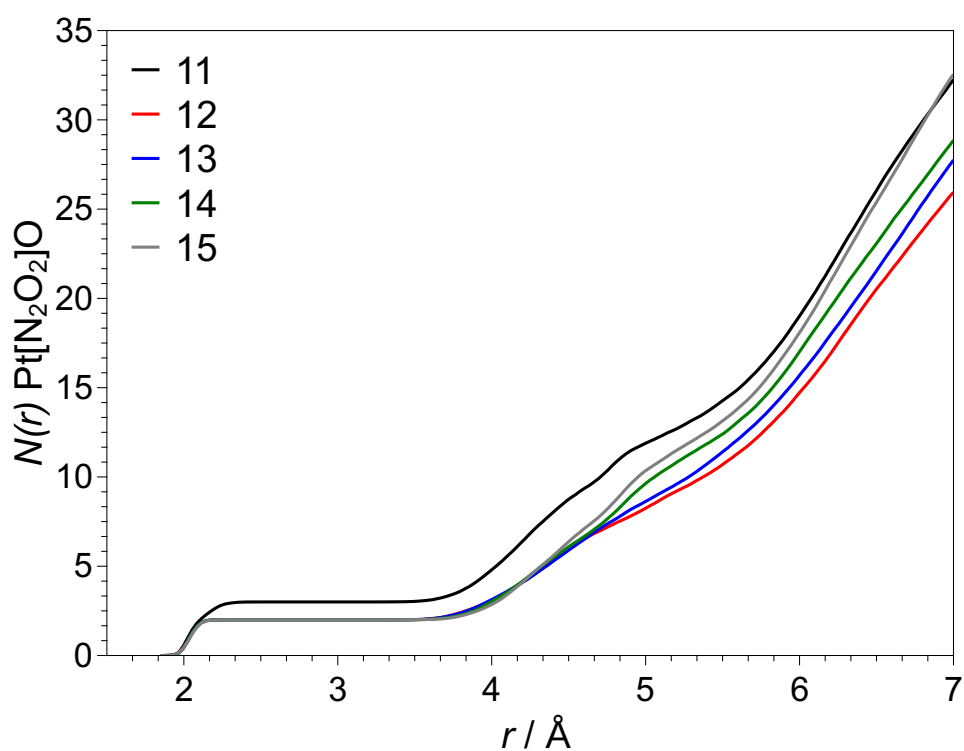
Figura A9 – Integral da RDF platina-oxigênio ( $g(r)_{Pt[N_4]O}$ ) para os complexos 11 a 15.



Fonte: O autor

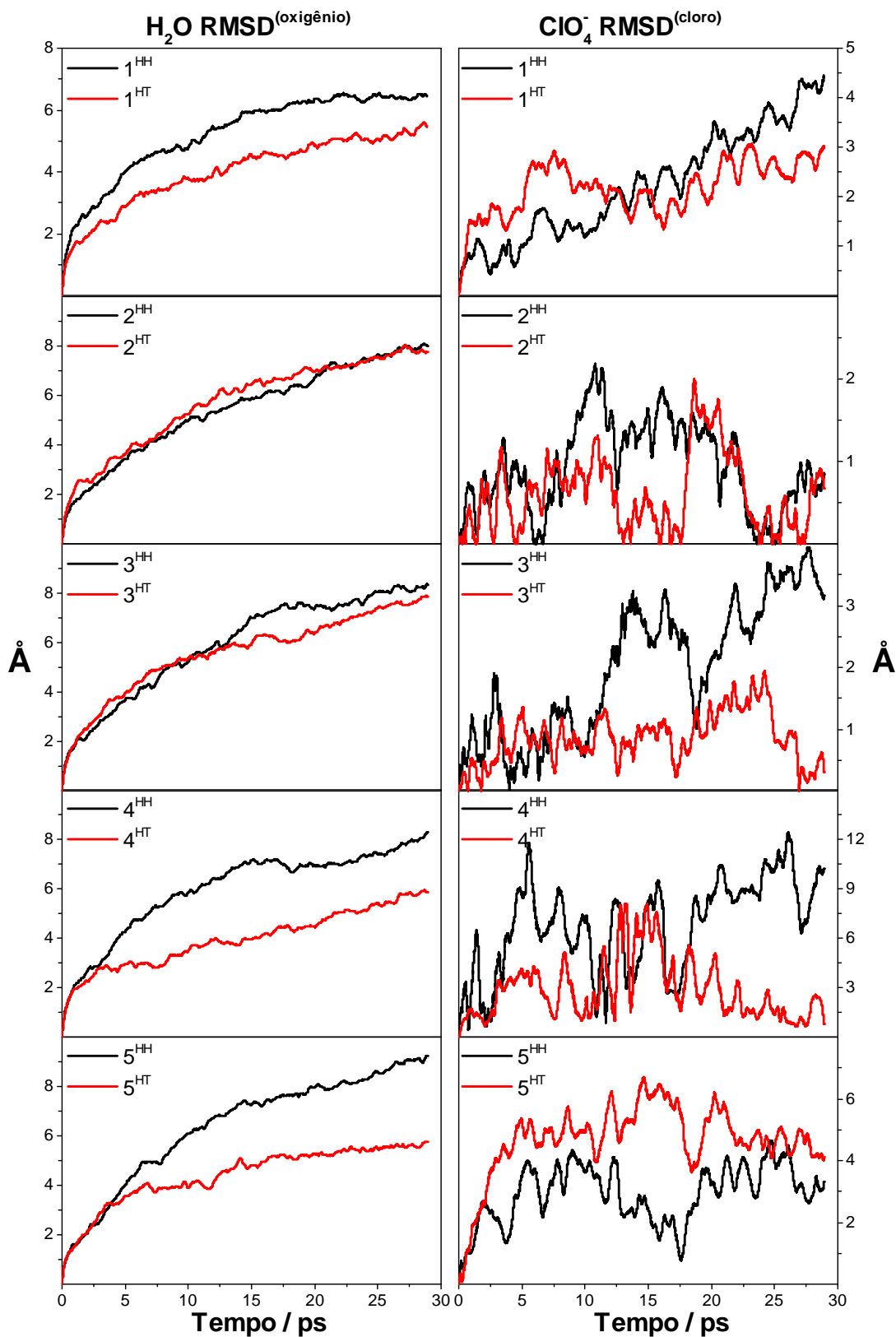
**Figura A10** – RDF platina-oxigênio ( $g(r)\text{Pt}[\text{N}_2\text{O}_2]\text{O}$ ) para os complexos **11** a **15**.

Fonte: O autor

**Figura A11** – Integral da RDF platina-oxigênio ( $g(r)\text{Pt}[\text{N}_2\text{O}_2]\text{O}$ ) para os complexos **11** a **15**.

Fonte: O autor

**Figura A12** – Desvio quadrático médio (RMSD) para os átomos de Cl dos ânions percloratos e oxigênio das moléculas de água obtidos a partir da trajetória de produção das simulações por CPMD para os complexos de Pt<sup>III</sup> **1** a **5** HH e HT.



Fonte: Reproduzido da referência 183 com permissão de PCCP Owner Societies

**Tabela A1** – Distâncias médias calculadas (em Å) entre os átomos de Cl dos ânions percloratos e os átomos de Pt dos complexos **1** a **5** HH e HT.

Complexo	Distância	Média
1 <sup>HH</sup>	10.6 ± 1.2	9.8 ± 0.7
1 <sup>HT</sup>	8.9 ± 0.7	
2 <sup>HH</sup>	6.9 ± 1.0	6.6 ± 0.6
2 <sup>HT</sup>	6.4 ± 0.8	
3 <sup>HH</sup>	9.2 ± 1.9	7.0 ± 1.0
3 <sup>HT</sup>	5.6 ± 0.7	
4 <sup>HH</sup>	7.7 ± 0.9	7.2 ± 0.5
4 <sup>HT</sup>	6.8 ± 0.6	
5 <sup>HH</sup>	7.8 ± 0.8	8.2 ± 0.6
5 <sup>HT</sup>	8.5 ± 0.9	

## B. PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DOS COMPLEXOS DE PLATINA(III)

**Tabela B1** – Comprimentos de ligação (R) em ângstrom, ângulos (A), e ângulos diedros (D) em graus (°) dos complexos **1-5** *Head-to-Head* (HH) calculados em diferentes condições de solvatação.

Complexo	Modelo	R(Pt1-L1)	R(Pt2-L2)	R(Pt1-Pt2)	A(Pt1-Pt2-L2)	A(Pt2-Pt1-L1)	D(N12-Pt2-Pt1-N11)	D(N22-Pt2-Pt1-N21)	D(O12-Pt2-Pt1-N31)	D(O22-Pt2-Pt1-N41)
1 <sup>HH</sup>	Isolado <sup>a</sup>	2.192	2.122	2.540	171.68	169.27	20.45	24.97	23.07	23.94
	COSMO <sup>b</sup>	2.358	2.159	2.631	164.82	174.92	31.59	33.56	33.02	30.28
	CPMD <sup>c</sup>	2.244	2.180	2.594	168.37	173.05	-20.47	-20.47	-18.96	-21.90
	Exptl <sup>d</sup>	—	2.122	2.540	171.68	—	-20.45	-24.97	-23.94	-23.07
2 <sup>HH</sup>	Isolado <sup>a</sup>	2.613	2.542	2.663	169.36	176.30	27.93	32.94	34.30	26.67
	COSMO <sup>b</sup>	2.628	2.574	2.606	170.86	178.09	26.02	28.13	28.98	25.45
	CPMD <sup>c</sup>	2.655	2.631	2.635	168.60	174.30	28.10	25.89	23.30	26.55
	Exptl	—	—	2.582	—	—	—	—	—	—
3 <sup>HH</sup>	Isolado <sup>a</sup>	2.462	2.392	2.645	170.24	176.51	26.83	32.03	33.17	25.81
	COSMO <sup>b</sup>	2.478	2.428	2.592	171.62	178.12	24.62	27.25	27.59	24.48
	CPMD <sup>c</sup>	2.539	2.444	2.616	168.25	173.63	27.61	26.46	25.76	25.96
	Exptl	—	—	2.568	—	—	—	—	—	—
4 <sup>HH</sup>	Isolado <sup>a</sup>	2.573	2.539	2.690	163.31	168.96	-31.65	-24.02	-22.97	-34.23
	COSMO <sup>b</sup>	2.416	2.485	2.604	170.92	176.28	-26.05	-26.84	-26.67	-25.59
	CPMD <sup>c</sup>	2.320	2.565	2.613	168.48	172.24	-23.71	-25.45	-25.78	-21.52
	Exptl	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5 <sup>HH</sup>	Isolado <sup>a</sup>	2.548	2.311	2.690	164.04	169.65	-31.65	-24.02	-22.97	-34.23
	COSMO <sup>b</sup>	2.384	2.347	2.589	171.44	176.34	-26.02	-26.84	-27.56	-26.53
	CPMD <sup>c</sup>	2.309	2.427	2.594	169.71	172.54	-21.36	-23.65	-22.32	-19.42
	Exptl	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup>Utilizando uma única geometria otimizada relativisticamente, sem solvente. <sup>b</sup>Dados obtidos para geometria única otimizada relativisticamente com solvatação implícita via COSMO. <sup>c</sup>Média de 64 geometrias CPMD explicitamente solvatadas por 64 moléculas. <sup>d</sup>Dados de raio X para o complexo [Pt<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.<sup>188</sup> A numeração dos átomos é dada na Figura 6.



**Tabela B2** – Comprimentos de ligação (R) em ângstrom, ângulos (A), e ângulos diedros (D) em graus (°) dos complexos **1-5** *Head-to-Tail* (HT) calculados em diferentes condições de solvatação..

Complexo	Modelo	R(Pt1-L1)	R(Pt2-L1)	R(Pt1-Pt2)	A(Pt1-Pt2-L2)	A(Pt2-Pt1-L1)	D(N12-Pt2-Pt1-N11)	D(N22-Pt2-Pt1-N21)	D(N32-Pt2-Pt1-O11)	D(O12-Pt2-Pt1-N31)
1 <sup>HT</sup>	Isolado <sup>a</sup>	2.240	2.230	2.610	164.30	164.40	-26.70	-26.80	-24.30	-24.40
	COSMO <sup>b</sup>	2.170	2.180	2.540	170.70	169.50	-26.70	-25.60	-23.70	-23.30
	CPMD <sup>c</sup>	2.190	2.048	2.580	169.88	170.17	-25.13	-24.93	-21.42	-21.71
	Exptl	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 <sup>HT</sup>	Isolado <sup>a</sup>	2.590	2.590	2.660	175.40	175.10	21.50	21.70	18.50	18.50
	COSMO <sup>b</sup>	2.600	2.600	2.610	173.50	173.30	25.50	25.40	24.00	24.00
	CPMD <sup>c</sup>	2.649	2.645	2.647	172.14	171.58	23.25	23.02	21.22	21.42
	Exptl <sup>d</sup>	2.573	2.562	2.582	171.95	171.04	30.20	29.81	26.48	25.84
3 <sup>HT</sup>	Isolado <sup>a</sup>	2.440	2.440	2.640	175.00	174.80	25.70	25.80	29.70	29.50
	COSMO <sup>b</sup>	2.451	2.452	2.593	174.10	174.00	24.30	24.30	22.50	22.70
	CPMD <sup>c</sup>	2.513	2.495	2.619	172.00	171.92	23.19	22.23	21.54	21.90
	Exptl <sup>d</sup>	2.444	2.429	2.568	173.18	174.62	28.58	30.57	25.15	25.76
4 <sup>HT</sup>	Isolado <sup>a</sup>	2.480	2.640	2.690	164.83	171.09	23.90	25.80	22.23	21.99
	COSMO <sup>b</sup>	2.515	2.321	2.590	170.56	173.11	24.95	25.95	23.54	23.57
	CPMD <sup>c</sup>	2.600	2.280	2.604	170.85	173.40	24.96	22.71	21.40	23.61
	Exptl	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5 <sup>HT</sup>	Isolado <sup>a</sup>	2.325	2.578	2.668	164.45	171.97	23.40	24.55	21.39	20.71
	COSMO <sup>b</sup>	2.375	2.301	2.579	171.10	173.48	24.73	25.89	23.39	22.97
	CPMD <sup>c</sup>	2.445	2.287	2.607	169.54	173.00	26.99	25.36	24.33	24.52
	Exptl	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup>Utilizando uma única geometria otimizada relativisticamente, sem solvente. <sup>b</sup>Dados obtidos para geometria única otimizada relativisticamente com solvatação implícita via COSMO. <sup>c</sup>Média de 64 geometrias CPMD explicitamente solvatadas por 64 moléculas. <sup>d</sup>Dados de raio X para o complexo  $[X(NH_3)_2Pt(C_5H_4NO)_2Pt(NH_3)_2X](NO_3)_2 \cdot nH_2O$  ( $X^- = Cl^-, Br^-$ ).<sup>189</sup> A numeração dos átomos é dada na Figura 6.

**Tabela B3** – Comprimentos de ligação (R) em ângstrom, ângulos (A), e ângulos diedros (D) em graus (°) dos complexos **6-10** *Head-to-Head* (HH) calculados em diferentes condições de solvatação.

Complexo	Modelo	R(Pt1-L1)	R(Pt2-L2)	R(Pt1-Pt2)	A(Pt1-Pt2-L2)	A(Pt2-Pt1-O)	D(N12-Pt2-Pt1-N11)	D(N22-Pt2-Pt1-N21)	D(O12-Pt2-Pt1-N31)	D(O22-Pt2-Pt1-N41)
6	Isolado <sup>a</sup>	2,178	2,241	2,672	165,07	173,48	7,99	12,15	11,55	7,35
	COSMO <sup>b</sup>	2,172	2,208	2,624	174,53	178,66	9,55	10,14	8,53	6,49
	CPMD <sup>c</sup>	2,248	2,171	2,627	172,51	170,95	1,87	-0,44	1,00	0,91
	Exptl <sup>d</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	Isolado <sup>a</sup>	2,669	2,624	2,683	173,47	179,20	0,80	3,20	3,75	1,35
	COSMO <sup>b</sup>	2,698	2,674	2,639	175,40	179,23	0,88	0,26	0,24	1,19
	CPMD <sup>c</sup>	2,652	2,631	2,678	170,56	174,66	7,64	5,52	4,99	5,55
	Exptl <sup>d</sup>	2,565	2,589	2,648	173,52	177,02	0,30	2,31	0,11	1,56
8	Isolado <sup>a</sup>	2,437	2,395	2,688	173,83	178,29	2,24	2,30	2,63	2,57
	COSMO <sup>b</sup>	2,479	2,457	2,622	175,36	179,07	3,69	4,15	3,50	2,35
	CPMD <sup>c</sup>	2,505	2,482	2,664	170,61	173,81	7,80	5,59	5,17	5,37
	Exptl <sup>e</sup>	2,446	2,410	2,624	176,07	172,87	1,11	1,87	0,62	0,34
9	Isolado <sup>a</sup>	1,998	2,577	2,726	168,57	172,54	3,29	8,52	8,28	2,57
	COSMO <sup>b</sup>	2,242	2,643	2,615	175,56	178,24	2,58	4,01	3,017	2,04
	CPMD <sup>c</sup>	2,318	2,564	2,657	170,62	172,58	-3,85	-5,23	-3,52	-3,17
	Exptl	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	Isolado <sup>a</sup>	1,998	2,344	2,720	169,52	172,41	4,76	10,30	10,10	4,29
	COSMO <sup>b</sup>	2,253	2,414	2,625	174,55	179,11	2,11	3,01	2,25	1,10
	CPMD <sup>c</sup>	2,303	2,424	2,656	171,81	172,58	6,92	5,03	5,14	4,34
	Exptl	—	—	—	—	—	—	—	—	—

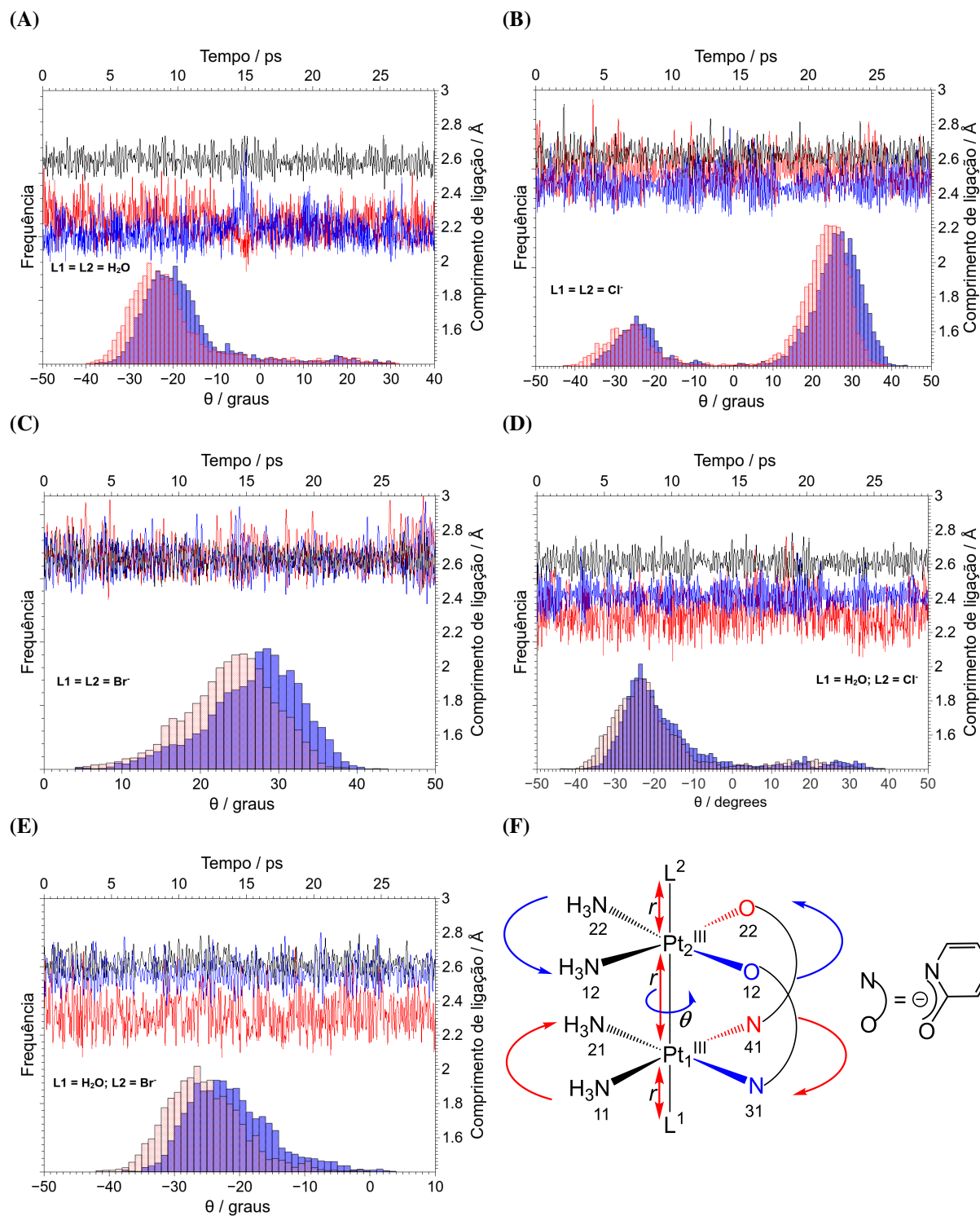
<sup>a</sup>Utilizando uma única geometria otimizada relativisticamente, sem solvente. <sup>b</sup>Dados obtidos para geometria única otimizada relativisticamente com solvatação implícita via COSMO. <sup>c</sup>Média de 64 geometrias CPMD explicitamente solvatadas por 64 moléculas. <sup>d</sup>Dados de raio X para o complexo [Pt<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>204</sup> <sup>e</sup>Dados de raio X para o complexo [Pt<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>NO)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O.<sup>205</sup> A numeração dos átomos é dada na Figura 6.

**Tabela B4** – Comprimentos de ligação (R) em ângstrom, ângulos (A), e ângulos diedros (D) em graus (°) dos complexos **11-15** *Head-to-Head* (HH) calculados em diferentes condições de solvatação.

Complexo	Modelo	R(Pt1-O)	R(Pt2-O)	R(Pt1-Pt2)	A(Pt1-Pt2-O)	A(Pt2-Pt1-O)	D(N12-Pt2-Pt1-N11)	D(N22-Pt2-Pt1-N21)	D(O12-Pt2-Pt1-N31)	D(O22-Pt2-Pt1-N41)
11	Isolado <sup>a</sup>	2,175	2,290	2,640	166,99	170,95	12,39	15,84	14,77	12,50
	COSMO <sup>b</sup>	2,183	2,155	2,563	173,98	175,59	12,47	13,86	12,22	12,18
	CPMD <sup>c</sup>	2,220	2,198	2,598	169,05	170,21	3,39	2,42	2,78	2,71
	Exptl <sup>d</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	Isolado <sup>a</sup>	2,574	2,558	2,690	173,86	169,66	-10,23	-7,89	-7,94	-9,68
	COSMO <sup>b</sup>	2,584	2,582	2,637	173,94	169,70	-9,47	-8,21	-8,43	-8,23
	CPMD <sup>c</sup>	2,634	2,635	2,661	168,93	169,01	5,51	3,99	3,72	4,12
	Exptl	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	Isolado <sup>a</sup>	2,424	2,408	2,672	174,08	169,99	6,95	9,46	8,89	7,06
	COSMO <sup>b</sup>	2,962	2,437	2,622	174,29	170,26	6,62	7,97	6,79	6,96
	CPMD <sup>c</sup>	2,482	2,486	2,635	170,50	169,34	-4,53	-5,29	-3,55	-4,13
	Exptl	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	Isolado <sup>a</sup>	2,564	2,460	2,736	169,37	170,58	15,32	18,31	17,49	15,42
	COSMO <sup>b</sup>	2,326	2,498	2,620	173,65	175,77	11,76	13,23	12,06	11,73
	CPMD <sup>c</sup>	2,298	2,580	2,635	169,64	169,37	6,06	3,78	3,97	4,36
	Exptl	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	Isolado <sup>a</sup>	2,594	2,307	2,710	169,74	171,11	15,62	19,03	17,85	16,01
	COSMO <sup>b</sup>	2,303	2,360	2,604	173,90	175,80	12,92	14,85	13,21	13,17
	CPMD <sup>c</sup>	2,276	2,441	2,622	168,09	170,04	10,03	7,85	7,59	6,54
	Exptl	—	—	—	—	—	—	—	—	—

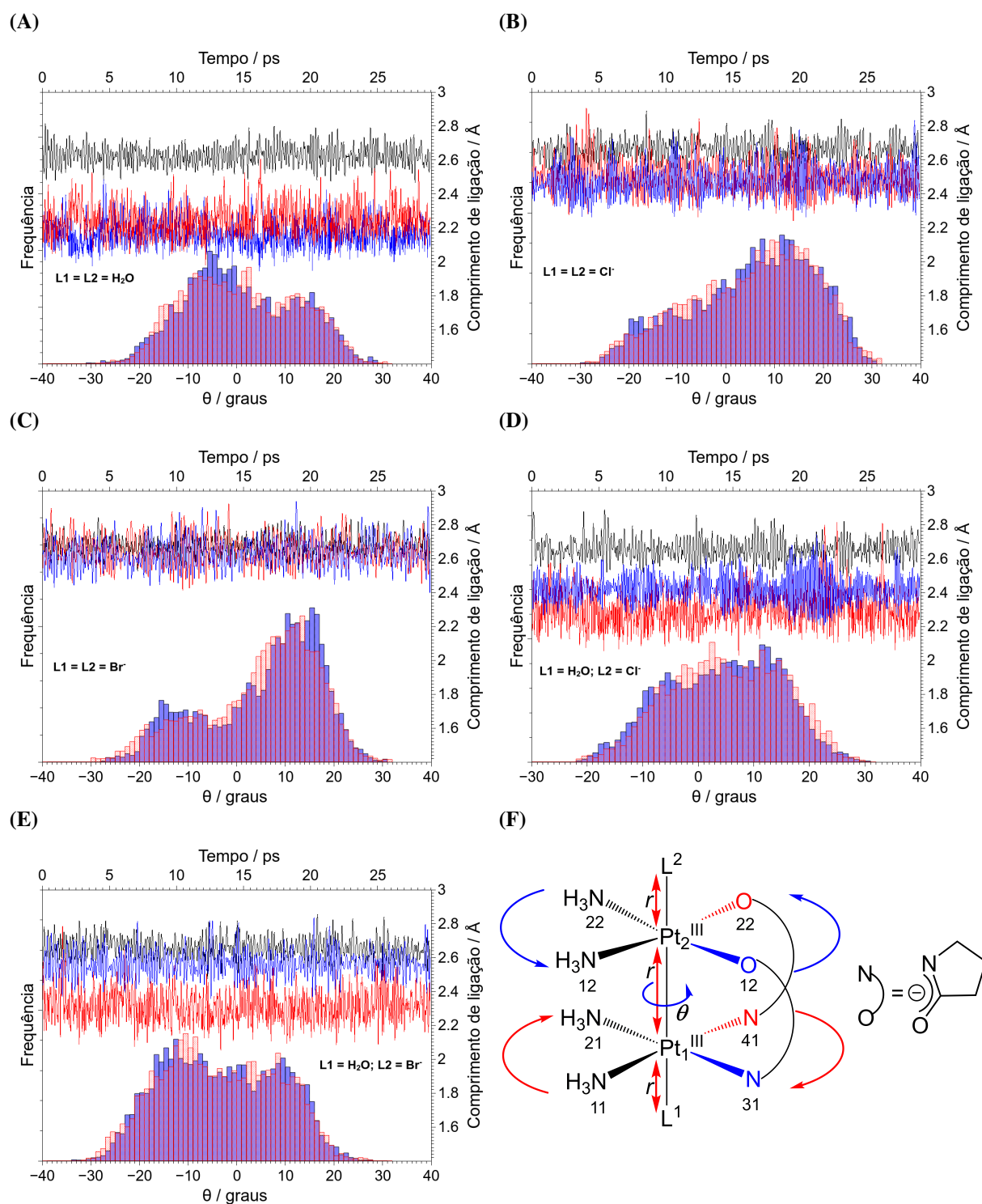
<sup>a</sup>Utilizando uma única geometria otimizada relativisticamente, sem solvente. <sup>b</sup>Dados obtidos para geometria única otimizada relativisticamente com solvatação implícita via COSMO. <sup>c</sup>Média de 64 geometrias CPMD explicitamente solvatadas por 64 moléculas. A numeração dos átomos é dada na Figura 6.

**Figura B1** – Dinâmica dos parâmetros geométricos selecionados durante as simulações de CPMD dos complexos HH diaqua (A), dicloro (B), dibromo (C), aquacloro (D) e aquabromo (E) com ligante em ponte  $\alpha$ -piridonato: evolução das ligações Pt–Pt (linha preta), Pt1–L1 (linha vermelha) e Pt2–L2 (linha azul); distribuições dos ângulos diedro O12–Pt2–Pt1–N31 (histograma azul) e O22–Pt2–Pt1–N41 (histograma vermelho).



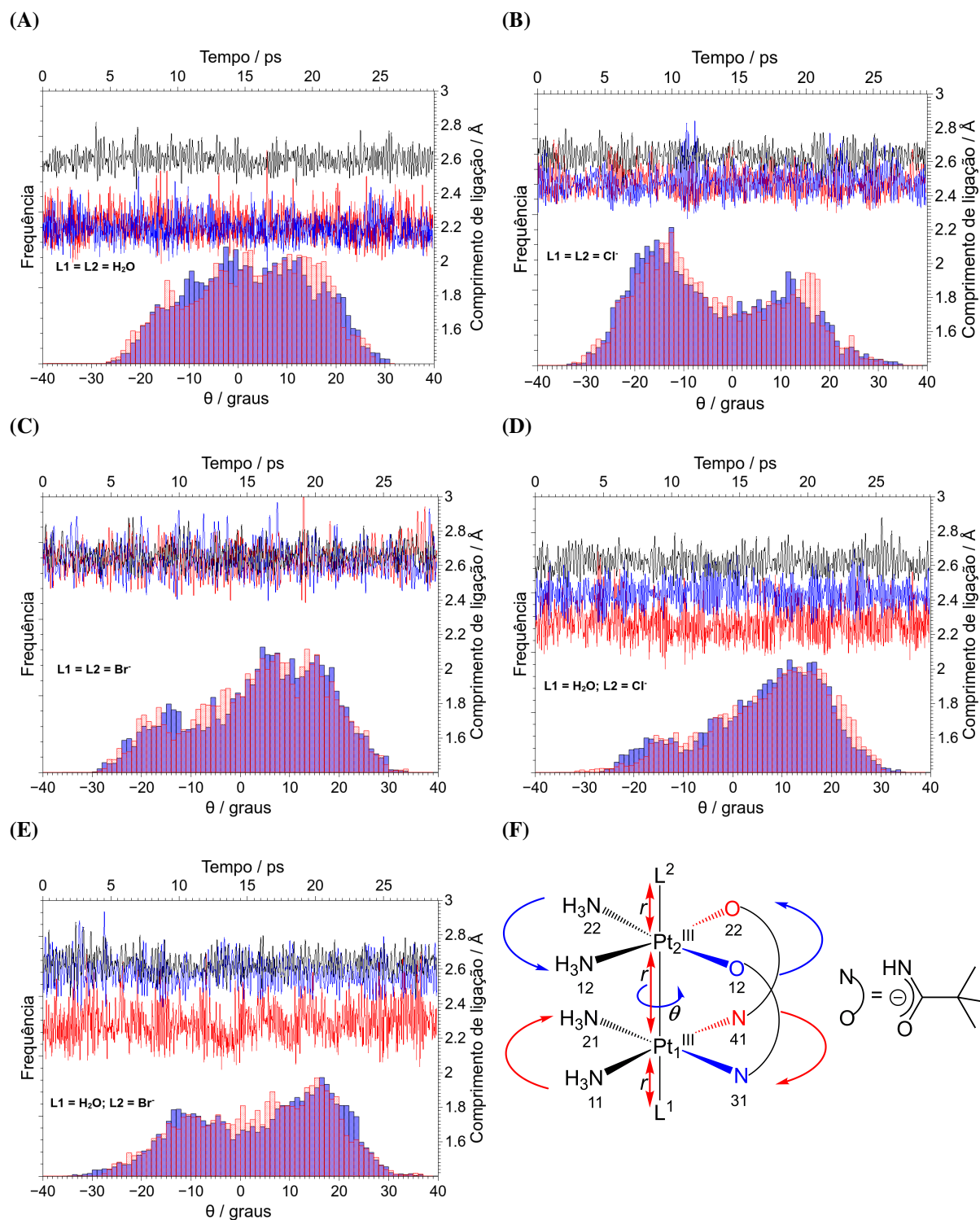
Fonte: O autor

**Figura B2** – Dinâmica dos parâmetros geométricos selecionados durante as simulações de CPMD dos complexos HH diaqua (**A**), dicloro (**B**), dibromo (**C**), aquacloro (**D**) e aquabromo (**E**) com ligante em ponte  $\alpha$ -pirrolidonato: evolução das ligações Pt–Pt (linha preta), Pt1–L1 (linha vermelha) e Pt2–L2 (linha azul); distribuições dos ângulos diedro O12–Pt2–Pt1–N31 (histograma azul) e O22–Pt2–Pt1–N41 (histograma vermelho).



Fonte: O autor

**Figura B3** – Dinâmica dos parâmetros geométricos selecionados durante as simulações de CPMD dos complexos HH diaqua (A), dicloro (B), dibromo (C), aquacloro (D) e aquabromo (E) com ligante em ponte  $\alpha$ -pivalamidato: evolução das ligações Pt–Pt (linha preta), Pt1–L1 (linha vermelha) e Pt2–L2 (linha azul); distribuições dos ângulos diedro O12–Pt2–Pt1–N31 (histograma azul) e O22–Pt2–Pt1–N41 (histograma vermelho).



Fonte: O autor

## C. EFEITO DO SOLVENTE EXPLÍCITO SOBRE AS CONSTANTES DE ACOPLAMENTO $^1J_{PtPt}$

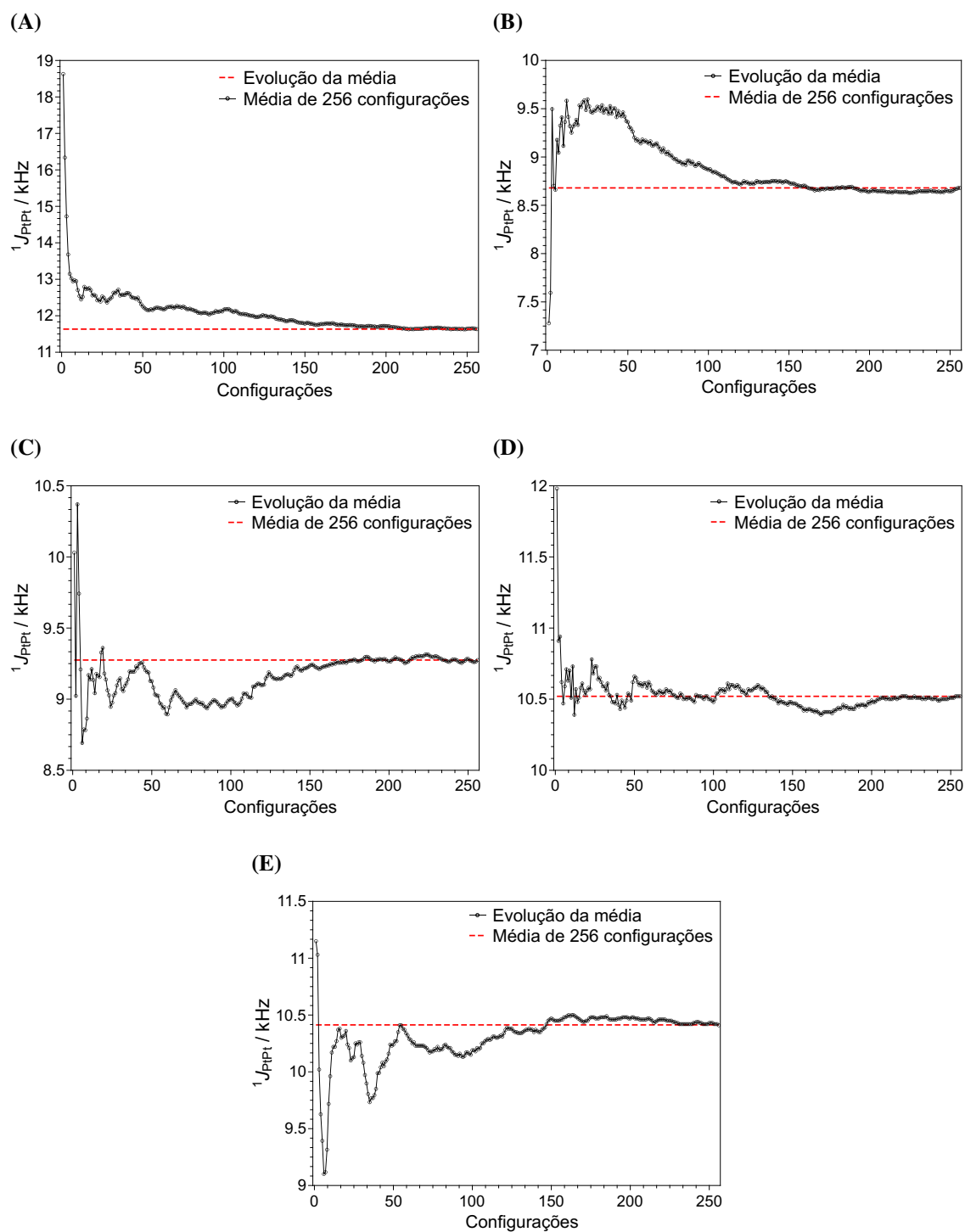
**Tabela C1** – Dependência das constantes de acoplamento spin-spin<sup>a</sup>  $^1J_{PtPt}$  em função do número de moléculas de solvente explícitas. Cada ponto envolve uma amostragem de 64 configurações das trajetórias CPMD. Os cálculos de  $^1J_{PtPt}$  foram realizados no nível teórico ZORA-SR/PBE0/jcpl + COSMO.

Complexo	* <sup>b</sup>	Quantidade de moléculas de solvente					
		0	5	10	15	20	25
1 <sup>HH</sup>	11856	11385	9205	9191	9236	9114	9005
1 <sup>HT</sup>	11940	10779	9169	9142	9132	9094	9086
2 <sup>HH</sup>	4416	6547	6807	6853	6927	6909	6862
2 <sup>HT</sup>	4638	6878	7157	7218	7238	7240	7211
3 <sup>HH</sup>	4645	6882	7210	7301	7321	7304	7268
3 <sup>HT</sup>	4783	7084	7350	7476	7542	7439	7458
4 <sup>HH</sup>	5888	8295	8317	8443	8520	8533	8362
4 <sup>HT</sup>	6083	8204	8034	8063	8093	8074	8047
5 <sup>HH</sup>	5539	7088	8160	8249	8301	8311	8271
5 <sup>HT</sup>	6308	8412	8330	8398	8424	8411	8399
6	12396	11829	9981	10026	10128	10110	10092
7	4585	7241	7597	7725	7783	7788	7724
8	4859	7671	7941	8084	8113	8063	8009
9	6233	9414	9378	9467	9564	9562	9503
10	6565	9593	9456	9500	9562	9583	9521
11	13330	11996	10342	10313	10268	10232	10220
12	4860	7505	7818	7890	7967	7957	7924
13	5017	7540	7849	7956	8054	7894	7902
14	6198	9135	8967	8981	8877	8848	8840
15	6547	9022	8699	8818	8932	8922	8879

<sup>a</sup>Todos os valores são dados em Hz. <sup>b</sup>Média de 64 configurações obtidas das trajetórias CPMD sem solvatação implícita/explicita. <sup>c</sup>Valores obtidos da referência [105](#)

## D. EVOLUÇÃO DA MÉDIA DE ${}^1J_{\text{PtPt}}$

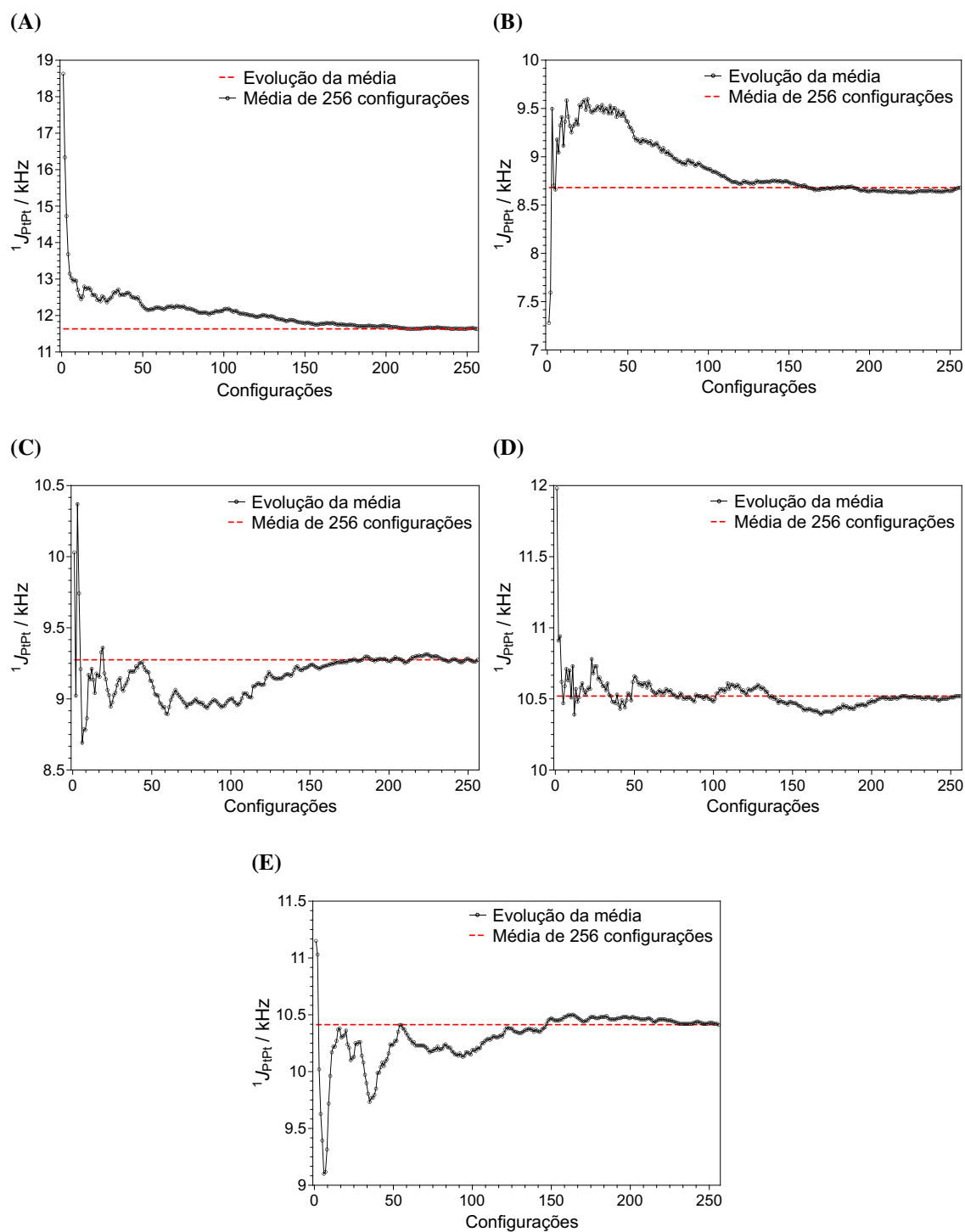
**Figura D1** – Evolução da média para  ${}^1J_{\text{PtPt}}$  dos complexos com ligante equatorial  $\alpha$ -pirrolidonato (**6 a 10**) diaqua (**A**), dibromo (**B**), dicloro (**C**), aquabromo (**D**) e aquacloro (**E**) utilizando 256 configurações da trajetória de produção.



Fonte: O autor



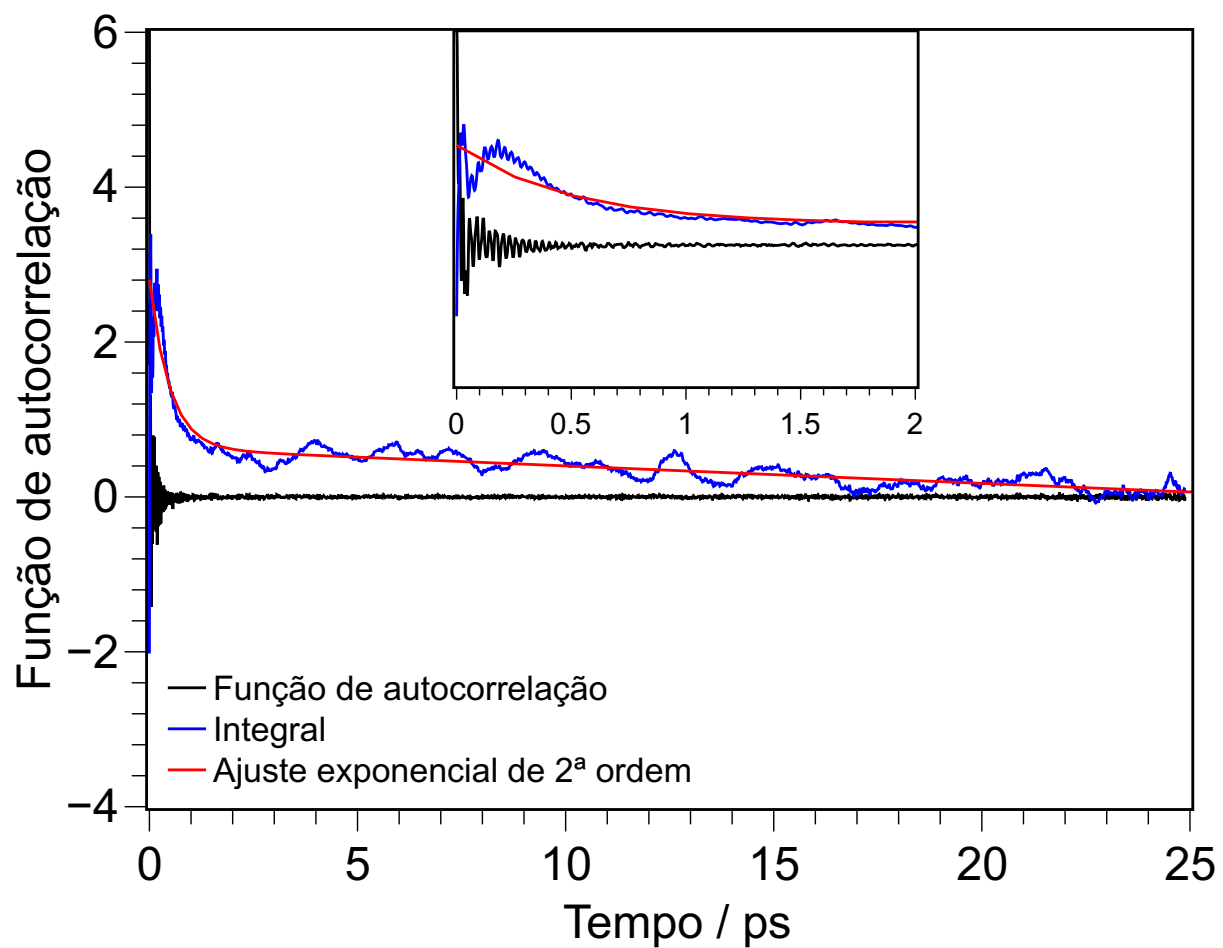
**Figura D2** – Evolução da média para  $^1J_{\text{PtPt}}$  dos complexos com ligante equatorial pivalamidato (**11** a **15**) diaqua (**A**), dibromo (**B**), dicloro (**C**), aquabromo (**D**) e aquacloro (**E**) utilizando 256 configurações da trajetória de produção.



Fonte: O autor

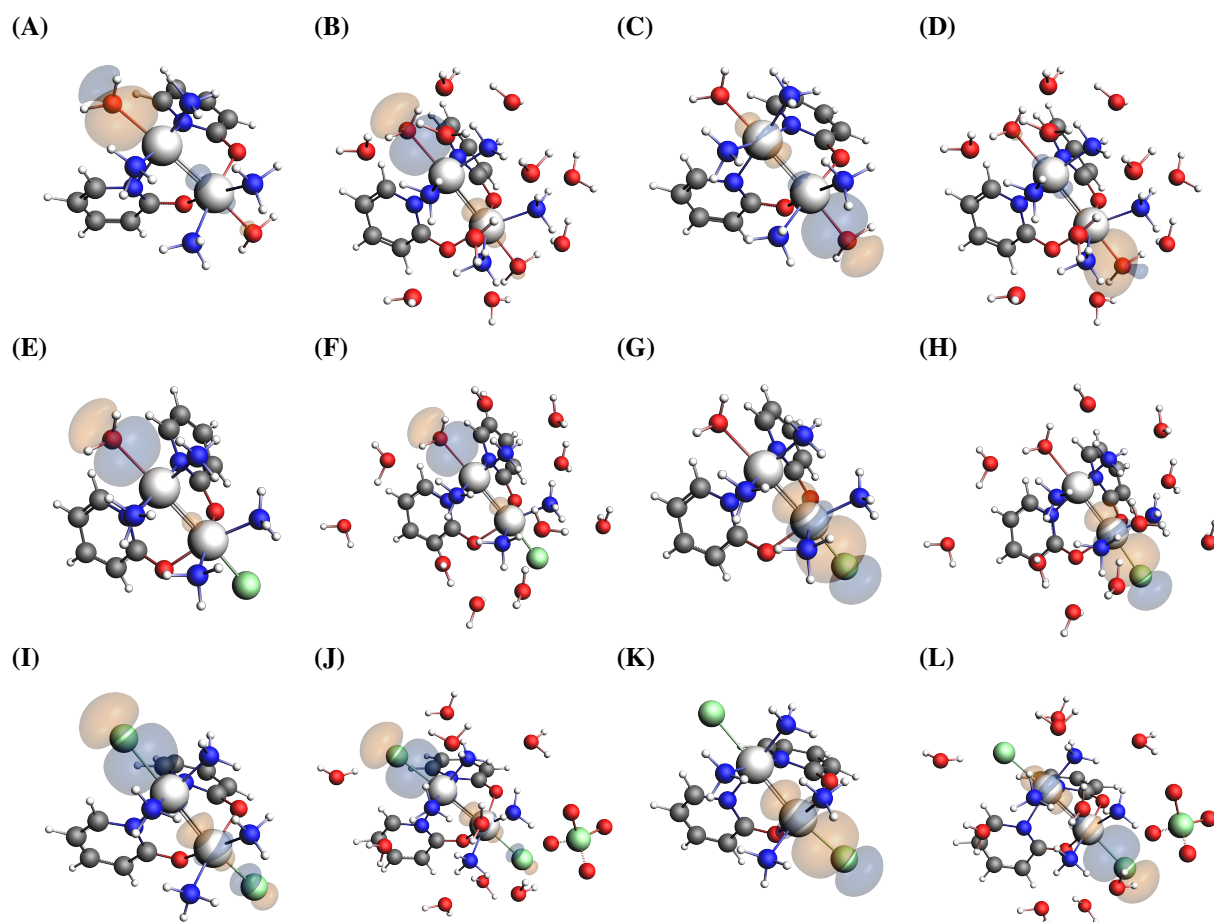
## E. FUNÇÃO DE AUTOCORRELAÇÃO DE VELOCIDADE

**Figura E1** – Função de autocorrelação de velocidade das partículas para as simulações dos complexos de platina(III) em água.



## F. DECOMPOSIÇÃO DA CONSTANTE DE ACOPLAMENTO $^1J_{\text{PtPt}}$ EM TERMOS DE NLMO

**Figura F1** – Configurações da trajetória de produção dos complexos  $1^{\text{HH}}$  a  $5^{\text{HH}}$  diaquo (A a D), aquacloro (E a H) e dicloro (I a L) mostrando os NLMO das ligações  $L_1\text{-Pt}[\text{N}_4]$  e  $L_2\text{-Pt}[\text{N}_2\text{O}_2]$  nos modelos CPMD<sup>iso</sup> e CPMD. Essas configurações foram escolhidas por representarem mais fielmente o valor médio obtido em cada modelo de solvatação avaliado. *Isosurface* = 0,03 a.u.



Fonte: Reproduzido da referência 183 com permissão de PCCP Owner Societies.

**Tabela F1** – Valores médios das contribuições dos NLMO para as constantes de acoplamento spin-spin<sup>a</sup>  $^1J_{PtPt}$  no regime solvatado,<sup>a</sup> dos complexos diaqua, aquahalo e dihalo com ligantes em ponte  $\alpha$ -pirrolidonato e  $\alpha$ -pivalamidato *Head-to-Head*.

NLMO	6	10	8	11	15	13
CR Pt	-2510	-2274	-1995	-2560	-2159	-1930
Pt-Pt	13137	13455	8644	13137	11883	10072
LP Pt	2338	2143	1859	2405	2051	1864
LP N	710	-141	298	682	23	299
LP O	-1231	-262	305	-1270	-306	288
LP Cl	-	-259	-1910	-	-681	-2025
Pt-N	1041	-119	924	1099	324	814
Pt-O	-2	-	6	-	4	10
Pt-Cl	-	99	2050	-	206	360
Outros	95	421	503	312	520	826
Total	13578	13063	10684	13805	11865	10578

<sup>a</sup>Os valores (em Hz) correspondem à médias de 64 configurações da CPMD solvatadas com as 10 moléculas explícitas de solvente mais próximas ao soluto e solvatação implícita para modelar o efeito *bulk*. Os valores correspondem a soma das componentes L + NL de cada NLMO.

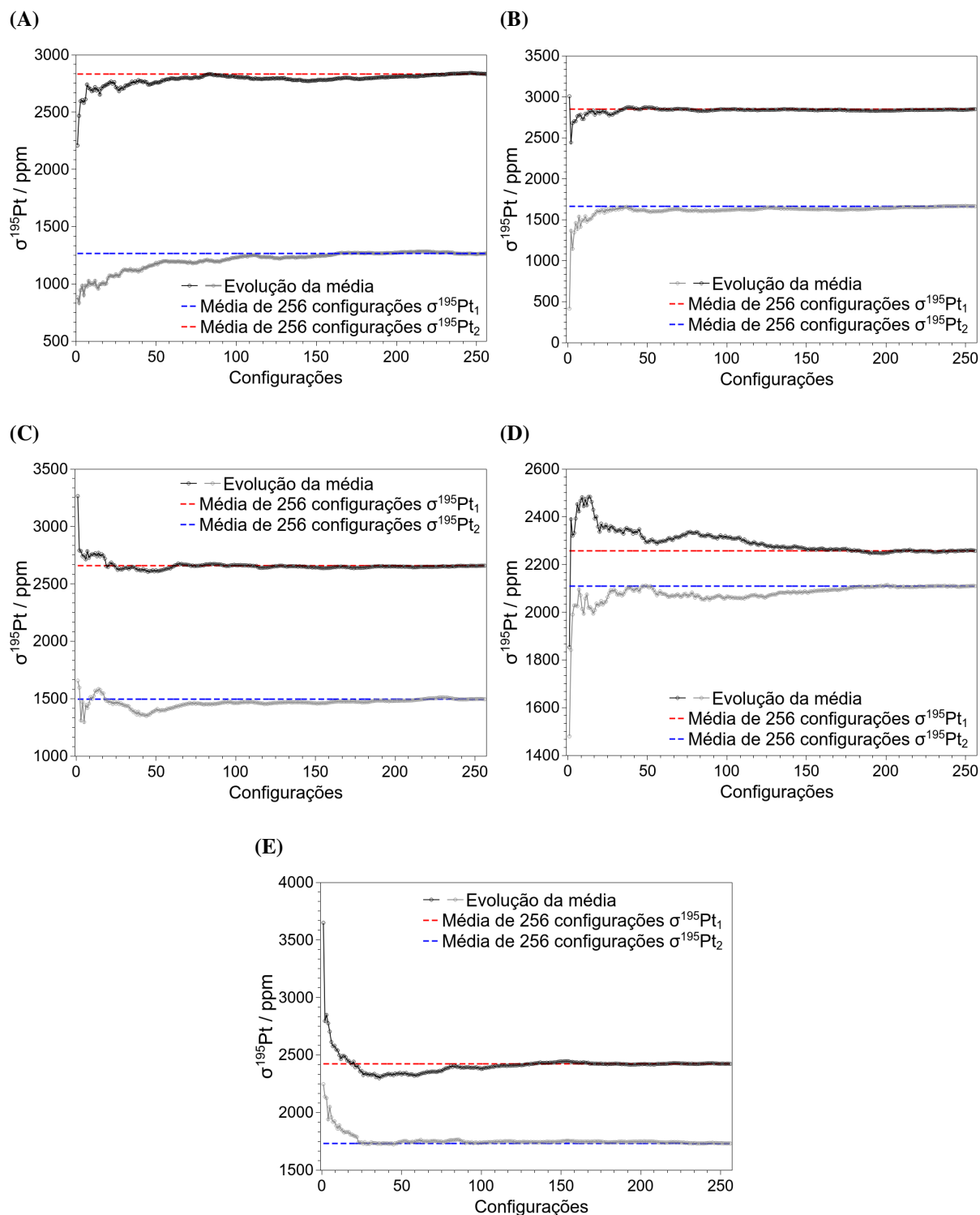
**Tabela F2** – Caracterização de três orbitais ligantes delocalizados para o fragmento L–Pt[N<sub>4</sub>]-Pt[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]-L dos complexos diaqua, aquacloro e dicloro HH em termos da contribuição dos orbitais híbridos atômicos e dos caracteres *s/p/d*.<sup>a</sup>

Ligante em ponte	L–Pt[N <sub>4</sub> ]-Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]-L	NLMO	Orbital atômico híbrido		
$\alpha$ -pirrolidonato	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O	O <sub>axial</sub> -Pt[N <sub>4</sub> ]	89 O <sub>axial</sub> s(29) p(71) 4 Pt[N <sub>4</sub> ] s(22) p(2) d(76) 4 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(18) p(3) d(78)		
		Pt–Pt	50 Pt[N <sub>4</sub> ] s(13) p(1) d(86) 47 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(15) p(1) d(84)		
		Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]-O <sub>axial</sub>	88 O <sub>axial</sub> s(31) p(68) 6 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(18) p(1) d(80) 5 Pt[N <sub>4</sub> ] s(14) p(2) d(84)		
		Cl/H <sub>2</sub> O	O <sub>axial</sub> -Pt[N <sub>4</sub> ]	90 O <sub>axial</sub> s(23) p(76) 4 Pt[N <sub>4</sub> ] s(35) p(5) d(59) f(1) 3 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(18) p(6) d(76)	
			Pt–Pt	51 Pt[N <sub>4</sub> ] s(26) p(1) d(72) 24 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(16) p(3) d(81)	
			Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]-Cl	64 Cl s(6) p(93) 35 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(18) d(82)	
	Cl/Cl	Cl–Pt[N <sub>4</sub> ]	83 Cl–Pt[N <sub>4</sub> ] s(6) p(93) 7 Pt[N <sub>4</sub> ] s(20) p(7) d(72) 6 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(14) p(8) d(78) 3 Cl–Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(7) p(93)		
		Pt–Pt	51 Pt[N <sub>4</sub> ] s(14) p(1) d(85) 46 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(14) p(1) d(85)		
		Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]-Cl	78 Cl s(6) p(94) 12 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(21) p(2) d(76) 10 Pt[N <sub>4</sub> ] s(14) p(3) d(82)		
		pivalamidato	H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O	O <sub>axial</sub> -Pt[N <sub>4</sub> ]	93 O <sub>axial</sub> s(35) p(65) 3 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(20) p(4) d(76) 3 Pt[N <sub>4</sub> ] s(29) p(4) d(66) f(1)
				Pt–Pt	55 Pt[N <sub>4</sub> ] s(13) p(1) d(86) 42 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(16) p(1) d(83)
				Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]-O <sub>axial</sub>	85 O <sub>axial</sub> s(23) p(77) 8 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(16) p(1) d(83) 6 Pt[N <sub>4</sub> ] s(14) p(2) d(84)
Cl/H <sub>2</sub> O	O <sub>axial</sub> -Pt[N <sub>4</sub> ]		92 O <sub>axial</sub> s(36) p(64) 3 Pt[N <sub>4</sub> ] s(24) p(4) d(71) 3 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(20) p(6) d(74)		
	Pt–Pt		50 Pt[N <sub>4</sub> ] s(15) p(0.89) d(84) 47 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(17) p(0.86) d(83)		
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]-Cl		77 Cl s(7) p(92) 12 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(18) p(3) d(79) 10 Pt[N <sub>4</sub> ] s(16) p(4) d(80)		
Cl/Cl	Cl–Pt[N <sub>4</sub> ]	82 Cl–Pt[N <sub>4</sub> ] s(7) p(93) 8 Pt[N <sub>4</sub> ] s(20) p(7) d(72) 7 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(14) p(7) d(79) 3 Cl–Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(8) p(93)			
	Pt–Pt	50 Pt[N <sub>4</sub> ] s(15) p(1) d(84) 47 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(14) p(1) d(85)			
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]-Cl	78 Cl s(7) p(92) 12 Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] s(19) p(3) d(78) 10 Pt[N <sub>4</sub> ] s(16) p(3) d(81)			

<sup>a</sup>Os valores (em %) correspondem à médias de 64 configurações da CPMD solvatadas com as 10 moléculas explícitas de solvente mais próximas ao soluto e solvatação implícita para modelar o efeito *bulk*.

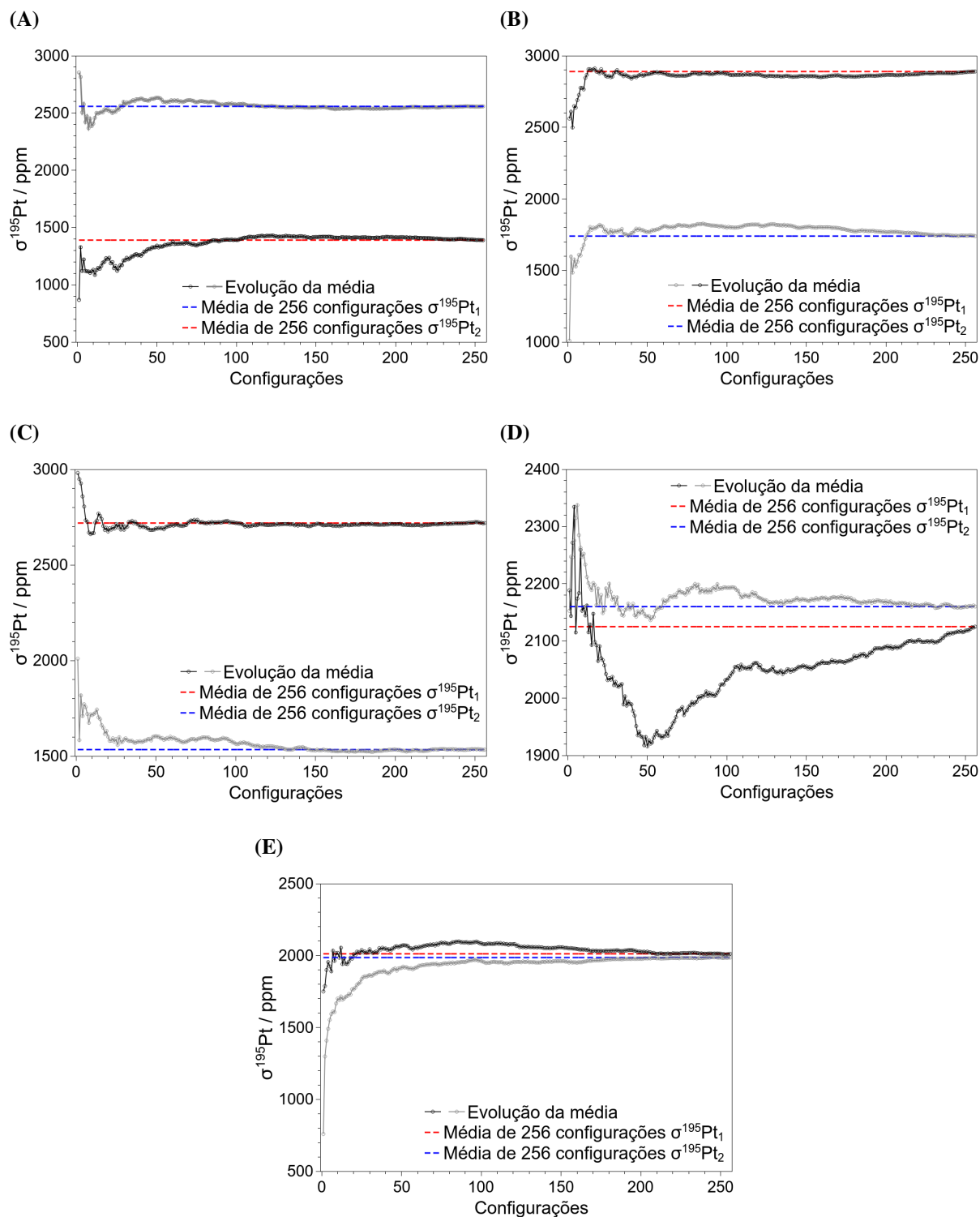
## G. EVOLUÇÃO DA MÉDIA DE $\sigma^{195}\text{Pt}$

**Figura G1** – Evolução da média para o  $\sigma^{195}\text{Pt}$  dos complexos com ligante equatorial  $\alpha$ -piridonato ( $1^{\text{HH}}$  a  $5^{\text{HH}}$ ) diaqua (A), dibromo (B), dicloro (C), aquabromo (D) e aquacloro (E) utilizando 256 configurações da trajetória de produção.



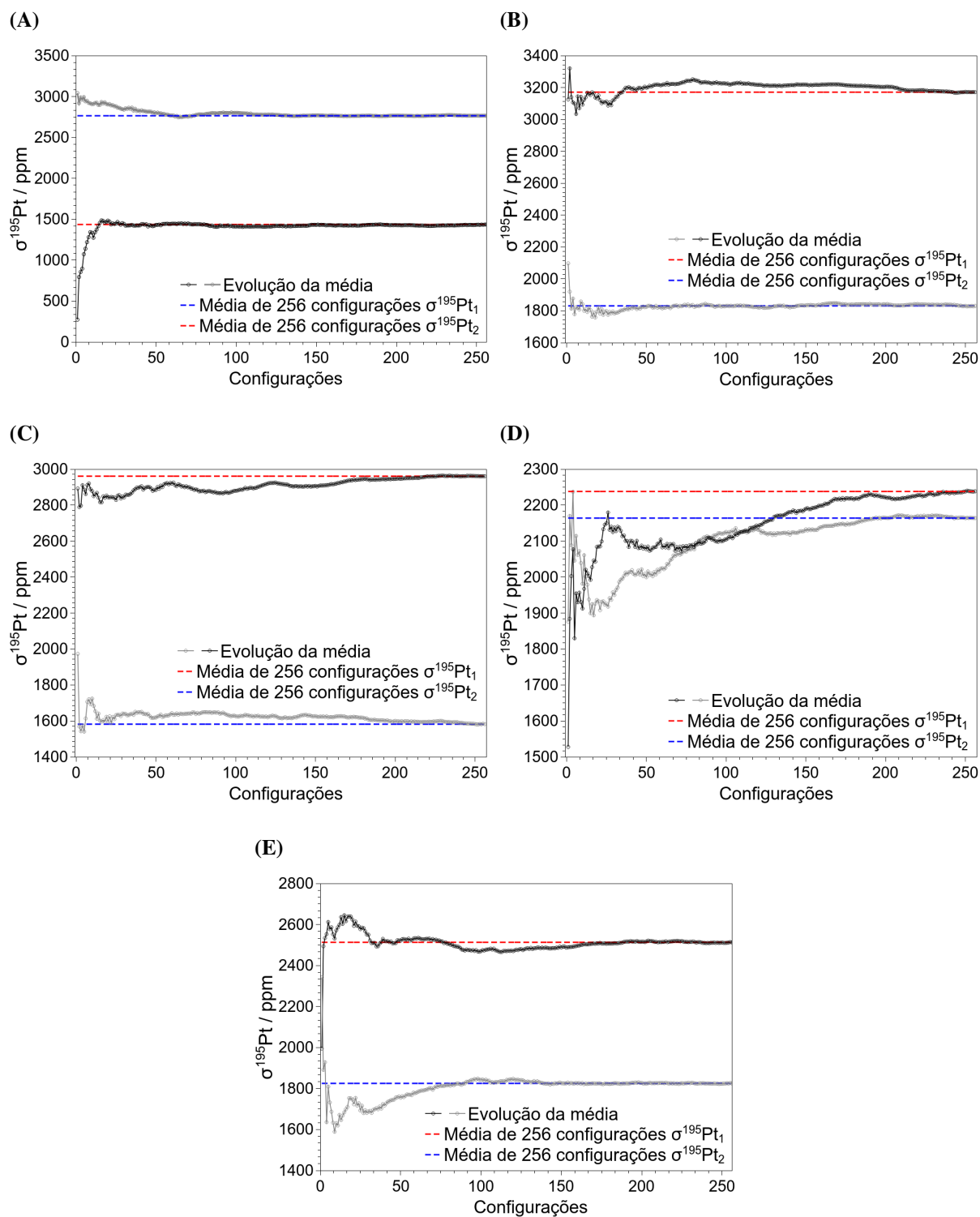
Fonte: O autor

**Figura G2** – Evolução da média para o  $\sigma^{195}\text{Pt}$  dos complexos com ligante equatorial  $\alpha$ -pirrolidonato (6 a 10) diaqua (A), dibromo (B), dicloro (C), aquabromo (D) e aquacloro (E) utilizando 256 configurações da trajetória de produção.



Fonte: O autor

**Figura G3** – Evolução da média para o  $\sigma^{195}\text{Pt}$  dos complexos com ligante equatorial pivalamidato (**11** a **15**) diaqua (**A**), dibromo (**B**), dicloro (**C**), aquabromo (**D**) e aquacloro (**E**) utilizando 256 configurações da trajetória de produção.



Fonte: O autor



## H. TENSOR BLINDAGEM E DESLOCAMENTO QUÍMICO DE $^{195}\text{Pt}$

**Tabela H1** – Tensor blindagem isotrópico<sup>a</sup> ( $\sigma_A$ ) de  $^{195}\text{Pt}$  dos complexos *Head-to-Head* (HH) e *Head-to-Tail* (HT) calculados em fase isolada e com diferentes condições de solvatação no nível de teoria ZORA-SO/PBE0/jcpl.

Complexo	Átomo	<sup>b</sup> Estático <sup>iso</sup>	<sup>c</sup> Estático <sup>COSMO</sup>	CPMD <sup>d</sup>
1 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	2167	2313	2832
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	1476	815	1265
2 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	2214	3236	2849
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	3033	2292	1663
3 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	1977	3199	2658
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2992	2116	1495
4 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	2645	2763	2257
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2387	2654	2109
5 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	1849	2945	2423
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2724	2328	1731
1 <sup>HT</sup>	Pt	3078	2543	2068
2 <sup>HT</sup>	Pt	2683	2752	2259
3 <sup>HT</sup>	Pt	2501	2657	2117
4 <sup>HT</sup>	Pt[H <sub>2</sub> O]	2195	2166	1746
	Pt[Br]	2902	3158	2663
5 <sup>HT</sup>	Pt[H <sub>2</sub> O]	2259	2290	1768
	Pt[Cl]	2418	2921	2466
6	Pt[N <sub>4</sub> ]	2425	3119	2558
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	1438	1899	1389
7	Pt[N <sub>4</sub> ]	3482	3490	2890
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2382	2414	1740
8	Pt[N <sub>4</sub> ]	3315	3455	2719
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2179	2334	1534
9	Pt[N <sub>4</sub> ]	2905	2974	2125
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2468	2662	2160
10	Pt[N <sub>4</sub> ]	2944	2987	2012
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2147	2418	1986
11	Pt[N <sub>4</sub> ]	2425	3119	2765
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	1438	1899	1436
12	Pt[N <sub>4</sub> ]	3482	3490	3171
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2382	2414	1831
13	Pt[N <sub>4</sub> ]	3315	3455	2961
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2179	2334	1582
14	Pt[N <sub>4</sub> ]	2905	2974	2238
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2468	2662	2164
15	Pt[N <sub>4</sub> ]	2944	2987	2513
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2147	2418	1825

<sup>a</sup>Em ppm. Tensor blindagem isotrópico do complexo **1<sup>HH</sup>** utilizado como referência secundária ( $\sigma_{\text{ref}}$ ) nos diferentes modelos: Isolado: Pt[N<sub>4</sub>] = 2167 ppm; Pt[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1476 ppm; COSMO: Pt[N<sub>4</sub>] = 2313 ppm; Pt[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 815 ppm; CPMD: Pt[N<sub>4</sub>] = 2832 ppm; Pt[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1265 ppm. Deslocamentos químicos experimentais do **1<sup>HH</sup>** relativos à H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> utilizados como referência ( $\sigma_{\text{ref}}$ ): Pt[N<sub>4</sub>] = -844 ppm; Pt[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 393 ppm. Para os complexos **1<sup>HT</sup>**, **2<sup>HT</sup>** e **3<sup>HT</sup>** a média dos valores de referência  $\sigma_{\text{ref}}$  e  $\delta_{\text{ref}}^{\text{exptl}}$  foi utilizada para calcular os deslocamentos químicos dos complexos. <sup>b</sup>Utilizando geometrias otimizadas com correção relativística sem solvatação. <sup>c</sup>Utilizando geometrias otimizadas com correção relativística + COSMO. <sup>d</sup>Média de 256 configurações obtidas das trajetórias CPMD com 10 moléculas explícitas de solvente + COSMO.

**Tabela H2** – Deslocamentos químicos<sup>a</sup>,  $\delta^{195}\text{Pt}$ , para os complexos **1** a **15** *Head-to-Head* (HH) e *Head-to-Tail* (HT) calculados em fase isolada e com diferentes condições de solvatação no nível de teoria ZORA-SO/PBE0/jcpl. Os valores entre colchetes são os desvios absolutos dos valores teóricos de  $\delta^{195}\text{Pt}$  em relação aos valores experimentais.

Complexo	Átomo	<sup>b</sup> Estático <sup>iso</sup>	<sup>c</sup> Estático <sup>COSMO</sup>	CPMD <sup>d</sup>	Exptl <sup>e</sup>
1 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	-844	-844	-844	-844
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	393	393	393	393
1 <sup>HT</sup>	Pt	-1482 [1217]	-1205 [940]	-246 [19]	-265
2 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	-891 [ 97]	-1767 [779]	-861 [127]	-988
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-1164 [1132]	-1085 [1053]	-5 [27]	-32
2 <sup>HT</sup>	Pt	-1087 [558]	-1414 [885]	-436 [94]	-529
3 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	-654 [294]	-1730 [782]	-670 [278]	-948
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-1123 [1252]	-909 [1038]	163 [34]	129
3 <sup>HT</sup>	Pt	-905 [472]	-1319 [886]	-294 [139]	-433
4 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	-1322 [69]	-1294 [97]	-269 [1122]	-1391
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-518 [1161]	-1446 [2089]	-451 [1094]	643
4 <sup>HT</sup>	Pt[H <sub>2</sub> O]	-872 [28]	-697 [203]	242 [1142]	-900
	Pt[Br]	-1033 [1053]	-1951 [1971]	-1005 [1025]	20
5 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	-527 [667]	-1476 [282]	-435 [759]	-1194
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-855 [1373]	-1121 [1639]	-73 [591]	518
5 <sup>HT</sup>	Pt[H <sub>2</sub> O]	-936 [284]	-821 [169]	220 [872]	-652
	Pt[Cl]	-549 [447]	-1713 [1611]	-808 [706]	-102
6	Pt[N <sub>4</sub> ]	-1102 [213]	-1650 [761]	-570 [319]	-889
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	431 [165]	-691 [957]	269 [3]	266
7	Pt[N <sub>4</sub> ]	-2159 [964]	-2021 [826]	-902 [293]	-1195
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-513 [373]	-1206 [1066]	-82 [58]	-140
8	Pt[N <sub>4</sub> ]	-1992 [911]	-1986 [905]	-731 [350]	-1081
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-310 [313]	-1126 [1129]	124 [121]	3
9	Pt[N <sub>4</sub> ]	-1582 [37]	-1505 [40]	-137 [1408]	-1545
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-599 [1038]	-1454 [1893]	-502 [941]	439
10	Pt[N <sub>4</sub> ]	-1621 [333]	-1518 [230]	-24 [1264]	-1288
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-278 [606]	-1210 [1538]	-328 [656]	328
11	Pt[N <sub>4</sub> ]	-1197 [208]	-1835 [846]	-777 [212]	-989
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	417 [195]	-1018 [1240]	222 [0]	222
12	Pt[N <sub>4</sub> ]	-2273 [876]	-2263 [866]	-1183 [214]	-1397
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-500 [392]	-1284 [1176]	-173 [65]	-108
13	Pt[N <sub>4</sub> ]	-2037 [847]	-2050 [860]	-973 [217]	-1190
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-243 [251]	-1126 [1134]	76 [68]	8
14	Pt[N <sub>4</sub> ]	-1558 [114]	-1455 [217]	-250 [1422]	-1672
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-659 [1053]	-1588 [1982]	-506 [900]	394
15	Pt[N <sub>4</sub> ]	-1557 [174]	-1565 [182]	-525 [858]	-1383
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-41 [325]	-1277 [1561]	-167 [451]	284
DMA <sup>f</sup>		551	967	521	

\*Os erros de cada valor médio calculado com o modelo CPMD encontram-se na Tabela 14 do Apêndice I. <sup>a</sup>Em ppm. <sup>b</sup>Utilizando geometrias otimizadas com correção relativística sem solvatação. <sup>c</sup>Utilizando geometrias otimizadas com correção relativística + COSMO. <sup>d</sup>Média de 256 configurações obtidas das trajetórias CPMD com 10 moléculas explícitas de solvente + COSMO. <sup>e</sup>Referência ( 194). <sup>f</sup>Desvio Médio Absoluto.

**Tabela H3** – Deslocamentos químicos<sup>a</sup>,  $\delta^{195}\text{Pt}$ , para os complexos **1<sup>HH</sup>** a **5<sup>HH</sup>** calculados em fase isolada e com diferentes condições de solvatação no nível de teoria ZORA-SO/PBE/jcpl. Os valores entre colchetes são os desvios absolutos dos valores teóricos de  $\delta^{195}\text{Pt}$  em relação aos valores experimentais.

Complexo	Átomo	<sup>b</sup> Estático <sup>iso</sup>	<sup>c</sup> Estático <sup>COSMO</sup>	CPMD <sup>d</sup>	Exptl <sup>e</sup>
1 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	-844	-844	-844	-844
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	393	393	393	393
2 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	-1338 [350]	-1759 [771]	-929 [59]	-988
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-1332 [1300]	-1008 [976]	32 [64]	-32
3 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	-1120 [172]	-1716 [768]	-795 [153]	-948
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-1296 [1425]	-834 [963]	67 [62]	129
4 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	-1346 [45]	-1193 [198]	-311 [1080]	-1391
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-1197 [1840]	-1475 [2118]	-465 [1108]	643
5 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	-1229 [35]	-1426 [232]	-567 [627]	-1194
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-820 [1338]	-1132 [1650]	-129 [647]	518
DMA <sup>f</sup>		813	959	475	

\*Os erros de cada valor médio calculado com o modelo CPMD encontram-se na Tabela 15 do Apêndice I. <sup>a</sup>Em ppm. <sup>b</sup>Utilizando geometrias otimizadas com correção relativística sem solvatação. <sup>c</sup>Utilizando geometrias otimizadas com correção relativística + COSMO. <sup>d</sup>Média de 256 configurações obtidas das trajetórias CPMD com 10 moléculas explícitas de solvente + COSMO. <sup>e</sup>Referência ( 105). <sup>f</sup>Desvio Médio Absoluto.

## I. ERROS DOS VALORES MÉDIOS DE $^1J_{\text{PtPt}}$ E $\delta^{195}\text{Pt}$

**Tabela I1** – Erro dos valores médios das constantes de acoplamento spin-spin<sup>a</sup>  $^1J_{\text{PtPt}}$  dos complexos com ligantes em ponte  $\alpha$ -piridonato *Head-to-Head* (HH) e *Head-to-Tail* (HT) (1-5),  $\alpha$ -pirrolidonato HH (6-10) e pivalamidato HH (11-15) calculadas com os modelos computacionais CPMD<sup>iso</sup> e CPMD e com o nível de teoria ZORA-SO/PBE0/jcpl.

Complexo	<sup>b</sup> CPMD <sup>iso</sup>	CPMD <sup>c</sup>
1 <sup>HH</sup>	341	133 (310)
1 <sup>HT</sup>	261	122 (239)
2 <sup>HH</sup>	94	95 (177)
2 <sup>HT</sup>	132	106 (247)
3 <sup>HH</sup>	94	101 (173)
3 <sup>HT</sup>	138	115 (254)
4 <sup>HH</sup>	84	104 (212)
4 <sup>HT</sup>	97	138 (212)
5 <sup>HH</sup>	295	97 (171)
5 <sup>HT</sup>	128	118 (225)
6	487	158 (301)
7	98	96 (194)
8	114	111 (226)
9	116	108 (217)
10	139	146 (243)
11	332	136 (288)
12	95	102 (187)
13	104	94 (178)
14	253	126 (258)
15	128	121 (238)

<sup>a</sup>Em Hz. <sup>b</sup>Média de 64 configurações obtidas das trajetórias CPMD sem solvatação implícita/explicita. <sup>c</sup>Média de 256 configurações obtidas da CPMD com 10 moléculas explícitas de solvente + COSMO. Os valores entre parênteses são as médias de 64 configurações.

**Tabela I2** – Erro dos valores médios das constantes de acoplamento spin-spin<sup>a</sup>  $^1J_{\text{PtPt}}$  dos complexos com ligantes em ponte  $\alpha$ -piridonato *Head-to-Head* (HH) calculadas com os modelos computacionais CPMD<sup>iso</sup> e CPMD e com o nível de teoria ZORA-SO/PBE/jcpl.

Complexo	<sup>b</sup> CPMD <sup>iso</sup>	CPMD <sup>c</sup>
1 <sup>HH</sup>	312	78 (140)
2 <sup>HH</sup>	90	69 (133)
3 <sup>HH</sup>	88	72 (138)
4 <sup>HH</sup>	90	85 (169)
5 <sup>HH</sup>	142	78 (140)

<sup>a</sup>Em Hz. <sup>b</sup>Erro da média de 64 configurações obtidas das trajetórias CPMD sem solvatação implícita/explicita. <sup>c</sup>Erro da média de 256 configurações obtidas da CPMD com 10 moléculas explícitas de solvente + COSMO. Os valores entre parênteses são as médias de 64 configurações.

**Tabela I3** – Erro dos valores médios das constantes de acoplamento spin-spin<sup>a</sup>  $^1J_{PtPt}$  dos complexos diaqua **1<sup>HH</sup>**, **6** e **11** calculadas com o nível de teoria 4c-DKS/PBE0/Dyall-VTZ.

Complexo	4c-DKS			
	<sup>b</sup> A	<sup>c</sup> A✓	<sup>d</sup> B	<sup>e</sup> B✓
1 <sup>HH</sup>	393	717	258	486
6	574	939	336	561
11	380	738	320	538

<sup>a</sup>Em Hz. <sup>b</sup>Erro da média de 64 configurações obtidas das trajetórias CPMD sem solvatação implícita/explicita.

<sup>c</sup>Erro da média do modelo A corrigido com a  $J^{solv,exp}$  e  $J^{bulk}$ . <sup>d</sup>Erro da média de 64 configurações obtidas das trajetórias CPMD com 10 moléculas de solvente. <sup>e</sup>Erro da média do modelo B corrigido com a  $J^{bulk}$ .

**Tabela I4** – Erro dos valores médios de deslocamentos químicos<sup>a</sup>,  $\delta^{195}\text{Pt}$ , para os complexos **1** a **15** *Head-to-Head* (HH) e *Head-to-Tail* (HT) calculados com o modelo computacional CPMD e com o nível de teoria ZORA-SO/PBE0/jcpl.

Complexo	Átomo	CPMD <sup>b</sup>
1 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	—
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	—
1 <sup>HT</sup>	Pt	32
2 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	34
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	40
2 <sup>HT</sup>	Pt	35
3 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	34
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	37
3 <sup>HT</sup>	Pt	36
4 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	35
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	35
4 <sup>HT</sup>	Pt[H <sub>2</sub> O]	34
	Pt[Br]	38
5 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	35
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	36
5 <sup>HT</sup>	Pt[H <sub>2</sub> O]	35
	Pt[Cl]	34
6	Pt[N <sub>4</sub> ]	35
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	39
7	Pt[N <sub>4</sub> ]	31
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	37
8	Pt[N <sub>4</sub> ]	32
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	34
9	Pt[N <sub>4</sub> ]	37
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	35
10	Pt[N <sub>4</sub> ]	38
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	35
11	Pt[N <sub>4</sub> ]	32
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	36
12	Pt[N <sub>4</sub> ]	32
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	35
13	Pt[N <sub>4</sub> ]	32
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	35
14	Pt[N <sub>4</sub> ]	36
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	36
15	Pt[N <sub>4</sub> ]	32
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	35

<sup>a</sup>Em ppm. O complexo **1<sup>HH</sup>** foi utilizado como referência secundária. <sup>b</sup>Média de 256 configurações obtidas das trajetórias CPMD com 10 moléculas explícitas de solvente + COSMO.

**Tabela I5** – Erro dos valores médios de deslocamentos químicos<sup>a</sup>,  $\delta^{195}\text{Pt}$ , para os complexos **1** a **5** *Head-to-Head* (HH) calculados com o modelo computacional CPMD e com o nível de teoria ZORA-SO/PBE/jcpl.

Complexo	Átomo	CPMD <sup>b</sup>
1 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	—
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	—
2 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	28
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	33
3 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	28
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	30
4 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	30
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	29
5 <sup>HH</sup>	Pt[N <sub>4</sub> ]	30
	Pt[N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	30

<sup>a</sup>Em ppm. O complexo **1**<sup>HH</sup> foi utilizado como referência secundária. <sup>b</sup>Média de 256 configurações obtidas das trajetórias CPMD com 10 moléculas explícitas de solvente + COSMO.

---

# CURRICULUM VITAE

## Patrick Rodrigues Batista, Ph.D.

### Personal Information

Date of birth: 6 May 1990

Nationality: Brazilian

ORCID:  ResearchGate:  GoogleScholar:  Lattes: 

 patrick@iq.usp.br

Last updated: 9 de março de 2022

### Academic Background

- **Ph.D. 2017 - 2022**

Theoretical Chemistry, University of São Paulo, Brazil

Title of the thesis: “Effect of solvent on shielding tensor and coupling constant calculations of platinum (III) dinuclear complexes via ab initio molecular dynamics”, Supervisor: Prof. Lucas Colucci Ducati

CAPES Scholarship, 08/2017 - 05/2018, grant #1734227

FAPESP Scholarship, 06/2018 - 09/2021, grant #2018/07308-4

- **M.Sc. 2015 - 2017**

Physical Organic Chemistry, Federal University of Technology - Paraná, Brazil

Title of the dissertation: “Effect of intramolecular hydrogen bonding on the conformational stability of acyclic amino alcohols 1,3-disubstituted by DFT calculations, NMR and IR”, Supervisor: Prof. Paulo Roberto de Oliveira

CAPES/Fundação Araucária Scholarship, 03/2015 - 02/2017, grant #1491699

- **B.Sc 2010 - 2014**

Chemistry, Federal University of Technology - Paraná, Brazil

Undergraduate research: “Substituent effect in the conformational equilibrium of *cis*-3-aminocyclohexanol and derivatives using topological analysis, statistical thermodynamics and NBO”, Supervisor: Prof. Paulo Roberto de Oliveira

### Professional Preparation

- Project participation activities 2018 - 2020

University of São Paulo, Brazil

Research project: “Solvent Effect on the NMR Spectroscopic Parameters by Molecular Dynamics ab initio”

- Undergraduate teaching assistant 02/2018 - 06/2018

Institute of Chemistry, University of São Paulo, Brazil

Course: QFL-1435 - Fundamentals of Spectroscopy and Spectroscopic Methods

- Graduate research 2017 - current

Ducati's CORSE group, Institute of Chemistry, University of São Paulo, Brazil



- Undergraduate teaching assistant 02/2016 - 06/2016  
Department of Chemistry, Federal University of Technology - Paraná, Brazil  
Course: QB74E - Organic Chemistry Experiments
- Graduate research 2015 - 2017  
Conformational Analysis and Renewable Resources Laboratory, Federal University of Technology - Paraná, Brazil
- High school teacher 04/2014 - 12/2014  
João Turin State School, Curitiba, PR, Brazil.
- Undergraduate research 2013 - 2014  
Federal University of Technology - Paraná, Brazil  
Fundação Araucária Scholarship, 08/2013 - 07/2014
- Undergraduate research 2012 - 2013  
Federal University of Technology - Paraná, Brazil  
Fundação Araucária Scholarship, 08/12 - 07/2013
- Undergraduate research 2011 - 2012  
Federal University of Technology - Paraná, Brazil  
CNPq Scholarship, 03/2012 - 08/2012
- Project participation activities 2011 - 2017  
Federal University of Technology - Paraná, Brazil  
Research project: “Effect of Solvent, Concentration and Inter- and Intramolecular Hydrogen Bonding on the Conformational Equilibrium of Organic Compounds by NMR, IV and Theoretical Calculations”
- Project participation activities 2011 - 2012  
Federal University of Technology - Paraná, Brazil  
Research project: “Recovery of fatty acids present in the glycerin phase generated in the biodiesel production of semi-refined sunflower oil”


## Research Publications

### *Journal Articles and Book Chapters*

1. Batista, P.R.; Ducati, L.C.; Autschbach, J. Combining *ab initio* molecular dynamics with relativistic DFT calculations to investigate the  $\alpha$ -pyrrolidionate- and pivalamidate-bridged Pt<sup>III</sup> complexes NMR parameters in aqueous solution. *Manuscript in preparation*.
2. Batista, P.R.; Penna, T.C.; Ducati, L.C.; Correra, T.C. p-Aminobenzoic Acid Protonation Dynamics in an Evaporating Droplet by Ab Initio Molecular Dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23, 19659.  
[DOI:10.1039/D1CP01495A](https://doi.org/10.1039/D1CP01495A)
3. Batista, P.R.; Ducati, L.C.; Autschbach, J. Solvent effect on the <sup>195</sup>Pt NMR properties in pyridonate-bridged Pt<sup>III</sup> dinuclear complex derivatives investigated by molecular dynamics and localized orbital analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23, 12864.  
[DOI:10.1039/D0CP05849A](https://doi.org/10.1039/D0CP05849A)

4. Konzen, R.A.; Batista, P.R.; Ducati, L.C.; Souza, T.E.A.; Cavalcante, L.C.; Santos, C.E.; Bassetti, F.J.; Rodrigues, P. C.; Coral, L.A. New insights into bisphenol A removal from water applying experimental and theoretical studies. *Desalin. Water Treat.*, **2021**, 227, 250-262.  
DOI: 10.5004/dwt.2021.27302
5. Cuesta, P.V.C; Batista, P.R.; Rodrigues, R.O.S; Converti, A.; Al Arni, S.; Solisio, C.; Ducati, L.C.; Alves, M.S.P. Flow Synthesis of 2-[Methyl(pyridin-2-yl)amino]ethanol: An Experimental and Computational Study. *Chem. Eng. Technol.*, **2021**, 44, 283.  
DOI:10.1002/ceat.202000423
6. Valença, J.; Olivato, P.R.; Rodrigues, D.N.S.; Batista, P.R.; Ducati, L.C.; Colle, M.D. Conformational analysis and electronic interactions of some 2-[2-(4-substituted-phenylsulfanyl)-acetyl]-5-substituted furans and 2-[2-(phenylselanyl)-acetyl]-5-methylfuran. *J. Mol. Struct*, **2021**, 1225, 129088.  
DOI:10.1016/j.molstruc.2020.129088
7. Rodrigues, A.F.O.; Batista, P.R.; Ducati, L.C.; Correra, T.C. Analyzing the N-H<sup>+</sup>...  $\pi$  interactions of protonated tryptophan and phenylalkylamines using QTAIM, NCI, and NBO. *Theor. Chem. Acc.*, **2020**, 139, 1–9.  
DOI:10.1007/s00214-020-02643-7
8. Batista, P.R.; Karas, L.J.; Viesser, R.V.; Oliveira, C.C.; Gonçalves, M.B.; Tormena, C.F.; Rittner, R.; Ducati, L.C.; Oliveira, P.R. Dealing with Hydrogen Bonding on the Conformational Preference of 1,3-Aminopropanols: Experimental and Molecular Dynamics Approaches. *J. Phys. Chem. A.*, **2019**, 123, 8583–8594.  
DOI: 10.1021/acs.jpca.9b05619
9. Karas, L.J.; Batista, P.R.; Viesser, R.V.; Tormena, C.F.; Rittner, R.; Oliveira, P.R. Trends of intramolecular hydrogen bonding in substituted alcohols: A deeper investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 16904–16913.  
DOI: 10.1039/C7CP03572A
10. Rios, E.A.M.; Souza, F.J.C.; Batista, P.R.; Oliveira, P.R.; Viesser, R.V. Methodology for purification of glycerin generated as a coproduct in the production of biodiesel. *Interdisciplinary Studies in Exact and Earth Sciences and Engineering 2*, Athena Publisher, **2019**, 2, 303–315.  
DOI: 10.22533/at.ed.648191030929
11. Vieira, M.E.L.; Guerrero, P.G.; Batista, P.R.; Oliveira, P.R. Conversion of sunflower oil free fatty acids to biodiesel using acid catalysts. *Biomass Sources and Potentials of Use*. Athena Publisher, **2019**, 1, 1–11.  
DOI: 10.22533/at.ed.2941916091

### Conferences and Symposiums

1. Penna, T.; Correra, T. C.; Batista, P. R.; Ducati, L. C. Solvation effects on the p-Aminobenzoic Acid Protonation Dynamics by Ab Initio Molecular Dynamics. In: *Proceedings of the XXI Brazilian Symposium of Theoretical Chemistry, 2021*, Minas Gerais. Electronic proceedings. Available in: SBQT 2021 

2. Batista, P.R.; Ducati, L.C.; Marchenko A.; Autschbach J. NMR *J*-Coupling Constants and Chemical Shift of Pt-Pt bonded metal complexes in Aqueous Solution by Ab Initio Molecular Dynamics and Localized Orbital Analysis. In: ACS Spring National Meeting, **2019**, Orlando-FL, USA. (Poster)
3. Batista, P.R.; Ducati, L.C. Ab initio Molecular Dynamics Investigation of the Solvent Effect on the NMR  $^1J_{\text{PtPt}}$  Coupling Constants. In: Configuring Interactions: Computational Chemistry in São Paulo, **2019**, São Paulo-SP, Brazil. (Poster)
4. Batista, P.R.; Marchenko A.; Ducati, L.C.; Autschbach J. Combining relativistic density functional theory calculations of  $^{195}\text{Pt}$  NMR parameters with ab initio molecular dynamics. In: XX Brazilian Symposium on Theoretical Chemistry, **2019**, João Pessoa-PB, Brazil. (Conference Talk)
5. Karas, L.J.; Batista, P.R.; Viesser, R.V.; Tormena, C.F.; Rittner R. Solvent effect on the conformational preference of some 1,3-disubstituted acyclic compounds by  $^1\text{H}$  NMR. In: 41<sup>st</sup> Annual Meeting of the Brazilian Chemical Society, **2018**, Foz do Iguaçu-PR, Brazil. (Poster)
6. Batista, P.R.; Marchenko A.; Ducati, L.C.; Autschbach J. Solvent Effect in NMR *J*-Coupling Constants of Pt-Pt Bonded Metal Complexes by Ab Initio Molecular Dynamics. In: IV School of Computational Chemistry, **2018**, Ribeirão Preto-SP, Brazil. (Poster)
7. Silva, R.R.O.; Batista, P.R.; Ducati, L.C.; Palma, M.S.A. Elucidation of the reaction mechanism of 2-(methyl(pyridin-2-yl)amine)ethanol synthesis using theoretical calculations with density functional theory (DFT). In: Pharmaceutical Science and Technology Meeting of the Faculty of Pharmaceutical Sciences, **2018**, São Paulo-SP, Brazil. (Conference Talk and Poster). \*Honorable mention awarded
8. Batista, P.R.; Karas, L.J.; Vidal, L.N.; Oliveira, P.R. Effect of electron delocalization on the O-H $\cdots$ N Intramolecular Hydrogen Bonding for the 3-N-Methylaminobutanol e 3-Amino-3-Methylbutanol. In: 5<sup>th</sup> Brazil-Spain Workshop on Organic Chemistry, **2016**, Florianópolis-SC, Brazil. (Poster)
9. Batista, P.R.; Karas, L.J.; Viesser, R.V.; Vidal, L.N.; Oliveira, P.R. Conformational analysis of 3-Amino-1-Propanol and 3-N,N-Dimethylamino-1-Propanol using QTAIM and NBO. In: XVIII Brazilian Symposium on Theoretical Chemistry, **2015**, Pirenópolis-GO, Brazil. (Poster)
10. Karas, L.J.; Batista, P. R.; Vidal, L.N.; Viesser, R.V.; Oliveira, P.R. Effect of Intramolecular Hydrogen Bond O-H $\cdots$ O in 1,3-butanediol and 3-methoxybutanol. In: XVIII Brazilian Symposium on Theoretical Chemistry, **2015**, Pirenópolis-GO, Brazil. (Poster)
11. Batista, P.R.; Guerrero, Jr. P.G.; Vidal, L.N.; Oliveira, P.R. Conformational analysis of cis-3-Aminocyclohexanol and cis-3-n-Methylaminocyclohexanol using QTAIM, NCI, and NBO. In: 54 Brazilian Chemistry Congress, **2014**, Natal-RN, Brazil. (Poster)
12. Batista, P.R.; Karas, L.J.; Oliveira, P.R.; Guerrero, Jr. P.G.; Lima, L.V.C.; Vidal, L.N. Identification of Intramolecular Hydrogen Bonding C-H $\cdots$ O using QTAIM and NBO for

trans-1-(4-Hydroxy-2,6-Dioxy)Pyridinium. In: XX Southern Chemistry Meeting, **2013**, Lajeado-RS, Brazil. (Poster)

13. Batista, P.R.; Oliveira, P.R.; Guerrero, Jr. P.G. Application of p-toluene sulphonic acid as a catalyst in the conversion of free fatty acids into Biodiesel. In: XIX Southern Chemistry Meeting, **2012**, Tubarão-SC, Brazil. (Poster)