



**Universidade Federal de Santa Catarina**  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**Karla Furtado Andriani**

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO  $\{RuNO\}^n$  EM  
NITROSILO COMPLEXOS DE RUTÊNIO COMO  
POTENCIAIS LIBERADORES DE ÓXIDO NÍTRICO**

**Florianópolis**  
2013



**UFSC**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo Teórico da Interação  $\{\text{RuNO}\}^n$  em Nitrosilo Complexos de  
Rutênio como Potenciais Liberadores de Óxido Nítrico**

**Karla Furtado Andriani**  
Dissertação de Mestrado

**Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori**  
Orientador

**Auxílio Financeiro: CNPq, FAPESC**

**Florianópolis**  
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Andriani, Karla Furtado  
Estudo Teórico da Interação {RuNO}n em Nitrosilo  
Complexos de Rutênio como Potenciais Liberadores de Óxido  
Nítrico [dissertação] / Karla Furtado Andriani ;  
orientador, Dr. Giovanni Pinoto Caramori - Florianópolis,  
SC, 2013.  
174 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.  
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Nitrosilo Complexos de Rutênio . 3.  
Análise de Decomposição da Energia (Su-Li EDA). 4. Análises  
Topológicas (QTAIM e ELF). 5. Orbitais Naturais de Ligação  
(NBO). I. Caramori, Dr. Giovanni Pinoto. II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Química. III. Título.

*"Wer nichts als Chemie versteht, versteht auch die nicht recht. "*

–Georg Christoph Lichtenberg (1742-1799)

*Aos meus saudosos pais,  
Maria Mirna Furtado Andriani e  
Paulo César Andriani  
(In Memoriam)*



## Agradecimentos

Em especial, ao *Prof. Dr. Giovanni F. Caramori*, pela paciência, confiança, apoio e orientação nestes dois últimos anos.

À minha amada irmã *Soraia Andriani*, aos meus queridos sobrinhos *Gabriel e Júnior*, ao meu cunhado *Erasmio Thomé* e toda *Família Pereira*, pelo carinho e apoio. Às minhas irmãs do coração, *Mariana Andrade, Patrícia Tuzimoto, Fernanda Rios, Elizabeth Trindade e Michele Ribas*, por sempre estarem ao meu lado, principalmente nos momentos mais difíceis. Ao meu querido amigo *Marcel Piovezam*, pelos bons momentos.

Aos meus novos e especiais amigos, *Giane Damas* e *Willian Hermoso*, por esta linda amizade. Aos meus amigos do laboratório, por esses dois anos de convivência e companheirismo: *Fran, Alfredo, Leone, David, Rafael, Robson e Caio*. Em especial a *Daniel F. Coimbra* e *Patrícia Follmann*.

A todas as pessoas especiais que passaram pela minha vida nesses dois últimos anos, tornando esse sonho possível, principalmente a *Thiago G. Peres*.

Ao *Prof. Dr. Fabio G. Doro* pela colaboração e apoio, tornando este trabalho possível.

A todos os professores do Departamento de Química, que diretamente ou indiretamente contribuíram com a realização deste trabalho, principalmente aos professores *Dr. Nito A. Debacher, Dra. Iolanda da C. Vieira, Dra. Tereza C. Rozoni* e *Dr. Wilson Erbs*, pelo carinho e ensinamentos.

À FAPESC e CNPQ pelo apoio financeiro e competência.

Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pelo ensino de qualidade.





## Resumo

Foram estudados neste trabalho as estruturas eletrônicas de nitrosilo complexos de rutênio do tipo *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(N)<sub>1-4</sub>]<sup>2+</sup> com N=amônia, 2,2-bipiridina, 1,10-fenantrolina e 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano e do tipo *trans*-[Ru(NO)(L)(cyclam)]<sup>3+</sup> com L=ligante *trans* ao grupo NO e cyclam=1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, nos estados fundamental e metaestáveis, antes e após redução monoelétrica.

Nitrosilo complexos de rutênio têm sido utilizados como fármacos devido a sua capacidade de liberar óxido nítrico, ocasionando muitas vezes, danos irreversíveis ao DNA e a estrutura celular. A liberação de NO<sup>0</sup> dos complexos metálicos foi investigada pelo estudo da interação {RuNO}<sup>n</sup>, nos estados fundamental (η<sup>1</sup>-NO) e metaestáveis (η<sup>1</sup>-ON e η<sup>2</sup>-NO), através de análises energéticas, Su-Li EDA, análises topológicas, QTAM e ELF, e por NBO, com os níveis de teoria BP86/Def2-TZVPP, para as otimizações geométricas e frequências vibracionais, e M06/Def2-SVP para os demais cálculos.

Os resultados das análises mostraram que a liberação de NO<sup>0</sup> do complexo metálico é extremamente dependente da natureza dos co-ligantes. Onde, foi observado que o aumento do caráter π-receptor dos ligantes N em complexos do tipo *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(N)<sub>1-4</sub>]<sup>3+</sup> com N=amônia, 2,2-bipiridina, 1,10-fenantrolina e 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano, dificulta a liberação de NO<sup>0</sup> do complexo metálico tornando a ligação Ru-NO termodinamicamente mais estável. Como os resultados também sugerem, a interação {RuNO}<sup>n</sup> é afetada pelo isomerismo de ligação nitrosilo-isonitrosilo, tornando a interação mais fraca nos complexos dos estados metaestáveis, devido a maior eletronegatividade e maior dureza do átomo de oxigênio, comparado ao átomo de nitrogênio. O isomerismo nitrito-N ↔ nitrito-O, entretanto, é pouco afetado com o isomerismo nitrosilo-isonitrosilo, onde o isômero nitrito-O possui maior interação com o fragmento metálico, mais não significativamente maior que a forma nitrito-N. Os nitrosilo complexos de rutênio com ligantes tetraazamacrociclos estabilizam melhor a interação {RuNO}<sup>n</sup> do que as tetraaminas, no qual a ligação Ru-L nesses complexos é estabilizada com o aumento da estabilização da ligação Ru-NO em uma mesma série, entretanto, bons liberadores de NO<sup>0</sup>, mostraram ser piores liberadores de L, comparando os complexos nos estados metaestáveis entre si.

**Palavras-Chave:** Nitrosilo complexos de rutênio, isomerismo de ligação, Su-Li EDA



## Abstract

In this present work, the electronic structures of two classes of nitrosyl ruthenium complexes were studied, *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(N)<sub>1-4</sub>]<sup>2+</sup> with *N*=ammonia, 2,2-bipyridine, 1,10-phenanthroline and tetraazacyclotetradecane, and *trans*-[Ru(NO)(L)(cyclam)]<sup>3+</sup> with *L*= *trans*-ligand to the NO group and cyclam=1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, at fundamental and metastable states, before and after, mono-electronic reduction.

Nitrosyl ruthenium complexes have been used as drugs due their capacity to release nitric oxide, for example, causing irreversible damage to DNA and cellular structure. The release of NO<sup>0</sup> of the metal center was investigated by studying {RuNO}<sup>n</sup> interaction at fundamental (η<sup>1</sup>-NO) and metastable states (η<sup>1</sup>-ON and η<sup>2</sup>-NO) by energy decomposition analysis, Su-Li EDA, topological analysis, such as QTAM and ELF, and also by NBO, at BP86/Def2-TZVPP level of theory for geometrical optimizations and vibrational frequencies, and M06/Def2-SVP level of theory for other calculations.

The results showed that the release of NO<sup>0</sup> from the metallic complex is highly dependent of co-ligands nature. Where it has been observed that increasing of the *N* π-receptor character, on complexes such as *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(N)<sub>1-4</sub>]<sup>2+</sup>, difficults the NO<sup>0</sup> liberation from the metal center, making {RuNO}<sup>n</sup> interaction more stable. The results also suggest that {RuNO}<sup>n</sup> interaction is affected by the bonding linkage isomerism of nitrosyl group, where these interactions at metastable states are more weaker than on ground state, overdue the higher electronegativity and hardness of oxygen atom when compared to the nitrogen atom coordination. However, nitrite-N ↔ nitrite-O isomerism is not affected by nitrosyl-isonitrosyl isomerism, where the nitrite-N isomer binds to metallic center weaker than nitrite-O group. Nitrosyl ruthenium complexes with tetraazamacrocycles as ligands have {RuNO}<sup>n</sup> interactions more stronger than tetraamines nitrosyl ruthenium complexes, where the Ru-L bond in these complexes, *trans*-[Ru(NO)(L)(cyclam)]<sup>3+</sup>, is stabilized with the increase of {RuNO}<sup>n</sup> interaction in the same series, however, the results also indicates that good NO<sup>0</sup> releasers complexes are not efficient in release *L* ligand.

**Keywords:** Nitrosyl ruthenium complexes, bonding linkage isomerism, Su-Li EDA



## Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>III</b>
<b>Resumo</b>	<b>V</b>
<b>Abstract</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de Tabelas</b>	<b>XI</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>XVII</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>XXIII</b>
<b>Capítulo 1</b> Introdução, Objetivos, Apresentação da Dissertação e Métodos Computacionais	<b>1</b>
<b>I. Introdução</b>	<b>1</b>
<b>II. Objetivos</b>	<b>7</b>
<b>III. Apresentação da Dissertação</b>	<b>7</b>
<b>IV. Química Quântica</b>	<b>8</b>
A. Métodos Computacionais	<b>9</b>
B. Equação de Schroedinger	<b>10</b>
C. Método de Hartree-Fock (HF)	<b>15</b>
D. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	<b>22</b>
E. Técnicas Computacionais	<b>30</b>
<b>V. Referências Bibliográficas</b>	<b>44</b>
<b>Capítulo 2</b> Como diferentes ligantes <i>N</i> amínicos afetam a interação $\{\text{RuNO}\}^n$ em nitrosilo complexos de rutênio	<b>48</b>
<b>I. Introdução</b>	<b>49</b>
<b>II. Metodologia</b>	<b>51</b>
<b>III. Resultados e Discussão</b>	<b>52</b>
A. Parâmetros Geométricos	<b>52</b>
B. Análise de Decomposição de Energia	<b>60</b>
C. Teoria Quântica de Átomos em Moléculas	<b>69</b>
D. Função de Localização de Elétrons	<b>74</b>
E. Orbitais Naturais de Ligação	<b>78</b>
<b>VI. Conclusões</b>	<b>81</b>
<b>VII. Referências Bibliográficas</b>	<b>85</b>
<b>Capítulo 3</b> Estudo Teórico dos Isomerismos das Ligações Ru–NO e Ru–NO <sub>2</sub> no Complexo <i>cis</i> -[Ru(NO)(NO <sub>2</sub> )(bipy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	<b>89</b>
<b>I. Introdução</b>	<b>90</b>
<b>II. Metodologia</b>	<b>91</b>
<b>III. Resultados e Discussão</b>	<b>92</b>
A. Parâmetros Geométricos e Frequências Vibracionais	<b>98</b>
B. Orbitais Naturais de Ligação	<b>103</b>
C. Análise de Decomposição de Energia	<b>112</b>

D. Teoria Quântica de Átomos em Moléculas	118
E. Função de Localização de Elétrons	123
<b>IV. Conclusões</b>	<b>125</b>
<b>V. Referências Bibliográficas</b>	<b>128</b>
<b>Capítulo 4 Como diferentes ligantes <i>L-trans</i> afetam os estados metaestáveis de nitrosilo complexos de rutênio- Análise de Decomposição da Energia</b>	<b>129</b>
<b>I. Introdução</b>	<b>131</b>
<b>II. Metodologia</b>	<b>131</b>
<b>III. Resultados e Discussão</b>	<b>131</b>
A. Parâmetros Geométricos e Frequências Vibracionais	147
B. Análise de Decomposição de Energia	165
<b>IV. Conclusões</b>	<b>167</b>
<b>V. Referências Bibliográficas</b>	<b>170</b>
<b>Apêndice</b>	<b>173</b>
<b>I. Item 1</b> Como o isomerismo geométrico <i>cis/trans</i> influencia os isomerismos de ligação nitrosilo/isonitrosilo em tetraaminas de rutênio (II).	<b>174</b>
<b>II. Item 2</b> Artigos Publicados	<b>174</b>
<b>III. Item 3</b> Trabalhos Inéditos Apresentados em Congresso	<b>174</b>
A. Capítulo 4 - How different trans-ligands with biological potential affect the metastable states of nitrosyl tetraazomacrocyclics ruthenium complexes – An energy decomposition analysis (SEEDMOL, 2012).	<b>174</b>
B. Apêndice 1 - Evaluating the <i>cis/trans</i> influence on the nitrosyl bonding linkage isomerism of ruthenium(II) nitro/nitrito tetraammine complexes (SEEDMOL, 2012).	<b>174</b>
C. Capítulo 2 - Are Different L <sub>4</sub> ligands able to affect the Ru–NO and Ru–NO <sub>2</sub> bonding situation in Ruthenium Nitrosyl Complexes? (THEOCHEM in RIO, 2012).	<b>174</b>
D. Capítulo 3 - Bond Linkage Isomerism of Bipyridine (Nitro/Nitrito) Ruthenium Complexes (SBQT, 2011).	<b>174</b>
E. Interações Hidrogênio (Não apresentado neste trabalho) - Evaluating the stability of charged and uncharged multiple hydrogen-bonded motifs in heterodimers – A Theoretical Insight (SBQT, 2011)	<b>174</b>

## Índice de Tabelas

**Tabela 1** Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ), comprimentos de ligação ( $\text{Å}$ ), ângulos de ligação para os complexos **1a-4a** no GS e **1b-4b** no MS1, antes da redução, no nível de teoria BP86/Def2-TZVPP. Erro! Indicador não definido.

**Tabela 2** Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ), comprimentos de ligação ( $\text{Å}$ ), ângulos de ligação para os complexos **1a'-4a'** no GS e **1b'-4b'** no MS1, após redução, no nível de teoria BP86/Def2-TZVPP. Erro! Indicador não definido.

**Tabela 3** Análises Su-Li EDA das interações  $[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{N})_{1-4}]^+$ , **1a-4a**, e  $[\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{N})_{1-4}]^+$ , **1b-4b**, nos nitrosilo complexos de rutênio(II), antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . Erro! Indicador não definido.

**Tabela 4** Análises Su-Li EDA das interações  $[\text{NO}]^0 \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{N})_{2-4}]^+$ , **1a'-4a'**, e  $[\text{ON}]^0 \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{N})_{2-4}]^+$ , **1b'-4b'**, nos nitrosilo complexos de rutênio(II), após redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . Erro! Indicador não definido.

**Tabela 5** Análises Su-Li EDA das interações  $[\text{NO}_2]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{N})_{2-4}]^{3+}$ , **1a-4a**, e  $[\text{NO}_2]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ON})(\text{N})_{2-4}]^{3+}$ , **1b-4b**, nos nitrosilo complexos de rutênio(II), antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . Erro! Indicador não definido.

**Tabela 6** Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho_b$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ) em unidades atômicas nos BCPS Ru-N(1-6) e N(1)-O(1) para os complexos **1a-4a** no GS, antes da redução. Erro! Indicador não definido.

**Tabela 7** Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho_b$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ) em unidades atômicas nos BCPs Ru–N(1-6) e N(1)–O(1) para os complexos **1b-4b** no MS1, antes da redução.  
Erro! Indicador não definido.

**Tabela 8** Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho_b$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ) em unidades atômicas nos BCPs Ru–N(1-6) e N(1)–O(1) para os complexos **1a'-4a'** no GS, após a redução.  
Erro! Indicador não definido.

**Tabela 9** Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho_b$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ) em unidades atômicas nos BCPs Ru–N(1-6) e N(1)–O(1) para os complexos **1b'-4b'** no MS1, após redução.  
Erro! Indicador não definido.

**Tabela 10** Parâmetros ELF para os complexos **1a-4a** no GS, antes da redução, onde  $v$ =volume da bacia,  $N$ =número de elétrons e  $\sigma^2$ =variância em unidades atômicas.  
Erro! Indicador não definido.

**Tabela 11** Parâmetros ELF para os complexos **1b-4b** no MS1, antes da redução, onde  $v$ =volume da bacia,  $N$ =número de elétrons e  $\sigma^2$ =variância em unidades atômicas.  
Erro! Indicador não definido.

**Tabela 12** Ordens de ligação de Wiberg para os complexos **1a-4a** no GS e **1b-4b** no MS1, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP.  
.....Erro! Indicador não definido.

**Tabela 13** Ordens de ligação de Wiberg para os complexos **1a'-4a'** no GS e **1b'-4b'** no MS1, após redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP.  
Erro! Indicador não definido.

**Tabela 14** Análise de cargas naturais para os complexos **1a-4a** no GS e **1b-4b** no MS1, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP.  
Erro! Indicador não definido.

**Tabela 15** Análise de cargas naturais para os complexos **1a'-4a'** no GS e **1b'-4b'** no MS1, após redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP.  
Erro! Indicador não definido.



**Tabela 16** Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ), comprimentos de ligação ( $\text{\AA}$ ), ângulos de ligação para os complexos **1a-3b** no nível de teoria BP86/TZVPP. **53**

**Tabela 17.** Ordens de Ligação de Wiberg para os complexos **1-3**, antes e após redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. **57**

**Tabela 18** População, carga e análise NPA para os complexos **1b-3b**, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. **59**

**Tabela 19** População, carga e análise NPA para os complexos **1b-3b**, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. **61**

**Tabela 20.** Análises Su-Li EDA das interações  $[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{bipy})_2]^+$  e  $[\text{NO}_2] \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^+$  para **1a-3a**, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . **63**

**Tabela 21** Análises Su-Li EDA das interações  $[\text{NO}]^0 \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{bipy})_2]^+$  e  $[\text{NO}_2] \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^+$  para **1b-3b**, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação,  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . **67**

**Tabela 22** Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), autovalores da Hessiana ( $\lambda$ ), Laplaciano ( $\nabla^2 \rho_b$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ) em unidades atômicas nos BCPs Ru-N e N-O para os complexos **1a-3a**, antes da redução. **72**

**Tabela 23** Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), autovalores da Hessiana ( $\lambda$ ), Laplaciano ( $\nabla^2 \rho_b$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ) em unidades atômicas nos BCPs Ru-N e N-O para os complexos **1b-3b**, antes da redução. **76**

**Tabela 24** Parâmetros ELF para os complexos **1a-3a**, antes da redução, onde  $v$ =volume da bacia,  $N$ =número de elétrons,  $\sigma^2$ =variância e  $\lambda$ =desvio padrão em unidades atômicas. **78**

**Tabela 25** Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ), comprimentos de ligação ( $\text{\AA}$ ), ângulos de ligação para os complexos **1a-12a**, no nível de teoria BP86/Def2-TZVPP.

Erro! Indicador não definido.

**Tabela 26** Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ), comprimentos de ligação ( $\text{Å}$ ), ângulos de ligação para os complexos **1b-12b**, no MS1, no nível de teoria BP86/Def2-TZVPP.  
Erro! Indicador não definido.

**Tabela 27.** Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ), comprimentos de ligação ( $\text{Å}$ ), ângulos de ligação para os complexos **1c-12c** no nível de teoria BP86/Def2-TZVPP.  
Erro! Indicador não definido.

**Tabela 28.** Análises Su-Li EDA da interação  $[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{L})(\text{cyclam})]^{2+}$ , para os nitrosilo complexos de rutênio(II) no GS, **1a-12a**, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .  
Erro! Indicador não definido.

**Tabela 29** Análises Su-Li EDA da interação  $[\text{L}] \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{3+}$ , para os nitrosilo complexos de rutênio(II) no GS, **1a-12a**, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .  
Erro! Indicador não definido.

**Tabela 30.** Análises Su-Li EDA da interação  $[\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{L})(\text{cyclam})]^{2+}$ , para os nitrosilo complexos de rutênio(II) no MS1, **1b-12b**, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como sua componente,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .  
Erro! Indicador não definido.

**Tabela 31** Análises Su-Li EDA da interação  $[\text{L}] \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ON})(\text{cyclam})]^{3+}$ , para os nitrosilo complexos de rutênio(II) no MS1, **1b-12b**, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .  
Erro! Indicador não definido.

**Tabela 32** Análises Su-Li EDA da interação  $[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{L})(\text{cyclam})]^{3+}$ , para os nitrosilo complexos de rutênio(II) no MS2, **1c-12c**, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em

kcal.mol<sup>-1</sup>.

Erro! Indicador não definido.

**Tabela 33.** Análises Su-Li EDA da interação  $[L] \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{3+}$ , para os nitrosilo complexos de rutênio(II) no MS2, **1c-12c**, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

Erro! Indicador não definido.

**Tabela 34** Análises Su-Li EDA das interações  $[\text{NO}]^+ / [\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+ / [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^+$  e  $[\text{NO}_2]^- / [\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{3+} / [\text{Ru}(\text{ON})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  nos nitrosilo complexos de rutênio(II), **1a-4a**, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>. **88**

**Tabela 35** Análises Su-Li EDA das interações  $[\text{NO}]^+ / [\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+ / [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^+$  e  $[\text{NO}_2]^- / [\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{3+} / [\text{Ru}(\text{ON})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  nos nitrosilo complexos de rutênio(II), **1b-4b**, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>. **90**



## Índice de Figuras

- Figura 1** Origem da síntese do NO através da catálise oxidativa do aminoácido L-arginina pela NOs. **2**
- Figura 2** Esquema dos efeitos diretos e indiretos do óxido nítrico no organismo. **3**
- Figura 3** Representação esquemática do isomerismo de ligação  $\{MNO\}^n$ . **4**
- Figura 4** Mapa de relevo da densidade eletrônica do fragmento [Ru-2,2-bipiridina]. **36**
- Figura 5** Densidade eletrônica (esquerda) e o campo de vetor gradiente (direita) da densidade no plano molecular do  $BF_3$ . As setas azuis conectando os núcleos traçam o caminho de ligação. As linhas magentas delimitando as bacias atômicas traçam a interseção das

superfícies de fluxo-zero com o plano. Os pequenos círculos dispostos nos três caminhos de ligação representam os pontos críticos de ligação (BCP - sigla em inglês). Fonte: Matta e Boyd<sup>107</sup>. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. Reproduzido com permissão. **39**

**Figura 6** Representação das bacias na descrição ELF para o complexo *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(2,2-bipiridina)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Onde, as bacias em azul escuro são de ordem monossináptica e representam os pares de elétrons isolados dos átomos, as bacias em verde claro são de ordem dissináptica, e são bacias protonadas, e as bacias em verde são de ordem dissináptica. **41**

**Figura 7** Diagrama dos orbitais moleculares para NO<sup>+</sup>(esquerda) e NO(direita).

Erro! Indicador não definido.

**Figura 8** Estruturas otimizadas dos complexos *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(phen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> e *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(cyclam)]<sup>2+</sup> nos estados fundamental, **1a-4a**, e metaestável, **1b-4b**, antes da redução, no nível de teoria BP86/Def2-TZVPP.

Erro! Indicador não definido.

**Figura 9** Estruturas otimizadas dos complexos *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(phen)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> e *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(cyclam)]<sup>+</sup> nos estados fundamental (**1a'-4a'**) e metaestável (**1b'-4b'**), após redução, no nível de teoria BP86/Def2-TZVPP.

Erro! Indicador não definido.

**Figura 10** Representação das bacias na descrição ELF para os complexos **1a-4a** no GS e **1b-4b** no MS1, antes da redução. Onde, as bacias em azul escuro são de ordem monossináptica e representam os pares de elétrons isolados dos átomos, as bacias em verde claro são de ordem dissináptica, e são bacias protonadas, e as bacias em verde são de ordem dissináptica.

Erro! Indicador não definido.

**Figura 11** Estruturas otimizadas para os estados fundamental e metaestável. **(a)** Complexo no estado fundamental (GS) a 90K, *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>; (bipy=2,2'-bipiridina) **(1a)** e no estado

metaestável a 90K, *cis*-[Ru(ON)(ONO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**2a**), e a 200K, *cis*-[Ru(NO)(ONO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (**3a**), antes da redução do NO. (**b**) Complexo no GS a 90K, *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**1b**), no MS1 a 90K, *cis*-[Ru(ON)(ONO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**2b**), e no MS1 a 200K, *cis*-[Ru(NO)(ONO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**3b**), após redução do NO. **52**

**Figura 12** Gráfico comparativo do comprimento das ligações equatoriais Ru–N(2) e Ru–O(2) nos complexos **1-3**, antes e após redução. **55**

**Figura 13** Gráfico comparativo do comprimento das ligações N(2)–O(2), O(2)–N(2) e N(2)–O(3) nos complexos **1-3**, antes e após redução. **56**

**Figura 14** Gráfico das análises Su-Li EDA para as interações [NO]<sup>+</sup> ↔ [Ru(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> e [NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ↔ [Ru(NO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> para os complexos **1a-3a**, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação ΔE<sup>total</sup>, bem como suas componentes, ΔE<sup>clstat</sup>, ΔE<sup>rep</sup>, ΔE<sup>troca</sup>, ΔE<sup>pol</sup> e ΔE<sup>disp</sup>, são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>. **64**

**Figura 15** Gráfico das análises Su-Li EDA para as interações [NO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ↔ [Ru(NO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>, [ONO]<sup>-</sup> ↔ [Ru(ON)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> e [ONO]<sup>-</sup> ↔ [Ru(NO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> para os complexos **1a-3a**, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação ΔE<sup>total</sup>, bem como suas componentes, ΔE<sup>clstat</sup>, ΔE<sup>rep</sup>, ΔE<sup>troca</sup>, ΔE<sup>pol</sup> e ΔE<sup>disp</sup>, são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>. **65**

**Figura 16** Gráfico das análises Su-Li EDA para as interações [NO]<sup>0</sup> ↔ [Ru(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [ON]<sup>0</sup> ↔ [Ru(ONO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> e [NO]<sup>0</sup> ↔ [Ru(ONO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> para os complexos **1b-3b**, após redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação ΔE<sup>total</sup>, bem como suas componentes, ΔE<sup>clstat</sup>, ΔE<sup>rep</sup>, ΔE<sup>troca</sup>, ΔE<sup>pol</sup> e ΔE<sup>disp</sup>, são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>. **69**

**Figura 17** Gráfico das análises Su-Li EDA para as interações [NO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ↔ [Ru(NO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, [ONO]<sup>-</sup> ↔ [Ru(ON)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> e [ONO]<sup>-</sup> ↔ [Ru(NO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> para os complexos **1b-3b**, após redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação ΔE<sup>total</sup>, bem como suas componentes, ΔE<sup>clstat</sup>, ΔE<sup>rep</sup>, ΔE<sup>troca</sup>, ΔE<sup>pol</sup> e ΔE<sup>disp</sup>, são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>. **70**

**Figura 18** Gráficos moleculares dos complexos **1a-3a**, antes da redução, onde os BCPs estão representados em laranja. 72

**Figura 19** Gráficos moleculares dos complexos **1b-3b**, após redução, onde os BCPs estão representados em laranja. 75

**Figura 20** Representação das bacias na descrição ELF para os complexos **1a-3a**, antes da redução e **1b-3b** depois da redução. Onde, as bacias em azul escuro são de ordem monossináptica e representam os pares de elétrons isolados dos átomos, as bacias em verde claro são de ordem dissináptica, e são bacias protonadas, e as bacias em verde são de ordem dissináptica. 78

**Figura 21** Estruturas otimizadas dos complexos  $\text{trans-[Ru(NO)(L)(cyclam)]}^{3+}$ , com  $L$ =adenina, 2-aminopirimidina, amônia, citosina, C-imidazol, N-imidazol, isocitosina, nicotinamida, oxazolona, picolina, piridina e pirazina, **1a-12a**, no estado GS, no nível de teoria BP86/TZVPP.

Erro! Indicador não definido.

**Figura 22** Estruturas otimizadas dos complexos  $\text{trans-[Ru(ON)(L)(cyclam)]}^{3+}$ , com  $L$ =adenina, 2-aminopirimidina, amônia, citosina, C-imidazol, N-imidazol, isocitosina, nicotinamida, oxazolona, picolina, piridina e pirazina, **1b-12b**, no estado MS1, no nível de teoria BP86/TZVPP.

Erro! Indicador não definido.

**Figura 23** Estruturas otimizadas dos complexos  $\text{trans-[Ru(NO)(L)(cyclam)]}^{3+}$ , com  $L$ =adenina, 2-aminopirimidina, amônia, citosina, C-imidazol, N-imidazol, isocitosina, nicotinamida, oxazolona, picolina, piridina e pirazina, **1c-12c**, no estado GS, no nível de teoria BP86/TZVPP.

Erro! Indicador não definido.

**Figura 24** Gráfico do comprimento da ligação N(1)–O(1) em Å, dos complexos **1-12** nos estado GS, MS1 e MS2. Erro! Indicador não definido.

**Figura 25** Gráfico do comprimento relativo,  $dR$  da ligação Ru–L, em Å, dos complexos **1-12**, no MS1 e MS2, quando comparados ao GS. Erro! Indicador não definido.



**Figura 26** Gráfico do comprimento da ligação Ru–N(1), em Å, dos complexos **1-12**, nos estados GS, MS1 e MS2.  
Erro! Indicador não definido.

**Figura 27** Gráfico das análises Su-Li EDA para a interação  $[L] \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{3+}$  para os complexos **1a-12a**, no GS, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.  
Erro! Indicador não definido.

**Figura 28** Gráfico da tendência de  $\Delta E^{\text{total}}$  para as interações  $[L] \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{3+}$  e  $[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{L})(\text{cyclam})]^{2+}$  para os complexos **1a-12a** no GS.  
Erro! Indicador não definido.

**Figura 29** Gráfico das contribuições de  $\Delta E^{\text{total}}$  e  $\Delta E^{\text{elstat}}$  na interação  $[\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{L})(\text{cyclam})]^{2+}$  para os complexos **1b-12b**, no estado MS1.  
Erro! Indicador não definido.

**Figura 30** Gráfico das contribuições de  $\Delta E^{\text{rep}}$  e  $\Delta E^{\text{pol}}$  na interação  $[\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{L})(\text{cyclam})]^{2+}$  para os complexos **1b-12b**, no estado MS1.  
Erro! Indicador não definido.

**Figura 31** Gráfico das análises Su-Li EDA para a interação  $[L] \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{3+}$ , para os complexos **1b-12b**, no MS1, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação,  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.  
Erro! Indicador não definido.

**Figura 32** Contribuições de  $\Delta E^{\text{total}}$  e  $\Delta E^{\text{elstat}}$  na interação  $[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{L})(\text{cyclam})]^{2+}$  para os complexos **1-12**, nos estados GS, MS1 e MS2.  
Erro! Indicador não definido.

**Figura 33** Gráfico das contribuições de  $\Delta E^{\text{rep}}$  e  $\Delta E^{\text{pol}}$  na interação  $[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{L})(\text{cyclam})]^{2+}$  para os complexos **1-12**, nos estados GS, MS1 e MS2.  
Erro! Indicador não definido.

**Figura 34** Gráfico da contribuição de  $\Delta E^{\text{disp}}$  na interação  $[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{L})(\text{cyclam})]^{2+}$  para os complexos **1-12**, nos estados GS, MS1 e MS2.  
Erro! Indicador não definido.

**Figura 35** Gráfico das análises Su-Li EDA para a interação  $[\text{L}] \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{3+}$ , para os complexos **1c-12c**, no MS2, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.  
Erro! Indicador não definido.

**Figura 36** Estruturas otimizadas dos isômeros do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (**1a**), *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (**2a**), *cis*- $[\text{Ru}(\text{ON})(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (**3a**) e *cis*- $[\text{Ru}(\text{ON})(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (**4a**), no nível de teoria BP86/Def2-TZVPP. Onde, os átomos em azul, vermelho, amarelo e branco, correspondem, aos elementos químicos, nitrogênio, oxigênio, rutênio e hidrogênio, respectivamente. **87**

**Figura 37** Estruturas otimizadas dos isômeros do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (**1b**), *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (**2b**), *trans*- $[\text{Ru}(\text{ON})(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (**3b**) e *trans*- $[\text{Ru}(\text{ON})(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (**4b**), no nível de teoria BP86/Def2-TZVPP. Onde, os átomos em azul, vermelho, amarelo e branco, correspondem, aos elementos químicos, nitrogênio, oxigênio, rutênio e hidrogênio, respectivamente. **89**



## Lista de Abreviaturas

<b>AO</b>	Orbital Atômico, do inglês <i>“Atomic Orbital”</i>
<b>BCP</b>	Ponto Crítico de Ligação, do inglês <i>“Bond Critical Point”</i>
<b>BO</b>	Aproximação de Born-Oppenheimer
<b>BP</b>	Caminho de Ligação, do inglês <i>“Bond Path”</i>
<b>CC</b>	Coupled-Cluster
<b>CFT</b>	Teoria do Campo Cristalino, do inglês <i>“Cristal Field Theory”</i>
<b>CI</b>	Método de Interação de Configuração, do inglês <i>“Configuration Interaction”</i>
<b>CP</b>	Ponto Crítico, do inglês <i>“Critical Point”</i>
<b>DFT</b>	Teoria do Funcional da Densidade, do inglês <i>“Density Functional Theory”</i>
<b>ECP</b>	Potencial Efetivo de Carço, do inglês <i>“Effective Core Potential”</i>
<b>EDRF</b>	Fator Relaxante Derivado do Endotélio, do inglês <i>“Endothelium-derived relaxing factor”</i>
<b>EDA</b>	Análise de Decomposição de Energia, do inglês <i>“Energy Decomposition Analysis”</i>
<b>ELF</b>	Função de Localização de Elétrons, do inglês <i>“Electron Localization Function”</i>
<b>GS</b>	Estado Fundamental, do inglês <i>“Ground State”</i>
<b>GTO</b>	Orbital Tipo Gaussiana, do inglês <i>“Gaussian Type Orbital”</i>
<b>HF</b>	Método de Hartree-Fock
<b>HSAB</b>	Bases e Ácidos Duros e Moles, do inglês <i>“Hard and Soft, Acids and Bases”</i>
<b>LCAO</b>	Combinação Linear de Orbitais Atômicos, do inglês <i>“Linear Combination of Atomic Orbitals”</i>
<b>MP2</b>	Teoria da Perturbação de Møller-Plesset de Segunda-Ordem, do inglês <i>“Second Order Møller-Plesset”</i>
<b>MS</b>	Estado Metaestável, do inglês <i>“Metastable State”</i>
<b>NO</b>	Óxido nítrico ou nitrosilo
<b>NAO</b>	Orbital Natural Atômico, do inglês <i>“Natural Atomic Orbital”</i>
<b>NBO</b>	Orbital Natural de Ligação, do inglês <i>“Natural Bond Orbital”</i>
<b>NHE</b>	Eletrodo Normal de Hidrogênio, do inglês <i>“Normal Hydrogen Electrode”</i>
<b>MO</b>	Orbital Molecular, do inglês <i>“Molecular Orbital”</i>
<b>PES</b>	Superfície de Energia Potencial, do inglês <i>“Potential Energy Surface”</i>
<b>PDT</b>	Terapia Fotodinâmica, do inglês <i>“Photo Dynamic Therapy”</i>
<b>QC</b>	Química Computacional

- QTAIM** Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, do inglês “*Quantum Theory of Atoms in Molecules*”
- QQ** Química Quântica
- STO** Orbital Tipo Slater, do inglês “*Slater Type Orbital*”
- VB** Teoria da Ligação de Valência, do inglês “*Valence Bond*”
- VSEPR** Repulsão Eletrônica dos Pares de Elétrons na Camada de Valência, do inglês “*Valence Shell Pair Electron Repulsion*”



Do Óxido Nítrico aos Orbitais Naturais de Ligação  
Karla Furtado Andriani

---

- I. Introdução
  - II. Objetivos
  - III. Apresentação da Dissertação
  - IV. Química Quântica
    - A. *Métodos Computacionais*
    - B. *Equação de Schroedinger*
    - C. *Método de Hartree-Fock*
    - D. *Teoria do Funcional da Densidade*
    - E. *Técnicas Computacionais*
      - 1. *Análise de Decomposição de Energia*
      - 2. *Orbital Natural de Ligação*
      - 3. *Teoria Quântica de Átomos em Moléculas*
      - 4. *Função de Localização de Elétrons*
  - V. Referências Bibliográficas
- 

*"I think it is safe to say that no one understands quantum mechanics. Do not keep saying to yourself, if you can possibly avoid it, "But how can it be like that?" because you will get "down the drain" into a blind alley from which nobody has yet escaped. Nobody knows how it can be like that."*

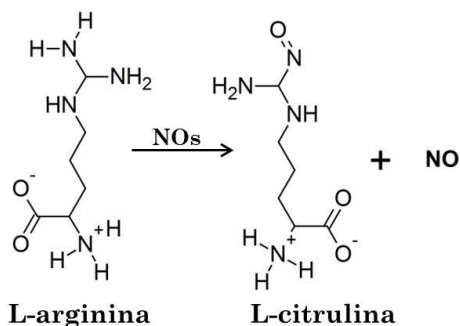
– Richard Feynman

## I. Introdução

As células endoteliais dos vasos sanguíneos possuem inúmeras funções na fisiologia animal, como por exemplo, na modulação do tônus muscular<sup>1-3</sup>, nos processos inflamatórios<sup>4</sup> e no controle do fluxo sanguíneo.<sup>5-7</sup> Além de atuar como uma membrana semipermeável, regulando o tráfico de pequenas moléculas no metabolismo, como a noradrenalina, serotonina, angiotensina, bardicinina,<sup>1-3,8,9</sup> as células endoteliais também sintetizam diversas moléculas capazes de modular o tônus muscular, induzindo a vaso relaxação ou/e a vasoconstrição.<sup>1-3,8,11,12</sup>

Desde 1980 pelos ensaios de Furchgott e Zawadzki<sup>13</sup> sabe-se que a acetilcolina (Ach) estimula os receptores da muscarina nas células endoteliais liberando um fator relaxante não protanóide denominado EDRF.<sup>1-</sup>

3,8,9,12,14,15 O óxido nítrico foi identificado por Palmer et al<sup>16</sup> (1987) como sendo o EDRF, originado enzimaticamente durante a catálise oxidativa do nitrogênio da guanidina terminal do aminoácido L-arginina pela óxido nítrico sintase (NOs).<sup>1-3,8,10,12,14,15</sup> (Figura 1) Desde 1987, sabe-se que EDRF pode ser o óxido nítrico ou algum derivado (RNO) que libere NO facilmente.<sup>1-3,8-10,12,14,15</sup>



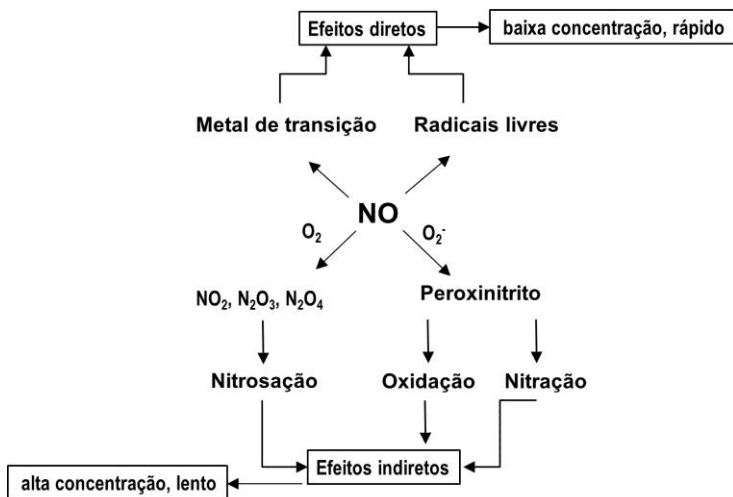
**Figura 1** Origem da síntese do NO através da catálise oxidativa do aminoácido L-arginina pela NOs.

O NO é um bom sinalizador celular devido ao seu coeficiente e velocidade de difusão, labilidade, pequeno tamanho e neutralidade eletrônica, características que impedem a barreira lipídica da membrana celular de barrá-lo, como consequência, o óxido nítrico pode alcançar longas distâncias do seu ponto de origem, ao qual foi liberado.<sup>1-3,8,9</sup> A alta reatividade e tempo de meia-vida entre 6-50 s permite que o NO seja liberado a sítios específicos, atuando não somente na modulação do tônus muscular e inibição de plaquetas, mas também, na transmissão sináptica, nas respostas imunológicas, na clivagem do DNA e na morte celular por apoptose.<sup>1-3,8,11,17,18</sup> Como a apoptose celular está relacionada com a carcinogênese, NO e seus derivados tem sido usados como agentes citotóxicos em células tumorais como mastocitoma, melanoma, sarcoma e células L929.<sup>1-3,18-20</sup> Também tem sido reportado o uso de NO para regular a pressão sanguínea, na defesa contra microorganismos, no tratamento da Leishmaniose<sup>21</sup> entre outros.<sup>1-3,11,17-20</sup>

O NO no organismo promove efeitos fisiológicos (oriundos de reações químicas), figura 2, que podem ser divididos em duas categorias



principais segundo o tipo de efeito que promovem e que dependem da concentração de NO: efeitos diretos e efeitos indiretos.<sup>17,18</sup>



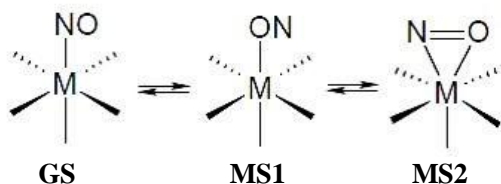
**Figura 2** Esquema dos efeitos diretos e indiretos do óxido nítrico no organismo.

As reações por efeito direto ocorrem rapidamente e com baixa concentração de NO, onde o mesmo reage diretamente com uma molécula biológica específica. A natureza desta reação pode ocorrer pela interação direta do NO com o centro metálico ou por uma reação de oxirredução com complexos metálicos contendo dioxigênios ou ainda por complexos de alta valência. Os efeitos indiretos não envolvem diretamente o NO, mas outros derivados, ERNO, e exigem alta concentração de ERNO, em geral essas reações são extremamente lentas.<sup>9,17,18</sup> As reações dos efeitos indiretos podem ser subdivididas em nitrosação e oxidação, ambas são reações frequentes no âmbito celular, mas que podem gerar intermediários como  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ONOO}^-$ , que resultam em um stress oxidativo, podendo ocasionalmente danificar irreversivelmente proteínas e DNA.<sup>22-26</sup> Entretanto, NO em altas concentrações não é somente tóxico a estrutura celular, mas tem sido apontado como um forte poluente, estando diretamente envolvido na destruição da camada de ozônio.<sup>8,27,28</sup>

O óxido nítrico devido a sua alta reatividade pode reagir com inúmeros complexos metálicos para formar nitrosilo complexos.<sup>29-37</sup> A

estabilidade termodinâmica, e a labilidade, assim como, o coeficiente de velocidade da formação da ligação M–NO limita a aplicabilidade biológica *in vivo* em sítios específicos. Portanto, o grande desafio dos químicos inorgânicos é sintetizar novos metalofármacos capazes de liberar NO em um sítio específico de maneira mais controlada. Entretanto, é necessário conhecer a química da ligação M–NO.<sup>33-35</sup>

O óxido nítrico é um ligante não inocente, que pode assumir três estados de oxidação de  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}^-$  e  $\text{NO}^0$ , dependendo da natureza do átomo central e do ambiente de coordenação.<sup>9,11,36,37</sup> Quando ocorre uma redução a forma linear  $\{\text{MNO}\}^n$  torna-se angular  $\{\text{MNO}\}^{n+1}$ ; notação de Enemark-Feltham, onde  $n$  é o número total de elétrons  $d$  do metal e elétrons  $\pi^*$  do grupo NO; pode ocorrer a liberação do óxido nítrico do centro metálico, principalmente quando os ligantes são polipiridinas. Esta liberação pode ser realizada eletroquimicamente ou por ativação por irradiação com luz, permitindo a aplicação direta de metalofármacos ativados por luz (PDT), como por exemplo, no tratamento de tecidos neoplásicos.<sup>33</sup> Experimentalmente estes centros tem sido investigados por UV-Vis, EPR, IR entre outros.<sup>30,38-40</sup> Fora essa intensa investigação do caráter não inocente do óxido nítrico, o mesmo tem sido estudado devido ao isomerismo de ligação que o NO sofre quando foto-induzido,<sup>41-46</sup> figura 3, no estado fundamental (GS) a ligação ocorre pelo átomo de nitrogênio ( $\eta^1\text{-NO}$ ) ao centro metálico, no primeiro estado metastável (MS1) ocorre pelo átomo de O ( $\eta^1\text{-ON}$ ) e no segundo estado metaestável ocorre à coordenação bidentada, “side-bound” ( $\eta^2\text{-NO}$ ).<sup>41-46</sup>

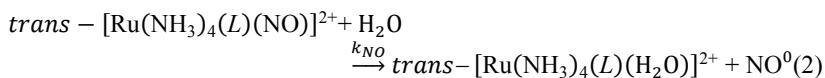
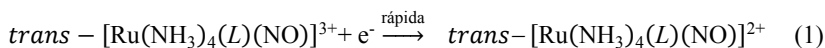


**Figura 3** Representação esquemática do isomerismo de ligação  $\{\text{MNO}\}^n$ .

Kovalevsky e Coppens<sup>45</sup> mostraram que esses estados metaestáveis não são eletronicamente excitados e que a transição HOMO-LUMO ocorre por irradiação. Além disso, tem sido mostrado experimentalmente e por cálculos teóricos, que o estado MS1 possui uma população alta de elétrons enquanto o estado MS2 é deficiente em elétrons no grupo

NO. Os resultados de Sizova et al<sup>42</sup> mostram que o estado MS2 é de menor energia que o MS1 quando comparados a energia relativa do estado fundamental e que ambos são dependentes dos estados de transição (TS) envolvidos durante o processo de isomerização.<sup>42-46</sup>

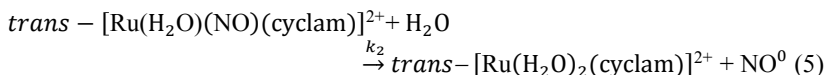
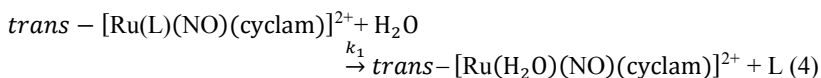
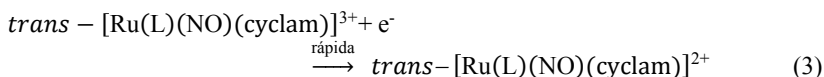
Nitrosilo complexos de rutênio tem chamado a atenção de muitos grupos de pesquisa, durante os últimos anos, porque apresentam propriedades importantes como a estabilidade térmica na ligação Ru–NO, possuem cinética mais rápida e menor toxicidade quando comparados aos análogos de platina e ósmio, oferecem vantagem em síntese quando comparados aos complexos de ferro, são solúveis em água e seu caminho de reação e síntese é bastante conhecido. Entretanto, apesar dos inúmeros nitrosilo complexos de rutênio sintetizados apenas alguns são estáveis em pH fisiológico, limitando a aplicação dessas espécies como possíveis agentes liberadora de NO. Dentro dessa classe destacam-se as tetraaminas de rutênio (II) e rutênio (III) que têm mostrado potencial para aplicação na química medicinal devido a sua solubilidade em água, baixa toxicidade e estabilidade da ligação Ru–NO. Entretanto, complexos desse tipo *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(L)NO]<sup>3+</sup> são facilmente ativados para liberar NO através de processos eletroquímicos ou por ativação por irradiação com luz.<sup>37, 47-52</sup> Nesse tipo de complexo a redução do grupo NO ocorre rapidamente (1), para depois sua liberação do centro metálico ao ser substituído por uma molécula de solvente (2). Também pode ocorrer a liberação de *L* frente a uma nova substituição por uma molécula de água.



O uso de aminas ou poli-aminas como ligantes equatoriais estabilizam a ligação Ru–NO devido à contribuição dos pares de elétrons isolados dos nitrogênios orientados nos eixos x e y, podendo promover a substituição do ligante *L* ao longo do eixo z. A dissociação da ligação Ru–NO, frente a uma substituição, pode ser controlada por redução monoelétrica selecionando *L* com constante  $k_{NO}$  na faixa de 0,021 s<sup>-1</sup> e com um potencial redutivo {RuNO}<sup>6</sup>/ {RuNO}<sup>7</sup> entre 0,320 V e 0,132V vs NHE.<sup>47-52</sup>

A natureza do ligante  $L$  controla a força da ligação Ru–NO, no qual, quanto maior for à propriedade  $\pi$ -receptora do ligante  $L$ , mais fraca será a ligação  $\pi$  do grupo NO no GS. É observada uma maior estabilidade do grupo NO no estado fundamental do que nos isômeros de ligação nos estados metaestáveis MS1 e MS2.<sup>47-52</sup> Tfouni et al<sup>52</sup> tem mostrado que a liberação ou retenção de NO é seletiva ao alvo biológico, uma alternativa para promover a liberação é imobilizar estes complexos em sílica, permitindo o ataque mais fácil de agentes redutores e possivelmente formar materiais mais estáveis. Tfouni et al<sup>53</sup> mostrou que a imobilização em sílica de complexos do tipo *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L(NO)]<sup>3+</sup> onde  $L$ =ligante heterocíclico, não modifica a reatividade do complexo e que as propriedades que influenciam na ligação Ru–NO podem ser moduladas alterando a natureza do ligante  $L$ .

A utilização de tetraazomacrociclos como ligantes equatoriais ou outros ligantes poliaminocarboxílicos, promove uma maior estabilidade na ligação Ru–NO do que as tetraaminas,<sup>54-56</sup> devido essa estabilidade adicional NO fica mais retido na molécula, como tem sido mostrado nos trabalhos de Frenking e Caramori,<sup>54-57</sup> no quais complexos como *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)]<sup>2+</sup> têm sido utilizado como agente vasodilatador. Diferente das tetraaminas, estes complexos sofrem primeira a substituição em  $L$  (3), para depois ocorrer a liberação de NO do complexo metálico (4 e 5), tornando esses tipos de complexos, bons precursores para novos fármacos metálicos.



Outra classe de complexos que também tem chamado atenção, são os complexos do tipo *cis/trans*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)( $N$ )<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> com  $N$ =aminas ou polipiridinas, devido à natureza ambidentada do ligante nitrito-N que que quando ativado termicamente ou por redução fotoquímica, ocorre o isomerismo de ligação  $\text{M}-\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{M}-\text{ONO}$ , e é formado o isômero nitri-

to-O.<sup>49</sup> Os primeiros estudo do isomerismo nitro-nitrito foi realizado por Jorgensen,<sup>58</sup> no século passado, em complexos de Co(III), desde então técnicas como IR e cristalografia de raios-X , tem sido utilizadas para elucidar as estruturas desses isômeros. Outro aspecto que torna esta classe de complexos interessantes, é que pode ocorrer a transferência intermolecular de oxigênio convertendo nitro em nitrosilo espécies quando o grupo nitro está em *cis* ao grupo nitrosilo.

## II. Objetivos

Este trabalho tem como principal objetivo investigar a estrutura eletrônica de nitrosilo complexos de rutênio, avaliando-se principalmente o isomerismo de ligação nitrosilo-isonitrosilo nos estados GS, MS1 e MS2, antes e após, redução quando possível.

Assim como o isomerismo de ligação nitrosilo-isonitrosilo, o isomerismo do grupo nitrito também será avaliado, quando presente, por meio de análises energéticas e topológicas em complexos do tipo *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

A influência dos co-ligantes na esfera de coordenação dos complexos e na interação {RuNO}<sup>6</sup>/ {RuNO}<sup>7</sup> também será avaliada, frente à substituição de diferentes ligantes *N*=ligantes equatoriais e *L*=ligantes *trans* ao grupo NO, em complexos do tipo, *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(*N*)<sub>2-4</sub>]<sup>2+</sup> e *trans*-[Ru(NO)(*L*)(cyclam)]<sup>3+</sup>, respectivamente.

O estudo da estrutura eletrônica dos diferentes complexos que serão apresentados neste trabalho tem como principal objetivo identificar os diferentes fatores que influenciam a liberação/retenção de NO de complexos metálicos, com o intuito de futuramente, tentar investigar a interação dos mesmos com DNA, afim de, dentro de uma respectiva série de complexos, reconhecer potencias liberadores de NO<sup>0</sup>.

## III. Apresentação da Dissertação

Com o intuito de atingir todos os objetivos mencionados anteriormente, a presente dissertação foi dividida em três capítulos principais.

No *capítulo 2* a estrutura eletrônica dos complexos do tipo *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(*N*)<sub>2-4</sub>]<sup>2+</sup>, será investigada frente à influência da natureza dos diferentes ligantes *N* no isomerismo de ligação nitrosilo-isonitrosilo,

antes e após redução monoelétrica. Também serão avaliadas nesses complexos as diferenças entre as interações Ru-NO<sub>2</sub> e Ru-NO e, como essas interações afetam a liberação de óxido nítrico do complexo metálico.

O capítulo 3 concentra-se em avaliar os isomerismos de ligação nitrosilo-isonitrosilo e nitrito-N $\leftrightarrow$ nitrito-O nos complexos do tipo *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, bem como esses dois isomerismos influenciam mutuamente na liberação de NO<sup>0</sup>. Para isso, os estudos foram realizados antes e após redução monoelétrica, nos estados GS e MS1.

No capítulo 4 o isomerismo de ligação do grupo NO será investigado nos complexos do tipo *trans*-[Ru(NO)(L)(cyclam)]<sup>3+</sup> nos estados GS, MS1, MS2, antes da redução e frente à substituição de L. A interação Ru-L, com L-*trans* ao grupo NO, será investigada também nos estados GS, MS1 e MS2. Uma relação de como essas interações, Ru-NO e Ru-L, afetam-se mutuamente nos estados GS, MS1, e MS2, tentará ser estabelecida.

#### IV. Química Quântica<sup>59-61</sup>

Como uma área de estudo ou complemento da química experimental, a química computacional (QC) têm sido amplamente utilizada devido ao desenvolvimento crescente e inovador de novos hardwares e softwares, para solucionar ou fornecer novas contribuições em problemas químicos e bioquímicos que ocorrem em diversas áreas. A QC pode adentrar nas mais diversas áreas de pesquisa, como no desenvolvimento e descoberta de novas drogas e materiais (fármacos, plásticos, metais, aeroespaciais,...), estudar modelos biomoleculares a fim de entender interações fármacos-DNA, estudar a estrutura eletrônica de compostos, modelar membranas proteicas, assim como na solvatação e no transporte de fármacos, etc.

A química computacional utiliza na maioria das vezes de aproximações para simplificar e resolver problemas matemáticos complexos que descrevem um determinado fenômeno químico. Todo campo da QC é construído por soluções aproximadas, já que é baseado na descrição mecânico-quântica da estrutura eletrônica, que por sua vez, possuem soluções exatas apenas para sistemas monoelétrônicos. Para resolver um problema, o químico teórico deve ter em mente qual método computaci-

onal vai fornecer os melhores resultados que possam descrever o sistema em questão e se o nível de teoria escolhido compensa o custo de computacional.

## A. Métodos Computacionais

Os métodos computacionais podem ser divididos em duas grandes classes: a) Modelagem molecular e b) Simulação molecular. Nos quais os métodos de modelagem molecular mais conhecidos são: *ab initio*, DFT, semi-empírico e mecânica molecular.

O termo *ab initio* em latim quer dizer “do princípio” e significa que este método é derivado direto dos princípios teóricos da mecânica quântica, onde a *equação de Schroedinger* é resolvida sem inclusão de dados experimentais. O cálculo *ab initio* mais conhecido é o *Hartree-Fock (HF)*, neste método a repulsão eletrônica Coulombiana não está incluída e a energia obtida é calculada pelo *princípio variacional* ou *método variacional*, que diz que essa energia será sempre maior ou igual à energia exata do sistema. Neste método a energia é um funcional da função de onda monoelétrica. As funções mais comumente usadas para este tipo de cálculo são combinações lineares de orbitais atômicos ou funções de base do *orbital tipo Slater (STOs)* ou *orbital tipo gaussiana (GTOs)*.

Correções para tratar o problema repulsivo e resgatar a correlação eletrônica são comumente utilizadas nos cálculos HF, como CI, (Método de Interação de Configuração) e CC (Coupled-Cluster), entretanto estes métodos de correlação dão resultados mais precisos quando usados em moléculas com poucos elétrons.

Os métodos *ab initio* descritos anteriormente são computacionalmente caros para tratar sistemas multi-elétrônicos, uma alternativa a utilização desse método é a *teoria do funcional da densidade (DFT)*, em que a energia total do sistema não é expressa em termos de função de onda, mas sim da densidade eletrônica. Entretanto, ambos os métodos se baseiam em resolver a *equação de Schroedinger*.

## B. Equação de Schroedinger<sup>59-61</sup>

A mecânica quântica computacional está baseada em resolver a equação de Schroedinger:

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

A equação de Schroedinger é uma equação de autovalor, onde  $\mathbf{H}$  é um operador *Hamiltoniano* e  $\psi$  é uma função de onda com  $E$  sendo o seu autovalor.

As *funções de onda* ( $\psi$ ) surgem como soluções da equação de Schroedinger, entretanto, devem satisfazer algumas condições para ter sua correspondente física, entre essas condições, a função de onda e sua derivada tem que ser contínua e finita, tem que ser necessariamente uma função par e se aproximar de zero a distância infinita.

Cada solução permitida da *equação 1* corresponde a um estado definido de energia, conhecido como *orbital*. Quando a equação de Schroedinger é obtida para um sistema atômico, têm-se os *orbitais atômicos* (OAs), enquanto, quando é resolvida para um sistema molecular, essas soluções são conhecidas como *orbitais moleculares* (OMs).

Geralmente, o estudo de um sistema em MQ consiste em três passos principais: 1) Escrever a equação de Schroedinger para o sistema; 2) Resolver a equação de Schroedinger e achar os autovalores que correspondentes a *equação 1*; e 3) Caracterizar o sistema baseado nas soluções encontradas.

A função de onda,  $\psi$ , traz consigo todas as informações do sistema, entretanto resolver a equação de Schroedinger em função de  $\psi$  torna-se complexa para sistemas multi-eletrônicos. A equação é resolvida analiticamente somente para sistemas monoelétrônicos como o átomo de hidrogênio ou íon de hidrogênio.

O operador *Hamiltoniano*,  $\mathbf{H}$ , traz consigo instruções para extrair informações da energia do sistema quando o mesmo opera em  $\psi$ . Matematicamente,  $\mathbf{H}$  é definido como:

$$\mathbf{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k<l} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} \quad (2)$$

Na *equação 2* acima os índices  $i$  e  $j$  referem-se aos elétrons, enquanto  $k$  e  $l$  ao núcleo,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $m_e$  é a



massa do elétron,  $m_k$  é a massa do núcleo,  $\nabla$  é *operador Laplaciano*, e é a carga do elétron,  $Z$  é o número atômico e  $r_{kl}$  é a distância elétron-núcleo.

Como pode ser observado na *equação 2*, os dois primeiros termos correspondem a energia cinética dos elétrons e do núcleo, enquanto os três últimos termos correspondem a energia potencial de atração elétron-núcleo, de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. A *equação 2*, pode ser simplificada aplicando a *aproximação de Born-Oppenheimer (BO)* onde os elétrons que se movem em um campo fixo do núcleo, já que a massa do núcleo é muito maior que a dos elétrons, respondem instantaneamente a qualquer mudança da posição nuclear. Com esta aproximação a equação de Schroedinger é simplificada, já que o termo de energia cinética do núcleo é negligenciado e a energia de repulsão nuclear é considerada constante.

O Hamiltoniano eletrônico de um sistema pode ser reescrito como:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (3)$$

Onde,  $\mathbf{T}$  é operador soma de energia cinética e  $\mathbf{V}$  é o operador soma de energia potencial. O termo de energia cinética é sempre negativo, enquanto o termo de energia potencial pode ser positivo para a repulsão elétron-elétron ou negativo para a atração elétron-núcleo.

Utilizando a aproximação de BO, os termos repulsivos do núcleo são negligenciados e a *equação 3* pode ser reescrita como:

$$\mathbf{H} = - \sum \left[ \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \right] + \frac{1}{2} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

A equação de Schroedinger pode ser resolvida aplicando o *método variacional* para gerar os autovalores  $E$ . Se multiplicarmos a esquerda ambos os lados da *equação 1* por  $\psi$ :

$$\mathbf{H}\psi = E\psi$$

$$\psi\mathbf{H}\psi = \psi E\psi \quad (5)$$

Como a energia é um escalar, então:

$$\psi \mathbf{H} \psi = \psi \psi E = \psi^2 E \quad (6)$$

Integrando a equação 6 em um volume  $d\tau$ :

$$\int \psi \mathbf{H} \psi d\tau = \int \psi^2 E d\tau \quad (7)$$

$$\int \psi \mathbf{H} \psi d\tau = E \int \psi^2 d\tau \quad (8)$$

I

solando  $E$  da equação 8:

$$E = \frac{\int \psi \mathbf{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} \quad (9)$$

Se o Hamiltoniano utilizado for exato e  $\psi$  a solução analítica da equação 9, a energia obtida na equação 9 também será exata e mínima. Mas se for utilizada qualquer tipo de aproximação, a energia obtida será sempre maior ou igual à energia real do sistema.

$$E \geq E_{real} \quad (10)$$

O método variacional baseia-se em encontrar valores de energia,  $E_{tent}$ , provenientes de funções tentativas,  $\psi_{tent}$ , que resolvam a equação 9, mais próximos possíveis de  $E_{real}$ , para que a função de onda tentativa,  $\psi_{tent}$ , que descreve o sistema seja a mais próxima da função de onda real,  $\psi_{real}$ . Para cada autofunção  $\psi$ , há um autovalor  $E$  correspondente. Onde existe um conjunto completo de  $\psi_i$  com  $E_i$ , dentro desse conjunto essas funções de onda são ortonormais entre si.

Num espaço cartesiano sobre um elemento de volume  $d\tau$ :

$$\int \psi_i \psi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (11)$$

Em que  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker, se  $i=j$  e  $\delta=1$  a condição de normalidade é atendida se  $i \neq j$ ,  $\delta=0$  é a condição de ortogonalidade também é atendida. Reescrevendo a equação 9 no qual dentro de um conjunto (talvez infinito) de  $\psi$ ,  $\psi_i$  é ortogonal a  $\psi_j$ :

$$E = \frac{\int \psi \mathbf{H} \psi d\tau}{\int \psi^2 d\tau} = \frac{\int \psi \mathbf{H} \psi d\tau}{\delta_{ij}} = \int \psi \mathbf{H} \psi d\tau \quad (12)$$

Para um conjunto completo de funções ortonormais  $\psi_i$  (e talvez infinito), a função  $\varphi$  tentativa que descreve o sistema e operada por  $\mathbf{H}$ , é definida como uma *combinação linear de  $\psi_i$  ou orbitais atômicos (LCAO)*:

$$\varphi = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i \quad (13)$$

Em que o conjunto das  $N$  funções de  $\psi_i$  é chamado *funções de base*. Expandindo a *equação 13*:

$$\varphi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_N \psi_N \quad (14)$$

Onde,  $N$  é o tamanho das funções de base,  $\psi_1 \dots \psi_N$  são as funções de base  $c_1 \dots c_N$  são as constantes de normalização.

Um dos tipos de funções de base mais conhecida são as *funções do tipo de Slater* ou *orbitais tipo de Slater (STO)*. As STOs representam bem a situação real da densidade eletrônica na região de valência, entretanto não são tão eficientes para retratar a região perto do núcleo. As STOs são usadas como funções de base porque são muito parecidas aos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio. A *equação 15* é a expressão geral para uma função de base, onde  $N$  é a constante de normalização,  $\alpha$  é expoente orbital e  $r$  é o raio em angstroms.

$$\text{Função de Base} = N \cdot e^{(-\alpha r)} \quad (15)$$

As STOs são descritas com a função dependendo das coordenadas esféricas:

$$\psi_i(\alpha, n, l, m, r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (16)$$

Onde,  $r, \theta$  e  $\phi$  são as coordenadas esféricas;  $Y_{l,m}$  é o harmônico esférico  $e$ ;  $n, l$  e  $m$  são os números quânticos, principal, momento angular e magnético, respectivamente.

A equação 16 pode ser simplificada para o sistema monoelétrônico, em que as STOs tornam-se soluções aproximadas da equação 13.

$$STO = \left[ \frac{\alpha^3}{\pi} \right]^{0,5} e^{(-\alpha r)} \quad (17)$$

Onde,  $\alpha$  é o expoente da STO.

Outro tipo de função de base muito utilizado é a do orbital tipo Gaussiana (GTOs), onde diferente das STOs, contem um termo  $e^{-\beta r^2}$ . As GTOs podem ser contraídas, onde cada função nesta aproximação consiste em várias GTOs combinadas com coeficientes fixos.

$$GTO(3G) = c_1 e^{-\beta_1 r^2} + c_2 e^{-\beta_2 r^2} + c_3 e^{-\beta_3 r^2} \quad (18)$$

Devido ao custo computacional a expansão do número de GTOs geralmente é menor que seis. As Gaussianas são representadas em coordenadas cartesianas pela equação 19, onde,  $i, j$  e  $k$ , inteiros não negativos,  $\alpha$  é um expoente orbital,  $x_a, y_a$  e  $z_a$ , são coordenadas cartesianas com origem em  $a$  e  $N$  é constante de normalização cartesiana da Gaussiana dada pela equação 20.

$$G_{i,j,k} = N x_a^i y_a^j z_a^k e^{-\alpha r_a^2} \quad (19)$$

$$N = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \left[ \frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

As funções de base podem ser classificadas grosseiramente em: 1) Funções de base mínimas (STO-3G, STO-4G, STO-5G, STO-3G\*—versão polarizada da STO-3G); 2) Funções de base de Pople (3-21g, 3-21g\*, 3-21g+—difusa, 6-31g, 6-31g\*...); 3) Funções de base de Correlação (cc-pVTZ, cc-pVQZ, aug-cc-pVDZ) e 4) Funções de base de valência separada (SV, SVP, DZVP, TZV, TZVP)...

Uma alternativa que é muito utilizada para minimizar o custo computacional e simplificar o número de funções de base para descrever os elétrons de um átomo multi-elétrônico é o uso de *potencial efetivo de caroço (ECP)*. Nesta aproximação os elétrons mais internos são descritos como uma esfera de densidade de carga que prove um potencial

repulsivo e evita que os elétrons de valência colapsem para camadas mais internas.

Dentro de um conjunto de funções de base as  $\psi_i$  individuais e os coeficientes  $c_i$  não são conhecidos, entretanto, as condições de ortonormalidade impõe que:

$$\sum_i c_i^2 = 1 \quad (14)$$

Se novamente o método variacional é aplicado na *equação 13*, a energia da função tentativa pode ser calculada pela seguinte equação:

$$E = \frac{\int (\sum_i c_i \psi_i) H (\sum_j c_j \psi_j) d\tau}{\int (\sum_i c_i \psi_i) (\sum_j c_j \psi_j) d\tau} = \frac{\sum_{ij} a_i a_j H_{ij}}{\sum_{ij} a_i a_j S_{ij}} \quad (15)$$

Onde,  $H_{ij}$  é a integral de ressonância e  $S_{ij}$  é a integral de recobrimento. A *equação 15* acima é conhecida como *equação secular*.

O problema eletrônico para um sistema de um elétron é resolvido selecionando o conjunto de funções de base apropriado, onde para esse conjunto as integrais de recobrimento e ressonância são geradas para encontrar todos os valores de  $E$  possíveis pela *equação secular*. Para cada valor de  $E$  a equação secular é resolvida para encontrar os coeficientes  $a_{ij}$  que melhor descrevem o sistema.

### C. Método de Hartree-Fock (HF)<sup>59-61</sup>

A maioria dos sistemas químicos são multieletrônicos, com o aumento do número de elétrons desses sistemas, as funções de onda geradas tornam-se mais complexas do que para um sistema monoelétrônico, tornando-se mais difícil de tratar o sistema computacionalmente.

O método mais conhecido para tratar sistemas multi-eletrônicos é o *método de Hartree-Fock (HF)*, que é uma aproximação de partículas independentes, onde o movimento das partículas não é correlacionado. Nesta aproximação as partículas podem interagir entre si, entretanto elas não sentem a mudança instantânea das outras partículas. Com esta aproximação a função de onda do sistema é simplificada e depende apenas da função de onda individual de cada partícula que o compõe.

No método de Hartree a função de onda do sistema multi-eletrônico,  $\psi_h$  (Função de Hartree) com N-elétrons, e cada um com grau de liberdade  $r_N$ , é gerada pelo produto das funções de onda individuais de cada partícula que compõe o sistema, como mostra a equação 16.

$$\psi_h(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \phi_3(r_3) \dots \phi_N(r_N) \quad (16)$$

(Produto de Hartree)

O método de Hartree nada mais é, que uma aplicação da solução monoelétrica em um sistema multi-eletrônico.

O Hamiltoniano da função de Hartree pode ser escrito como:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ne} + V_{nn} \quad (17)$$

Onde,  $T$  representa a energia cinética e  $V$  a energia potencial, os índices  $e$  e  $n$  referem-se aos elétrons e ao núcleo, respectivamente.

A soma dos termos que dependem apenas das coordenadas eletrônicas dos elétrons origina o Hamiltoniano eletrônico do sistema. O Hamiltoniano do sistema pode ser reescrito em função da equação 18:

$$T_e + V_{ne} = \sum_{i=1}^n h_i \quad (18)$$

$$H = \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^n h_i + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (19)$$

Onde, o primeiro termo equivale à repulsão internuclear ( $V_{nn}$ ), o termo do meio é o Hamiltoniano eletrônico dependente de um elétron ( $T_e + V_{ne}$ ) e o terceiro termo é a repulsão intereletrônica ( $V_{ee}$ ).

Substituindo este Hamiltoniano na equação 12, obtêm-se a energia para o sistema:

$$E = \int \psi \left[ \sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right] \psi d\tau + \int \psi \left[ \sum_{i=1}^n h_i \right] \psi d\tau + \int \psi \left[ \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi d\tau \quad (20)$$

No tratamento de Hartree um orbital molecular é formado pelo produto dos orbitais monoelétrônicos:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N) \quad (21)$$

Para cada orbital é associado apenas um elétron na presença do campo do núcleo e dos outros elétrons:

$$\begin{aligned} \langle \Pi | g_{ij} | \Pi \rangle &= \langle [\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N)] | g_{ij} | [\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N)] \rangle \\ \langle \Pi | g_{ij} | \Pi \rangle &= \langle [\phi_1(1)\phi_2(2)] | g_{ij} | [\phi_1(1)\phi_2(2)] \rangle = J_{12} \end{aligned} \quad (22)$$

Onde,  $J_{12}$  é conhecida como a *integral de Coulomb* e representa repulsão clássica entre duas distribuições de cargas  $\phi_1^2$  e  $\phi_2^2$ . E  $g_{ij}$  é o operador de energia potencial repulsiva.

A integral de Coulomb pode ser reescrita de uma maneira geral como:

$$J_{ij} = \left\langle \left[ \phi_i(1)\phi_j(2) \right] \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \left[ \phi_i(1)\phi_j(2) \right] \right\rangle \quad (23)$$

Até o presente momento o estado quântico dos elétrons em um sistema foram tratados considerando apenas suas coordenadas espaciais, entretanto, é necessário introduzir as coordenadas de spin para tornar o tratamento eletrônico mais adequado. A adição da função de spin a função espacial, dá origem a função *spin-orbital* ( $\chi$ ):

$$\chi = \phi(r, \sigma) \quad (24)$$

Um sistema multieletrônico pode ter sua função de onda representada em formas de determinante, já que determinantes obedecem o *princípio de exclusão de Pauli*. Em um sistema a função spin-orbital tem sua parte espacial disposta em colunas e sua função de spin em linhas, para um sistema de dois elétrons por exemplo, pode se escrever a função spin-orbital como:

$$\Phi_{(1,2)} = \begin{vmatrix} \phi_{(1,\alpha)} & \phi_{(2,\alpha)} \\ \phi_{(1,\beta)} & \phi_{(2,\beta)} \end{vmatrix} \quad (25)$$

Este modo de representar a função total spin-orbital do sistema permite apenas a existência da combinação antissimétrica, respeitando o princípio de exclusão de Pauli e garantindo a indistinguibilidade dos elétrons:

$$\Phi_{(1,2)} = \phi_{(1,\alpha)}\phi_{(2,\beta)} - \phi_{(1,\beta)}\phi_{(2,\alpha)} \quad (26)$$

Determinantes deste tipo são chamadas de *determinantes de Slater*.

Para um sistema de N-elétrons:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_N(x_2) \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (27)$$

Onde,  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  é o fator de normalização.

O determinante acima pode ser simplificado considerando apenas os elementos da diagonal principal:

$$\phi = A[\phi_1(1)\phi_2(2) \dots \phi_N(N)] = AII \quad (28)$$

O método *Hartree-Fock* é um dos métodos *ab initio* mais utilizado, ele baseia-se no método de Hartree para descrever a função de onda multi-eletrônica como um produto antissimétrico de funções monoelétrica. A *equação de Hartree-Fock* para spin-orbital pode ser escrita como:

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle = \langle ij | kl \rangle = \int \int \phi_i(x_1)\phi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(x_2)\phi_l(x_2) dx_1 dx_2 \quad (29)$$

Se a função de onda tentativa do sistema for escrita como função de Hartree-Fock,  $\psi_{HF}$ , a equação de Schroedinger pode ser reescrita como:

$$\langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle = \langle \psi_{HF} | E_{HF} | \psi_{HF} \rangle \quad (30)$$

Se  $\psi_{HF}$  é conhecida, pode se calcular  $E_{HF}$ , pelo método variacional:



$$E_{HF} = \frac{\langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle}{\langle \psi_{HF} | \psi_{HF} \rangle} \quad (31)$$

Onde, a função mais correta  $\psi_{HF}$  dentro de todas as possibilidades do determinante de Slater é aquela que descreve melhor o sistema deve ter  $E_{HF}$  mínima:

$$E_{min} = \langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle < \langle \psi | H_{elec} | \psi \rangle \quad (32)$$

A energia é minimizada nos orbitais de um elétron quando  $\phi_l \rightarrow \phi_l + \delta\phi_l$  do qual é construída a determinante de Slater,  $\Phi$ . Onde o conjunto de orbitais monoelétrônicos  $\phi_i$ , obtidos com a menor energia são denominados *orbitais de HF* ou *soluções da equação de HF*.

Aplicando  $\delta_{ij}$ , e sabendo que as funções de spin são ortonormais pode-se reescrever a *equação 31* como:

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | H | \psi_{HF} \rangle \quad (33)$$

Como,  $\psi_{HF}$  é uma função orbital antissimétrica o Hamiltoniano do sistema passa a incluir o *termo de troca*,  $K_{ij}$ , no qual corresponde a troca dos elétrons em dois spin-orbitais:

$$K_{ij} = \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(2)\phi_j(1) \right\rangle \quad (34)$$

A integral de troca corrige a integral de Coulomb mantendo a antissimetria da função de onda. No produto de Hartree as integrais Coulombianas possuem um aumento na repulsão dos elétrons do que no modelo de determinante de Slater. No método HF se  $i=j$ , os valores das integrais  $K_{ij}$  e  $J_{ij}$  cancelam-se evitando o efeito da auto-interação. A energia potencial da repulsão eletrônica pode ser escrita em função das integrais de troca e Coulombiana:

$$V_{ee} = J_{ee} - K_{ee} = \sum_i^n \sum_j^n (J_{ee} - K_{ee}) \quad (35)$$

A energia do determinante de Slater é dada pela soma de  $V_{ee}$ ,  $V_{NN}$  e da *equação 18* ( $T_e + V_{ne}$ ):

$$E = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_i^n \sum_j^n (J_{ee} - K_{ee}) + V_{NN} \quad (36)$$

Aplicando o princípio variacional as integrais de  $J_{ee}$  e  $K_{ee}$  podem ser escritas como operadores:

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | h_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (\langle \phi_j | J_i | \phi_j \rangle - \langle \phi_j | K_i | \phi_j \rangle) + V_{NN} \quad (37)$$

Onde,

$$\begin{aligned} J_i | \phi_j(2) \rangle &= \langle \phi_i(1) | g_{12} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle \text{ e } K_i | \phi_j(2) \rangle \\ &= \langle \phi_i(1) | g_{12} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle \quad (38 \text{ e } 39) \end{aligned}$$

Pelo princípio variacional a energia calculada pela equação 37 é sempre maior que a energia do estado fundamental. Então, num cálculo de estrutura eletrônica, por exemplo, deve-se achar o melhor conjunto de orbitais que minimizem essa energia e que mantenha a ortonormalidade dos  $\phi_i$ . A energia do estado fundamental é estacionária com respeito a pequenas variações nos orbitais moleculares,  $\delta\phi$ , e com isso utiliza-se o *método de multiplicadores de Lagrange*. A função de Lagrange pode ser escrita em termos de orbitais moleculares:

$$L = E - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (40)$$

Onde,  $E$  é um ponto de máximo na função  $L$  e  $\lambda_{ij}$  é um *multiplicador indeterminado de Lagrange*.

Existe um  $E$  tal qual  $\delta L=0$ , para pequenas mudanças que ocorre em  $\phi_i$  e a equação 40 pode ser reescrita como:

$$\delta E = \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle) \quad (41)$$

A mudança da energia devido à pequena mudança em  $\phi_i$  é dada pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} \delta E = & \sum_{ij}^N (\langle \delta\phi_i | h_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | h_i | \delta\phi_i \rangle) \\ & + \sum_{ij}^N (\langle \delta\phi_i | J_j - K_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | J_j - K_j | \delta\phi_i \rangle) \end{aligned} \quad (42)$$

A equação acima pode ser escrita como:

$$\delta E = \sum_{i=1}^N (\langle \delta\phi_i | F_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | F_i | \delta\phi_i \rangle) \quad (43)$$

Onde,  $F_i$  é conhecido como *operador de Fock*.

$$F_i = h_i + \sum_j^N (J_j - K_j) \quad (44)$$

Substituindo (44) em (33), tem-se a *equação de Hartree-Fock*, no qual o melhores orbitais  $\phi_i$  satisfazem  $\delta L=0$ :

$$F_i \phi_i = \sum_{ij}^N \lambda_{ij} \phi_j \quad (45)$$

A equação de HF pode ser reescrita como:

$$F_i \phi_i^* = \varepsilon_i \phi_i^* \quad (46)$$

Após transformações unitárias onde  $\lambda_{ij} \rightarrow 0$  e  $\lambda_{ii} \rightarrow \varepsilon_i$ , a equação 46 se transforma numa falsa equação de auto-valor e o conjunto de orbitais que resolvem essa são chamados de *orbitais do campo auto consistente* (SCF).

O operador de Fock também pode ser escrito na forma matricial:

$$F_i = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_j 2J_j - K_j \quad (47)$$

Onde, o termo  $\sum_j 2J_j - K_j$  é conhecido como *matriz de Fock*.

O processo do campo auto consistente, SCF, consiste em utilizar orbitais tentativas, desses orbitais a matriz de Fock é gerada que identifica um novo conjunto de orbitais e o processo é repetido de uma maneira interativa até a auto consistência onde, a energia do SCF atinge um mínimo.

#### D. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)<sup>59-61</sup>

Diferente do método de HF, onde as propriedades do sistema são totalmente descritas e retiradas da função de onda,  $\psi$ , na *teoria do funcional da densidade*, essas propriedades são descritas pela densidade eletrônica  $\rho(r)$  que por sua vez é uma função da função de onda, e por isso é referida como um funcional da mesma. Num sistema de  $N$ -elétrons a densidade eletrônica é descrita como  $N$  vezes a integral do quadrado das funções de onda sobre as coordenadas de spin de todos os elétrons e sobre duas das variáveis espaciais.

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2, \dots, dx_N \quad (48)$$

Onde,  $\rho(r)$  é conhecida como *densidade da probabilidade* ou *densidade eletrônica*. Diferente da função de onda,  $\rho(r)$  é uma observável física e pode ser medida experimentalmente com difração de raios-X, por exemplo.

A probabilidade de achar simultaneamente um par de elétrons com spin  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  em elementos de volume  $dr_1$  e  $dr_2$  é dada pela equação:

$$p_2(x_1, x_2) = N(N-1) \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_3, \dots, dx_N \quad (49)$$

No qual a integral acima é denominada *densidade de par* e contém toda a informação sobre correlação eletrônica;  $N(N-1)$  é o número total de pares não-distintos.

Na DFT as propriedades de um sistema com  $N$ -elétrons são dependentes de apenas  $4N$  variáveis, três cartesianas e uma de spin, e, portanto, a densidade eletrônica de sistemas com spins polarizáveis é dada pela soma das densidades relacionadas a elétrons com spin up  $\rho^\uparrow(r)$  e spin down  $\rho^\downarrow(r)$ .

Nesse sentido a energia do estado fundamental de um sistema eletrônico pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica, que foi introduzido por Hohenberg e Kohn em 1964 e no qual é à base do método DFT. Uma das limitações da química quântica é caracterizar esse funcional, pois não se conhece exatamente a forma deste funcional de energia, entretanto utiliza-se de aproximações para caracterizar suas componentes.

A aproximação mais conhecida é a *LDA (Aproximação da Densidade Local)*, onde o funcional correspondente é chamado de *energia de Thomas-Fermi-Dirac*, a aproximação desse funcional gera resultados não encorajadores para sistemas moleculares, entretanto, o método Thomas-Fermi-Dirac é utilizado para construir novos funcionais que expressam as componentes da energia em função apenas da densidade eletrônica. O DFT puro falha em prover propriedades significativas em sistemas moleculares, como por exemplo, ligações químicas. Portanto, as funções de onda ainda são usadas como estepe entre a energia e densidade eletrônica.

Os métodos atuais de DFT utilizam de determinantes de Slater, para desenvolver uma solução aproximada da equação de HF, onde a energia de troca,  $E_{Xa}$  aproximada é dada como um funcional da densidade total no qual  $\alpha$  é um parâmetro ajustável:

$$E_{Xa} = \frac{-9}{4} \alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \left[ \rho_{\uparrow}^{4/3}(r) + \rho_{\downarrow}^{4/3}(r) \right] dr \quad (50)$$

Pelo *teorema de Hohenreberg-Kohn* qualquer observável pode ser escrita como um funcional da densidade no estado fundamental e que esta densidade pode ser calculada, utilizando o método variacional.

Com a aproximação de BO o estado fundamental do sistema eletrônico é resultado da posição do núcleo. E a energia cinética e potencial, que compõem o Hamiltoniano, dos elétrons, respondem a qualquer mudança no potencial externo vindo do núcleo,  $V_{ext}$ , assim como a densidade eletrônica. A energia total do estado fundamental de um sis-

tema pode ser escrita com as seguintes componentes, cada qual é uma função da densidade, tornando  $E(\rho)$  um funcional da densidade:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + U_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (51)$$

Onde,  $T_e$  é a energia cinética dos elétrons e  $U_{ee}$  é a energia intereletrônica.

A equação acima pode ser reescrita, agrupando os funcionais que são secundários a  $V_{ext}[\rho]$ :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + V_{ext}[\rho] = \int \rho(r)V_{ext}(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (52)$$

Onde,  $F_{HK}$  é um funcional universal e sua forma não depende do sistema considerado.

Se uma densidade tentativa  $\rho_{tent}$  representa o número correto dos elétrons  $N$ , então a energia calculada dessa densidade não pode ser menor que a energia verdadeira do estado fundamental do sistema:

$$E_0 \leq E[\rho_{tent}] \quad (53)$$

Para cada  $\rho_{tent}$  um Hamiltoniano eletrônico é definido, e desse  $\mathbf{H}$ , pode-se obter a função de onda correspondente ao estado fundamental. Entretanto de acordo com o princípio variacional, essa  $\psi$  não será a função do estado fundamental para o Hamiltoniano real do sistema:

$$\langle \psi | \mathbf{H} | \psi \rangle = E[\rho_{tent}] \geq E[\rho_0] \equiv E_0 \quad (54)$$

Onde,  $\rho_0$  é densidade real do estado fundamental do sistema.

A condição para minimizar o funcional de energia é ter sua derivada nula:

$$\delta E[\rho(r)] = 0 \quad (55)$$

Assim como foi utilizado no método HF, utiliza-se o método de Lagrange para restringir os problemas de minimização da energia:

A restrição utilizada é:

$$\int p(r)dr - N = 0 \quad (56)$$

A equação acima é multiplicada por  $\lambda$  e adicionada a  $E[p(r)]$ :

$$E[p(r)] - \lambda \int p(r)dr - N \quad (57)$$

Utilizando a condição da *equação 55* em (57):

$$\delta E[\rho(r)] - \delta \lambda \int \rho(r)dr = 0 \quad (58)$$

E aplicando-se algumas propriedades diferenciais de funcionais chega-se a definição de potencial externo químico expresso como um multiplicador indeterminado de Lagrange:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta[\rho(r)]} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}\rho(r)}{\delta\rho(r)} \quad (59)$$

O *método de Kohn-Sham* combina funções de onda com a aproximação da densidade, onde a energia cinética dos elétrons do sistema é calculada pela função de onda, já que a densidade eletrônica não proporciona um nível satisfatório de precisão, já que não se conhece a forma exata do funcional. O funcional da energia total do sistema é particionada nas seguintes componentes:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int [V_{ext}(r) + U_{el}(r)]\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (60)$$

Onde, a energia cinética  $T_0[\rho]$  do sistema de elétrons não-interagentes tem a mesma densidade  $\rho$  do sistema real, entretanto, por ser descrita por função de onda, não há contribuição da interação intereletrônica. No entanto este termo é corrigido pela interação clássica de Coulomb:

$$U_{el}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad (61)$$

E o potencial efetivo do núcleo é dado pela *equação 62*:

$$V_{ext} = \sum_a \frac{-Z_a}{|R_a - r|} \quad (62)$$

As outras contribuições energéticas que não são calculadas pelos outros termos estão incluídas no termo de energia de troca-correlação,  $E_{xc}[\rho]$ , que incluem o termo de troca eletrônica, o de correlação e o termo de energia cinética para corrigir  $T_0$ , já que essa não é a energia cinética real do sistema,  $E_{xc}[\rho]$  também corrige a auto-interação introduzida pelo potencial de Coulomb. Aplicando o princípio variacional e substituindo a equação 60 em (58) para minimizar a energia do sistema, tem-se que:

$$\frac{\delta E|\rho(r)|}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta E|\rho(r)|}{\delta \rho(r)} + V_{ext}(r) + U_{el}(r) + \frac{\delta E|\rho(r)|}{\delta \rho(r)} \quad (63)$$

A equação 63 acima pode ser simplificada como:

$$\frac{\delta E|\rho(r)|}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta E|\rho(r)|}{\delta \rho(r)} + V_{eff}(r) \quad (64)$$

A equação de Schroedinger agora pode ser escrita como um sistema de partículas não-interagentes que dependem apenas da densidade eletrônica:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i^{KS}(r) = \epsilon_i \varphi_i(r)^{KS} \quad (65)$$

Os orbitais KS,  $\varphi_i^{KS}(r)$ , derivados da equação acima podem ser utilizados para obter a densidade total,  $\rho(r)$  e a energia cinética do sistema,  $T_0(\rho)$ :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^{KS}(r)|^2 \quad \text{e} \quad T_0[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i^{KS} | \nabla_i^2 | \varphi_i^{KS} \rangle \quad (66 \text{ e } 67)$$

Apesar de o método DFT<sup>KS</sup> ser um método que descreve os elétrons não-interagentes movendo-se num potencial efetivo do núcleo, a interação intereletrônica está incluída no próprio termo de  $V_{eff}$ . Os orbi-



tais KS,  $\varphi_i^{KS}$  não correspondem ao sistema físico real, entretanto são próximos aos orbitais de HF.

A primeira implementação feita para o método DFT<sup>KS</sup> foi utilizar de aproximações locais pra tratar o termo de energia troca-correlação. Onde a densidade eletrônica total é separada em termos de densidade  $\alpha$  e  $\beta$  spin, se os spin não são polarizados, o método é denominado *aproximação da densidade local (LDA)*, entretanto, quando os spins são polarizáveis o método é denominado como *aproximação da densidade local de spin polarizado (LSD)*.

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (68)$$

A energia de troca é aproximada e equivale a energia de um gás homogêneo, e a energia de correlação pode ser expressa em termos de  $\rho\downarrow$  e  $\rho\uparrow$ .

$$E_c^{LSD}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_c|\rho\uparrow(r)\rho\downarrow(r)|dr \quad (69)$$

Onde,  $\epsilon_c|\rho\uparrow(r)\rho\downarrow(r)|$  é a energia de correlação para um elétron em um gás com densidades de spin  $\rho\uparrow(r)$  e  $\rho\downarrow(r)$ .

Esses funcionais locais eles dão resultados satisfatórios, entretanto a energia de troca é subestimada e a de correlação, às vezes é superestimada em até 100%. Entretanto, eles podem ser melhorados através de expansões, como por exemplo, com a *aproximação dos gradientes de expansão (GEA)*, em que o termo  $E_{xc}[\rho]$  e expandido por *séries de Taylor*. Outro método muito utilizado é o *GGA (Aproximação de Gradiente Generalizado)*, onde a expansão é realizada tentando achar a assíntota correta e utilizando métodos de escalonamento para a expansão não-lineares, que dependem somente da densidade e magnitude do gradiente em um determinado ponto, por este motivo, estes métodos são denominados *não-locais*.

$$E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \rho(r)\epsilon_c|\rho\uparrow(r)\rho\downarrow(r)\nabla\rho\uparrow\nabla\rho\downarrow|dr \quad (70)$$

A maioria desses funcionais não-locais dependem de funções complicadas em que os valores da densidade e do respectivo gradiente fazem parte de integrais. Diferente do método de HF, o DFT ele reinte-

gra a energia de correlação de elétrons com spin opostos. O DFT ainda pode utiliza a energia de troca do método de HF para originar o DFT híbrido. A acuracidade da energia será proporcional ao funcional utilizado, um dos funcionais mais utilizados é o BP86 que combina o funcional de troca de Beck com o funcional de correlação de Perdew.

O funcional de energia de correlação e do potencial de Perdew é dado pelas equações:

$$E_c^{P86}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_c^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] + \int dr d^{-1} \exp(-\theta) C(\rho) \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{\frac{4}{3}}} \quad (70)$$

$$\theta = 1,745f \left[ \frac{C(\infty)}{C(\rho)} \right] \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{7}{6}}} \quad (71)$$

$$C(\rho) = 0,001667 + \frac{0,002568 + \alpha r_s + \beta r_s^2}{1 + r_s + \delta r_s^2 + 10^4 \beta r_s^3} \quad (72)$$

$$d = 2^{\frac{1}{3}} \left[ \left( \frac{1+g}{2} \right)^{\frac{5}{3}} \pm \left( \frac{1-g}{2} \right)^{\frac{5}{3}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (73)$$

Com  $\alpha = 0,023266$ ,  $\beta = 7,389 \cdot 10^{-6}$ ,  $\gamma = 8,723$ ,  $\delta = 0,472$  e  $f = 0,11$

Para o potencial:

$$\begin{aligned} v_{c\alpha}^{P86} = v_{c\sigma}^{LSD} - d^{-1} \exp(-\theta) C(\rho) \rho^{-\frac{1}{3}} & \left[ \frac{(2-\theta)\nabla^2\rho}{\rho} \right. \\ & - \left( \frac{4}{3} - \frac{11\theta}{3} - \frac{7\theta^2}{6} \right) \frac{|\nabla\rho^2|}{\rho^2} \left. \right] + \frac{\theta(\theta-3)\nabla\rho\nabla|\nabla\rho|}{\rho|\nabla\rho|} \\ & - \frac{5\rho^{\frac{1}{3}}n^{\frac{2}{3}} - \sigma}{6d^2\rho^4} \left[ 2^{\frac{2}{3}}(1-\theta)\rho - \sigma|\nabla\rho|^2 - 2^{\frac{2}{3}}(2-\theta)\rho\nabla\rho \right. \\ & \left. - \sigma\nabla\rho \right] + d^{-1} \exp(-\theta) \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{\frac{4}{3}}} (n^2 - 1) \frac{dC}{d\rho} \quad (74) \end{aligned}$$

O funcional de energia de troca e potencial de Becke é dado pelas equações 75-78:

$$E_X^{BEC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_X^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \sum_\sigma \int dr \rho_\sigma^{\frac{4}{3}} \frac{bX_\sigma^2}{1 + 6bX_\sigma \sinh^{-1}X_\sigma} \quad (75)$$

Onde,

$$X_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\alpha|}{\rho_\sigma^{\frac{4}{3}}} \quad \text{e} \quad b = 0,0042 \quad (76)$$

$$v_{X\sigma}^{BEC} = v_{X\sigma}^{LSD} + \frac{\partial(\epsilon_X^{NL}\rho)}{\partial\rho_\sigma} - \sum_i \frac{\partial}{\partial X_i} \frac{\partial(\epsilon_X^{NL}\rho)}{\partial\rho_{\sigma,X_i}} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} v_{X\sigma}^{NL} = & -bF\rho_\sigma^{-\frac{4}{3}}\frac{4}{3}\rho_\sigma^{\frac{5}{3}}X_\sigma^2 - \nabla^2\rho_\sigma \left( 1 + F \left( 1 - \frac{6bX_\sigma^2}{\sqrt{1+X_\sigma^2}} \right) \right) \\ & + 6bF\nabla\rho_\sigma \cdot \nabla X_\sigma \{ (1 + 2F)\sinh^{-1}X_\sigma \} \\ & + \frac{X_\sigma}{\sqrt{1+X_\sigma^2}} \left[ \frac{1}{1+X_\sigma^2} + 2F \left[ 2 - \frac{6bX_\sigma^2}{\sqrt{1+X_\sigma^2}} \right] \right] \end{aligned} \quad (78)$$

Com 
$$F = \frac{1}{1+6bX_\sigma \sinh^{-1}X_\sigma} \quad (79)$$

Como pode ser observado nas equações 70 e 75, ambos funcionais corrigem o funcional da energia de troca de Dirac-Slater, dado pelas equações:

$$E_x^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int dr \rho \epsilon_x(\rho, \zeta) \quad (80)$$

Onde,

$$\epsilon_x(\rho, \lambda) = \epsilon_x^0(\rho) + [\epsilon_x^1(\rho) - \epsilon_x^0(\rho)]f(\zeta) \quad (81)$$

$$\epsilon_x^0(\rho) = \epsilon_x(\rho, 0) = C_x \rho^{\frac{1}{3}} \quad (82)$$

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad \text{e} \quad f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} - 2}{2 \left( 2^{\frac{1}{3}} - 1 \right)} \quad (83 \text{ e } 84)$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad \text{e} \quad v_{x\sigma}^{LSD} = \frac{\delta E_x^{LSD}}{\delta \rho_\sigma} = \left( \frac{6}{\pi} \rho_\sigma \right)^{\frac{1}{3}} \quad (85 \text{ e } 86)$$

Com o desenvolvimento de novos funcionais cálculos modernos de DFT têm sido empregados desde em moléculas pequenas até complexos de metais de transição. Para complexos metálicos, biomoléculas, polímeros e macromoléculas, DFT tem sido a melhor opção, devido ao baixo custo computacional quando comparado a outros métodos como CI, CCSD, MP2, que também resgatam a energia de correlação eletrônica. Cálculos DFT, dependendo do nível de teoria utilizado, têm dado resultados próximos ao MP2. Diferente dos métodos tradicionais *ab initio*, DFT não apresenta problemas em tratar metais de transição. Entretanto, uma das desvantagens do DFT, é não saber exatamente a densidade eletrônica real do sistema, por ser um método aproximado. Outra grande desvantagem, a maioria dos funcionais de tratam apenas o estado fundamental do sistema, para estudar estados excitados é necessário outra abordagem como o DFT-TD (Dependente do Tempo)

Em um cálculo DFT, a partir da geometria inserida e do nível de teoria escolhido funcional/função de base, é calculada a densidade tentativa, e a partir desta é estabelecido um grid de densidade e o potencial de correlação-troca. Depois que os elementos da matriz e as integrais de sobreposição são computados, as equações KS são resolvidas para os coeficientes de expansão para os orbitais KS serem obtidos. A partir dos novos orbitais é novamente calculada a densidade ou energia, se esta muda substancialmente, o ciclo acima é repetido. Com a nova densidade eletrônica é calculado as novas coordenadas atômicas, em que novamente são computadas as integrais de Coulomb e o potencial de correlação-troca. Conjuntos auxiliares de bases também podem ser usados para facilitar o cálculo da densidade de carga e do potencial.

## E. Técnicas Computacionais

As técnicas presentes neste trabalho, para o estudo da natureza das ligações e das interações nos complexos metálicos podem ser divididas em dois grandes grupos: a) as análises energéticas (Su-Li EDA e NBO) e b) as análises topológicas (QTAIM e ELF).

## 1. Análise de Decomposição de Energia (Su-Li EDA)<sup>62</sup>

A análise de decomposição de energia (EDA) formulada por Morukuma<sup>63,64</sup> em 1970 e depois modificada por Ziegler e Rauk,<sup>65</sup> é uma importante ferramenta que fornece *insights* importantes sobre interações intermoleculares através da decomposição da energia total de interação obtida por HF, em vários termos, como eletrostático, repulsão, polarização e transferência de carga. Entretanto, vários algoritmos têm sido desenvolvidos, para tratar problemas de muitos corpos, um deles é o LMO-EDA, em que os orbitais moleculares estão localizados.

O LMO-EDA pode ser realizado para cálculo DFT, onde a energia total de interação é a soma das contribuições energéticas dos termos eletrostáticos, Pauli e orbital. Recentemente, foi desenvolvido por Su e Li<sup>62</sup> uma nova extensão do método de Kitaura e Morokuma, Ziegler e Rauk, utilizando método de Hayes e Stone.<sup>66</sup>

Nesta nova implementação os termos energéticos eletrostáticos, repulsão e troca são isolados devido à aplicação do método Hayes e Stone, que separa essas contribuições da energia de interação de Heitler-London, que é originada devido ao produto antissimétricos HF dos spins orbitais do monômero. Neste método a energia de polarização, definida como a “energia de relaxação dos orbitais” equivale à energia de interação eletrônica para o método HF-Slater de Ziegler e Rauk. A energia de dispersão é obtida via supramolecular utilizando métodos de correlação como MP2 e CCSD.<sup>62</sup>

Neste contexto a análise Su-Li EDA é uma importante ferramenta para investigar a natureza da ligação química. Para o método DFT<sup>KS</sup> esta técnica é baseada no estudo dos termos energéticos, obtidos de um complexo, por exemplo, devido a sua decomposição em dois ou mais fragmentos. A energia total de interação entre esta interação instantânea do fragmento A, da molécula X, é definida como  $\Delta E_{total}^{KS}$ :<sup>62</sup>

$$\Delta E_{total}^{KS} = E_X^{KS} - \sum_A E_A^{KS} \quad (87)$$

A equação 87 pode ser reescrita utilizando uma função de onda mono-determinantal, onde um conjunto de orbitais ortonormais a descrevem:

$$\Delta E_{total}^{KS} = \sum_i^{\alpha,\beta} h_i + \frac{1}{2} \sum_i^{\alpha,\beta} \sum_j^{\alpha,\beta} \langle ii|jj \rangle + E_x[p^\alpha, p^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E^{nuc} \quad (88)$$

Onde, as integrais de um e dois elétrons são descritas como  $h_i$  e  $\langle ii|jj \rangle$ , respectivamente.  $E^{nuc}$  é a energia nuclear de repulsão.  $E_x$  e  $E_c$  são os funcionais de troca e correlação, respectivamente e que dependem das funções de densidade eletrônica alfa-spin e beta-spin:

$$p^\alpha = \sum_i^\alpha \Psi_i \Psi_i \quad (89a)$$

$$p^\beta = \sum_i^\beta \Psi_i \Psi_i \quad (89b)$$

A energia total de interação,  $\Delta E_{total}^{KS}$  pode ser decomposta em cinco termos:

$$\Delta E_{total}^{KS} = \Delta E^{elstat} + \Delta E^{troca} + \Delta E^{rep} + \Delta E^{pol} + \Delta E^{disp} \quad (90)$$

Onde,  $\Delta E^{elstat}$  corresponde a atração Coulombiana eletrostática entre os fragmentos,  $\Delta E^{troca}$  é o termo de troca,  $\Delta E^{rep}$  corresponde a repulsão intereletrônica entre os fragmentos,  $\Delta E^{pol}$  é o termo de polarização e corresponde à interação entre os orbitais dos fragmentos e  $\Delta E^{disp}$  é o termo de dispersão.

## 2. Orbital Natural de Ligação (NBO)<sup>67</sup>

Os NBOs são intermediários entre os orbitais atômicos de base e os orbitais moleculares canônicos, dentro da série de orbitais:

$$OAs \rightarrow NAOs \rightarrow NHOs \rightarrow NBOs \rightarrow NLMOs \rightarrow MOs$$

Os *orbitais naturais* (OAs) são orbitais atômicos escolhidos pela função de onda como sendo ótimos em sua própria descrição, portanto são intrínsecos a função de onda,  $\psi$ , e independem da escolha das funções de base que descrevem  $\psi$ , sejam elas Gaussianas, de Slater, etc. O conjunto de *orbitais naturais*  $\{\phi_i\}$  de uma função de onda  $\psi$  é dado como:

$$\Gamma \phi_k = \rho_k \phi_k \quad (k = 1, 2, 3, \dots) \quad (91)$$

Onde,  $\rho_k$  é o autovalor da equação 91 e representa a *população* ou *ocupação* da autofunção  $\phi_k$  para o operador de densidade eletrônica  $\Gamma$  que atua sobre  $\psi$ .

Se  $\rho_\varphi$  é a ocupação eletrônica de um orbital “tentativa” ( $\varphi$ ):

$$\rho_\varphi = \langle \varphi | \Gamma | \varphi \rangle \quad (92)$$

Então pelo princípio de *exclusão de Pauli*:

$$0 \leq \rho_k \leq 2 \quad (93)$$

A equação 92 é resolvida geralmente escolhendo orbitais de bases que não precisam ser necessariamente ortogonais,  $\phi_k$  independe da escolha dos orbitais de base que descrevem  $\psi$ , já que são intrínsecos e unicamente dependentes da mesma.

Diferente dos OAs, os *orbitais naturais atômicos* (NAOs),  $^A \phi_k$ , dependem da escolha da base e são descritos, como orbitais naturais localizados de um-centro, correspondendo aos orbitais efetivos de um átomo A no ambiente molecular. Há duas características que diferem NAOs dos OAs, assim como os orbitais de base, a dependência do mesmo com a carga atômica efetiva e as características nodais.

A difusão espacial dos NAOs é dependente da carga atômica efetiva no ambiente molecular, se a carga é mais concentrada no o átomo este é dito catiônico, se a carga é mais difusa no átomo este é dito aniônico. As franjas exteriores dos NAOs incorporam as características nodais devido ao confinamento estérico no ambiente molecular. Os NAOs de valência do átomo A incorporam adequadamente os nós internos preservando a ortogonalidade do seu próprio núcleo e também os

nós externos, preservando a ortogonalidade dos orbitais preenchidos em outro átomo B.

$$\langle \varphi_j^A | \varphi_k^B \rangle = \delta_{j,k} \delta_{A,B} \quad (94)$$

(Condição de Ortogonalidade Intra A e Inter B)

Essas duas características são necessárias para as propriedades estéricas reais no ambiente molecular, que são ignoradas na descrição dos OAs e nos orbitais de base.

Entretanto existem alguns algoritmos que retiram a ortogonalidade interatômica, dando origem aos *orbitais naturais atômicos pré-ortogonais (PNAOs)*. A diferença energética entre os PNAOs e NAOs equivale ao efeito estérico no ambiente molecular, onde a descrição dos PNAOs, tornam-se quase que equivalente a descrição dos AOs, o que faz dos NAOs uma representação muito mais acurada do âmbito eletrônico.

Os *orbitais naturais de ligação, NBOs*, são orbitais descritos por poucos centros localizados, que representam a estrutura de Lewis dos pares eletrônicos mais prováveis de maior peso da densidade eletrônica total. O módulo NBO procura todas as possibilidades de ligações e pares eletrônicos, originando estruturais naturais de Lewis e de não-Lewis, cada estrutura por sua vez é associada a uma função de onda única. O NBO não é sensível ao método ou a base, já que eles dependem somente de  $\psi$ .

Algebricamente, os NBOs,  $\Omega_{AB}$ , são compostos por *orbitais naturais híbridos (NHOs)*,  $h_A$ , que são, por sua vez, combinações lineares de NAOs.

$$h_A = \sum_k a^k \varphi_k^A \quad (95)$$

$$\Omega_{AB} = a_A h_a + a_B h_b \quad (96)$$

Onde,  $a_A$  e  $a_B$  são os coeficientes de polarização, se  $a_A = a_B$  a interação é dita covalente, entretanto, se  $a_A \geq a_B$  a interação é dita iônica.

Os NBOs são classificados de acordo com a combinação linear que os formam, se estes forem contribuições puras de NAOs, são denominados *core-NBOs* (caroço), se estes forem formados por um centro,  $h_A$ , são denominados como *LP-NBOs* (par isolado), entretanto a combi-



nações lineares de dois centros dá origem, aos  $BD$ - $NBOs$  (NBO ligantes- $\Omega_{AB}$ ) e aos  $BD^*$ - $NBOs$  (NBOs antiligantes- $\Omega_{AB}^*$ ).

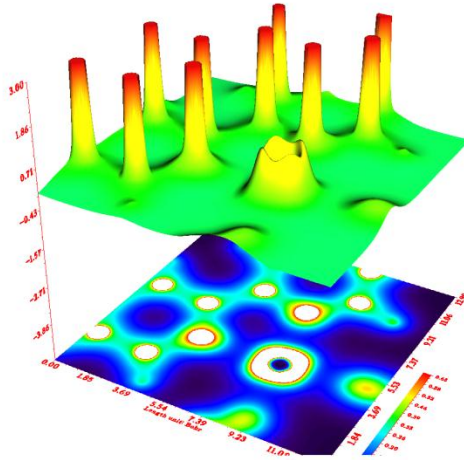
$$\Omega_{AB}^* = a_B h_A - a_A h_B \quad (97)$$

Além de fornecer informações da estrutura eletrônica em termos de orbitais naturais de ligação, bem como sua natureza e magnitude, o módulo NBO permite calcular ordem de ligação, cargas de Mulliken, Loewdin, bem como população, além de realizar a análise populacional natural (NPA), gerar orbitais moleculares HOMO e LUMO, a partir dos NLMOs (Orbitais Moleculares Naturais Localizados).

### 3. Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM)<sup>68</sup>

A QTAIM, desenvolvida pelo Prof. Richard Bader e colaboradores utiliza de observáveis quânticas, como a densidade eletrônica  $\rho(r)$ , para explicar a transferibilidade das propriedades de determinados átomos ou grupos funcionais nas moléculas.

A molécula ou fragmento nesta teoria é constituída de núcleos, que representam os máximos locais da densidade eletrônica (atratores de densidade). E como consequência dos domínios de máximo do núcleo na distribuição da densidade eletrônica, ocorre a associação de um átomo com uma região delimitada no espaço, em que seus limites são determinados pelo balanço das forças vizinhas que exercem sobre os elétrons, originando mapas de relevo da densidade eletrônica, figura 4.



**Figura 4** Mapa de relevo da densidade eletrônica do fragmento [Ru-2,2-bipiridina].

Em algum ponto no espaço delimitado por  $\rho(r)$ , tem-se que a primeira derivada é nula, este ponto é chamado de *ponto crítico* (CP). Em cada direção,  $x$ ,  $y$  e  $z$  no CP as derivadas individuais da  $\rho(r)$  são nulas e, portanto, também o operador  $\nabla$ :

$$\nabla\rho = \mathbf{i} \frac{d\rho}{dx} + \mathbf{j} \frac{d\rho}{dy} + \mathbf{k} \frac{d\rho}{dz} \begin{cases} = \mathbf{0} \text{ (no CP e em } \infty) \\ \text{Geralmente } \neq \mathbf{0} \text{ (para outros pontos)} \end{cases} \quad (98)$$

O máximo valor de  $\rho(r)$  em um ponto constitui um tipo de CP, o *ponto crítico nuclear* (NCP). Entretanto, para discriminar locais de máximo e mínimo é necessário levar em consideração as segundas derivadas. No total são nove segundas derivadas de  $\rho(r)$  e estas podem ser arranjadas em uma matriz, chamada *Hessiana*, no qual avalia um determinado CP localizado na posição  $r_c$ :

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{d^2\rho}{dx^2} & \frac{d^2\rho}{dxdy} & \frac{d^2\rho}{dxdz} \\ \frac{d^2\rho}{dydx} & \frac{d^2\rho}{dy^2} & \frac{d^2\rho}{dydz} \\ \frac{d^2\rho}{dzdx} & \frac{d^2\rho}{dzdy} & \frac{d^2\rho}{dz^2} \end{pmatrix} \quad (99)$$

A matriz Hessiana pode ser diagonalizada, originando a matriz abaixo:

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \frac{d^2\rho}{dx^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{d^2\rho}{dy^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{d^2\rho}{dz^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (100)$$

Onde, os elementos da diagonal principal,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ , representam as curvaturas da  $\rho(r)$  em cada eixo. A soma ou traço desses elementos da diagonal principal é chamado de *Laplaciano da densidade* ( $\nabla^2\rho(r)$ ).

$$\nabla^2\rho(r) = \nabla \cdot \nabla\rho(r) = \underbrace{\frac{d^2\rho(r)}{dx^2}}_{\lambda_1} + \underbrace{\frac{d^2\rho(r)}{dy^2}}_{\lambda_2} + \underbrace{\frac{d^2\rho(r)}{dz^2}}_{\lambda_3} \quad (101)$$

Os diferentes tipos de CPs são classificados pelo  $rank(w)$  e pela sua *signature*( $\sigma$ ). Em que o  $rank$  é o número de curvaturas não nulas e, portanto, este número é fixo e igual a 3. A *signature* é a soma algébrica dos sinais das curvaturas, cada qual tem valor de  $\pm 1$  dependendo se ela é negativa ou positiva.

Os CPs podem ser representados como CP(3, $\sigma$ ) e classificados como:

- 1) (3, -3) *Ponto Crítico Nuclear* (NCP) - Três curvaturas negativas,  $\rho(r)$  é um máximo local;
- 2) (3, -1) *Ponto Crítico de Ligação* (BCP) - Duas curvaturas negativas,  $\rho(r)$  é um máximo no plano definido pelas duas curvaturas mas é um mínimo local ao terceiro eixo perpendicular a esse plano;
- 3) (3, +1) *Ponto Crítico de Anel* (RCP) - Duas curvaturas positivas,  $\rho(r)$  é um mínimo no plano definido pelas duas curvaturas mas é um máximo local ao terceiro eixo perpendicular a esse plano;
- 4) (3, +3) *Ponto Crítico de Gaiola* (CCP) - Três curvaturas positivas,  $\rho(r)$  é um mínimo local.

O número de CPs que coexistem numa molécula devem seguir uma relação restrita topológica, a relação de *Poincaré-Hopf*:

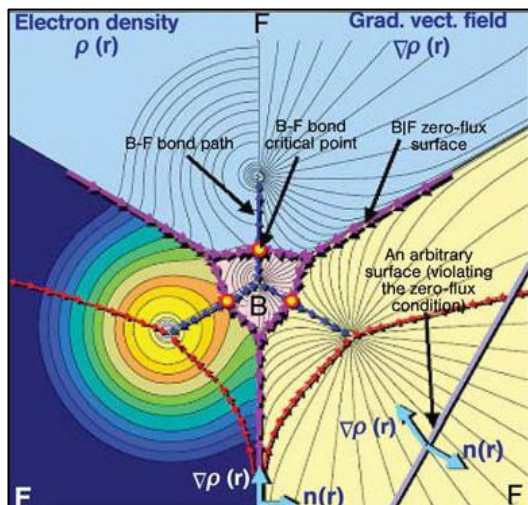
$$n_{NCP} - n_{BCP} + n_{RCP} - n_{CCP} = 1 \quad (102)$$

Onde,  $n$  é o número total de CPs referido ao índice.

Se uma molécula não segue a relação de Poincaré-Hopf dada pela *equação 102*, diz-se que esta molécula apresenta instabilidade topológica. O máximo da densidade encontrada em torno do núcleo compõe uma rica topologia, que naturalmente divide o espaço molecular em regiões mononucleares,  $\Omega$ , denominadas como *átomos em moléculas*. A superfície vizinha que rodeia o átomo possui vetores gradientes de fluxos zero de densidade eletrônica onde nenhum desses vetores gradientes se cruzam em nenhum ponto, o que é equivalente satisfazer a condição:

$$\nabla\rho(r).n(r) = 0 \text{ (para todos } r \text{ pertencentes a superfície } S(\Omega)) \quad (103)$$

Como pode ser observado na figura 5, essas linhas de campo vetoriais formam uma superfície de fluxo zero, onde o espaço molecular é dividido em regiões mononucleares denominadas *bacias atômicas*. Todas as linhas de campo vetoriais que pertencem a uma bacia atômica convergem somente a um núcleo, que atua como atrator desses campos vetoriais de densidade, repartindo uma porção do espaço físico associado com um núcleo, onde é identificado como uma bacia de um átomo em uma molécula (AIM). Portanto, nesta teoria o átomo em uma molécula é visto como a união de um núcleo com sua bacia associada. Cada bacia é delimitada por uma ou mais superfícies de fluxo-zero, alternativamente e equivalentemente, o átomo em uma molécula pode ser definido como uma região do espaço delimitada por uma ou mais superfícies de fluxo zero.



**Figura 5** Densidade eletrônica (esquerda) e o campo de vetor gradiente (direita) da densidade no plano molecular do  $\text{BF}_3$ . As setas azuis conectando os núcleos traçam o caminho de ligação. As linhas magentas delimitando as bacias atômicas traçam a interseção das superfícies de fluxo-zero com o plano. Os pequenos círculos dispostos nos três caminhos de ligação representam os pontos críticos de ligação (BCP - sigla em inglês). Fonte: Matta e Boyd<sup>107</sup>. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduzido com permissão.

Além dos gradientes de linhas de campos vetoriais de fluxo zero que acompanham dois átomos ligados numa molécula, existe também no espaço real, uma única linha que localiza o máximo de densidade eletrônica, essa linha é denominada *caminho de ligação (BP)*, no qual é um indicador universal de ligação química. No caminho de ligação é encontrado um único ponto, que possui menor valor da densidade eletrônica, o BCP, é neste ponto em que os caminhos de ligação interceptam a superfície de fluxo zero entre dois átomos, separando-os.

A QTAIM pode fornecer, através da densidade eletrônica, propriedades atômicas e propriedades de ligação química. Dentro das propriedades de ligação como ordem de ligação, raio de ligação, densidade energética, etc... destacam-se *o Laplaciano* e *a elipticidade*. Como o *Laplaciano* é a soma da segunda derivada da densidade sobre os planos  $x$ ,  $y$ , e  $z$ , em um CP, ele indica as regiões onde a carga local está reduzida ou concentrada. Para um BCP, a carga estará localizada num plano e

reduzida no eixo perpendicular a esse plano. De acordo com o valor do Laplaciano no BCP entre dois átomos pode-se associá-lo a um caráter predominante de interação. Se o Laplaciano é negativo ( $\nabla^2 \rho(r) < 0$ ), a interação é dita como covalente, onde a densidade local está concentrada fortemente ligada e compressada em sua distribuição média, caracterizando uma base de Lewis. Entretanto, se o Laplaciano é positivo ( $\nabla^2 \rho(r) > 0$ ) no BCP, caracteriza uma interação de camada fechada (iônica, van der Waals, hidrogênio), onde a densidade local está reduzida e expandida na sua distribuição média.

Outra propriedade que é muito utilizada para caracterizar a natureza de ligações químicas é a *elipticidade* ( $\varepsilon$ ). A elipticidade mede a extensão em que a densidade eletrônica é preferencialmente acumulada em um determinado plano no BCP. Ela sirva como uma ferramenta útil para medir o caráter- $\pi$  de uma ligação. Se  $\lambda_1 = \lambda_2$ ,  $\varepsilon \rightarrow 0$  e a ligação é dita simétrica no eixo e está entre o limite de simples e tripla ligação, entretanto quando apresenta valores não muito próximos de zero, entre 0,2-0,4, atribui-se o caráter de dupla ligação.

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (\lambda_1 \geq \lambda_2) \quad (104)$$

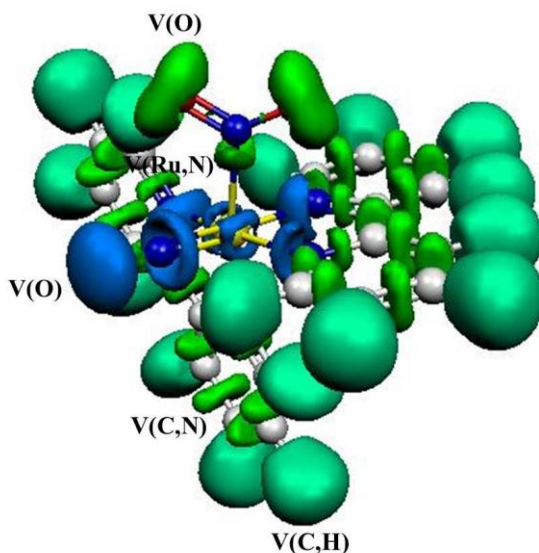
#### 4. Função de Localização Eletrônica (ELF)<sup>68,69</sup>

Juntamente com a QTAIM, o ELF compõe a *topologia da química quântica* (QCT) e como um complemento da mesma, fornece informações adicionais sobre ligações e pares isolados de elétrons através da análise dos vetores gradientes da função de localização eletrônica.

A *teoria de valência de Lewis* (VB) trata as moléculas como átomos conectados por ligações químicas, no qual o átomo é constituído por um núcleo (neste caso constituído pelo núcleo efetivo e elétrons mais internos) e elétrons de valência, no qual o arranjo destes elétrons diferencia as diferentes estruturas eletrônicas encontradas nos elementos da tabela periódica. Na descrição da VB, as ligações químicas surgem pelo compartilhando desses elétrons, ditos como *elétrons ligantes*. Um dos objetivos dessa teoria é prever a estrutura eletrônica mais provável com a utilização de regras, como a do octeto. Entretanto, esta aproximação química peca em alguns conceitos e principalmente por não ter um modelo matemático que a sustente.

A QCT resgata e consolida a teoria VB, assumindo que existe uma função local, em que um gradiente de campo permite particionar o espaço molecular em volumes não sobrepostos, chamados de *bacias*.

As bacias podem ser classificadas como *caroço* (*C*) ou *valência* (*V*). O núcleo atômico (elétrons mais internos) corresponde a bacia de caroço, enquanto os elétrons de valência e pares isolados constituem as bacias de valência. Sendo essas bacias classificadas, de acordo com sua ordem sináptica. As bacias monossinápticas  $V(A)$ , correspondem a pares de elétrons isolados pelo modelo de Lewis e as bacias polissinápticas,  $V(A,B,C,...)$  correspondem aos pares de elétrons compartilhados pelo modelo de Lewis. Bacias de valência dissinápticas são representadas por  $V(A,B)$  e correspondem a ligações de dois-centros, enquanto bacias trissinápticas por  $V(A,B,C)$  e correspondem a ligações de três-centros, etc. (figura 6)



**Figura 6** Representação das bacias na descrição ELF para o complexo  $cis$ -[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(2,2-bipiridina)]<sup>2+</sup>. Onde, as bacias em azul escuro são de ordem monossináptica e representam os pares de elétrons isolados dos átomos, as bacias em verde claro são de ordem dissináptica, e são bacias protonadas, e as bacias em verde são de ordem dissináptica.

As bacias de valência ou de caroço são caracterizadas pela sua população eletrônica, que é dada pela integral da densidade eletrônica sobre a bacia. Se  $\Omega_i$  é o volume de qualquer bacia, independente do tipo e natureza, então:

$$N(\Omega_i) = \int \rho(r) dr = \langle \psi | N(\Omega_i) | \psi \rangle \quad (105)$$

Onde,  $\rho(r)$  é a densidade de um elétron em  $r$ .

A população da densidade de spin pode ser calculada pela equação 106 e a população dos pares, pode ser calculada pelas equações 107a e 107b.

$$\langle S_z \rangle_{\Omega_i} = \frac{1}{2} \int (\rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r)) dr \quad (106)$$

$$P^{\sigma\sigma}(\Omega_i) = \int dr_1 \int \pi^{\sigma\sigma}(r_1, r_2) dr_2 \quad (107a)$$

$$P^{\sigma\sigma'}(\Omega_i) = \int dr_1 \int \pi^{\sigma\sigma'}(r_1, r_2) dr_2 \quad (107b)$$

Onde,  $\pi^{\sigma\sigma}$  e  $\pi^{\sigma\sigma'}$  representam as funções de pares com elétrons de mesmo spin e spin opostos, respectivamente.

A variância,  $\sigma^2$ , das população nas bacias fornece o grau de deslocalização eletrônica, quanto menor for a variância, maior será a localização do par eletrônico na bacia. Como pode ser observado na equação 108,  $\sigma^2$  é uma função da população eletrônica e do volume da bacia.

$$\sigma^2(N, \Omega_i) = \int dr_1 \int \pi(r_1, r_2) dr_2 + N(\Omega_i) - [N(\Omega_i)]^2 \quad (108)$$

Onde,  $\pi(r_1, r_2)$  é a função do par eletrônico.

A variância também pode ser reescrita como a soma das contribuições decorrente das outras bacias:

$$\sigma^2(N, \Omega_i) = \sum_{j \neq i} N(\Omega_i) N(\Omega_j) - P(\Omega_i, \Omega_j) \quad (109)$$

Na expressão acima  $N(\Omega_i)N(\Omega_j)$  é o número de elétrons esperado na



população da bacia, enquanto  $P(\Omega_i, \Omega_j)$  é número real dos pares obtidos pela *equação 105*.

## V. Referências Bibliográficas

- 1 C. Nathan, *FASEB J.*, **1992**, 6, 3051-3064
- 2 J. Marin and C. F. Sanches-Ferrer, *Gen. Pharmac*, **1990**, 21, 575-587.
- 3 L. J. Ignarro, Nitric Oxide: Biology and Pathobiology, 2000, 1ed, Academic Press, San Diego.
- 4 J. D. Laskin, D. E. Heck, D. L. Laskin, *TEM*, **1994**, 9, 377-382.
- 5 M. T. Gladwin, J. H. Crawford, R. P. Patel, *Free Radical Biology and Medicine*, **2004**, 36, 707-717.
- 6 R. Motterlini, K. D. Vandergriff, M. Winslow, *Transfusion Medicine Reviews*, **1996**, 10, 77-84.
- 7 H. Kolb, V. Kolb-Bachofen, *Immunology Today*, **1992**, 157-160.
- 8 T. J. Anderson, I. T. Meredith, P. Ganz, A. P. Selwyn, A. C. Yeung, *Journal of the American College of Cardiology*, **1994**, 24, 555-566.
- 9 J. Loscalzo, G. Welch, *Progress in cardiovascular diseases*, **1995**, 38, 87-104.
- 10 R. Rastaldo, *Life Sciences*, **2007**, 81, 779-793.
- 11 S. Low, *Molecular Aspects of Medicine*, **2005**, 26, 97-138.
- 12 D. L. H. Williams, *Nitrosation Reactions and the Chemistry of Nitric Oxide*, **2004**, Elsevier B. V., 187-198.
- 13 R. F. Furchgott, J. V. Zawadzki, *Nature*, **1980**, 288, 373-376.
- 14 E. Culotta and D. E. Koshland, *Science*, **1992**, 258, 1861-1865.
- 15 J. N. Bates, *Neuroprotocols: A Companion to Methods in Neurosciences*. **1992**, 1, 99-107.
- 16 R. M. Palmer, A. G. Ferrige, S. Moncada, *Nature*, **1987**, 327, 524-526.
- 17 S. Moncada, R. M. J. Palmer, E. A. Higgs, *Pharmacological Reviews*, **1991**, 43, 109-142.
- 18 D. A. Wink, J. B. Mitchell, *Free Radicals Biol Med*, **1998**, 25, 434-456.
- 19 A. Mulsch, *Nitric Oxide and Host Defense*, 39th Forum in Immunology, 561-565.
- 20 N. L. Lohr, A. Keszler, P. Pratt, M. Binengraber, D. C. Warltier, N. Hogg, *Journal of Molecular and Cellular Cardiology*, **2009**, 47, 256-263.9
- 21 J. C. M. Pereira et al, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2010**,

- 45, 4180-4187.
- 22 D. M. Payen, *Clinics in Chest Medicine*, **2000**, 21, 519-529.
- 23 S. Burney, J. L. Caulfield, J. C. Niles, J. S. Wishnok, S. R. Tannenbaum, *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, **1999**, 424, 37-49.
- 24 D. Wink, *Free Radical Biology and Medicine*, **2003**, 34, 951-954.
- 25 S. M. Sagar, G. Singh, D. I. Hodson, A. C. Whitton, *Cancer Treatment Reviews*, **1995**, 21, 159-181.
- 26 M. G. Cifone, L. Cironi, M. A. Meccia, P. Roncaioli, C. Festuccia, G. De Nuntiis, S. D Aló, A. Santoni, *Advances in Neuroimmunology*, 1995, 5, 443-461.
- 27 A. G. Tennyson, S. J. Lippard, *Chemistry & Biology*, **2011**, 18, 1211-1220.
- 28 V. H. C. Silva, M. P. Martins, H. C. B de Oliveira, A. J. Camargo, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **2011**, 29, 777-783.
- 29 E. Tfouni et al, *Nitric Oxide*, **2012**, 26, 38-53.
- 30 P. De, T. K. Mondal, S. M. Mobin, G. K. Lahiri, *Inorganica Chimica Acta*, **2011**, 372, 250-258.
- 31 P. C. Ford, L. E. Laverman, *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, 249, 391-403.
- 32 B. Machura, *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, 249, 2277-2307.
- 33 A. Klein et al, *Polyhedron*, **2010**, 29, 2553-2559.
- 34 P. C. Ford et al, *Coordination chemistry Reviews*, **1998**, 171, 185-202.
- 35 C. De La Cruz, N. A. Sheppard, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2011**, 78, 7-28.
- 36 J. B. Raynor, *Inorganica Chimica Acta*, **1972**, 62, 347-348.
- 37 M. J. Clarke, *Coordination Chemistry Reviews*, **2003**, 236, 209-233.
- 38 Z. Carneiro et al, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2011**, 105, 1035-1043.
- 39 A. L. Noffke et al. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 696, 1096-1101.
- 40 M. Matiková-Mařarová, R. Novotná, Z. Trávníček, *Journal of Molecular Structure*, **2010**, 977, 203-209.
- 41 O. V. Sizova, V. V. Sizov, V. I. Baranovski, *Journal of Molecular Structure*:

- THEOCHEM*, **2004**, 683, 97-102.
- 42 H. Giglmeier, T. Kerscher, P. Klüfers, S. Schaniel, T. Woike, *Dalton Transactions*, **2009**, 9113.
- 43 T. E. Bitterwolf, *Inorganic Chemistry Communications*, **2008**, 11, 772-773.
- 44 D. V. Fomitchev, I. Novozhilova, P. Coppens, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 6813-6820.
- 45 P. Coppens, I. Novozhilova, A. Kovalevsky, *Chemical Reviews*, **2002**, 102, 861-884.
- 46 N. V. Ivanova, O. O. Lyubimova, O. V. Sizova, *Journal of Structural Chemistry*, **2005**, 46, 752-755.
- 47 I. Calandrelli, F. de S. Oliveira, G. Liang, Z. N. da Rocha, E. Tfouni, *Inorganic Chemistry Communications*, **2009**, 12, 591-595.
- 48 P. G. Zanichelli, H. F. G. Estrela, R. C. Spadari-Bratfisch, D. M. Grassi-Kassisse, D. W. Franco, *Nitric Oxide*, **2007**, 16, 189-196.
- 49 O. Lyubimova, O. V. Sizova, C. Loschen, G. Frenking, *Journal of Molecular Structure*, **2008**, 865, 28-35.
- 50 G. F. Caramori, G. Frenking, *Croatica Chemica Acta*, **2009**, 82, 219-232.
- 51 E. Tfouni, et al. *Nitric Oxide*, **2012**, 26, 38-53.
- 52 E. Tfouni, K. Q. Ferreira, F. G. Doro, R. S. da Silva, Z. N. Rocha, *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, 249, 405-418.
- 53 F. G. Doro, U. P. Rodrigues-Filho, E. Tfouni, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 307, 405-417.
- 54 K. Q. Ferreira, F. G. Doro, E. Tfouni. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 300, 543-552.
- 55 F. O. N. Silva, M. C. L. Cândido, A. K. M. Holanda, I. C. N. Diógenes, E. H. S. Sousa, L. G. F. Lopes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2011**, 105, 624-629.
- 56 R. da S. Vidal et al, *Inorganic Chemistry Communications*, **2012**, 15, 93-96 (2012).
- 57 G. F. Caramori, A. G. Kunitz, K. F. Andriani, F. G. Doro, G. Frenking, E. Tfouni, *Dalton Transactions*, **2012**, 41, 7327-7339.
- 58 S. M. Jørgensen, *Z. Anorg. Chem.* **1898**, 5, 168-172.
- 59 K. I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori, *Computational Chemistry and Molecular Modeling*,

- 2008, Springer, Cap. 1, 5, 6 e 9. 604.
- 60 C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, **2004**, 2, Cap. 1, 6 e 8.
- 61 F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, **2007**, 2, Cap. 3, 5 e 6.
- 62 P. Su., H. Li, *The Journal of Chemical Physics*, **2009**, 131, 014102.
- 63 K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55, 1236-1244.
- 64 K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.*, **1977**, 10, 294-300.
- 65 T. Ziegler and A. Rauk, *Theor. Chim. Acta*, **1977**, 46, 1-10.
- 66 I. C. Hayes, A. J. Stone, *Molec. Phys.*, **1984**, 53, 83-105.
- 67 F. Weinhold, C. R. Landis, *Chemistry Education*, **2001**, 2 (2), 91-104.
- 68 C. F. Matta, R. J. Boyd. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, **2007**, Wiley-VCH, Nova Scotia, Cap. 1 e 6.
- 69 S. Noury, X. Krodikis, F. Fuster, B. Silvi. *Computers & Chemistry*, **1999**, 23, 597-

De Jorgensen a Kovalensky: Nitrosilo-Isonitrosilo e Nitro-Nitrito Isomerismos  
Karla Furtado Andriani

- I. Introdução
- II. Metodologia
- III. Resultados e Discussão
  - A. *Parâmetros Geométricos e Frequências Vibracionais*
  - B. *Orbitais Naturais de Ligação*
    - 1. *Análise dos Índices de Wiberg*
    - 2. *Análise Populacional de Mulliken, Loewdin e NPA*
  - C. *Análise de Decomposição de Energia*
    - 1. *Estudo dos isomerismos de ligação nitrosilo-isonitrosilo e nitro-nitrito no complexo *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> nos estados GS e MS1, antes da redução.*
    - 2. *Estudo dos isomerismos de ligação nitrosilo-isonitrosilo e nitro-nitrito no complexo *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> nos estados GS e MS1, após redução.*
  - D. *Teoria Quântica de Átomos em Moléculas*
    - 1. *Estudo topológico das ligações químicas nos complexos antes da redução*
    - 2. *Estudo topológico das ligações químicas nos complexos após redução*
  - E. *Função de Localização de Elétrons*
    - 1. *Estudo topológico e estatístico dos pares eletrônicos nos complexos antes da redução*
- IV. Conclusões
- V. Referências Bibliográficas

*“A theory can be proved by experiment; but no path leads from experiment to the birth of a theory”.*

— Albert Einstein

The Sunday Times (18 Jul 1976)

## I. Introdução

Uma classe de complexos metálicos que vem chamando atenção de vários grupos de pesquisa, não somente pelo uso biomédico devido a liberação de  $\text{NO}^0$ , são os complexos do tipo *cis/trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)\text{L}_2]^{2+}$  com  $\text{L} =$  aminas ou poli-aminas, devido à natureza ambidentada do ligante nitro, que quando ativado termicamente ou por redução fotoquímica, sofre o isomerismo da ligação  $\text{M}-\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{M}-\text{ONO}$ , onde são formados os isômeros nitrito-N e nitrito-O, respectivamente.<sup>1-3</sup> O primeiro estudo do isomerismo de ligação nitro-nitrito foi realizado por Jorgensen,<sup>4</sup> no século passado, quando ambos os isômeros de ligação do complexo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^+$  foram sintetizados. Desde então técnicas como IR e cristalografia de raios-X, têm sido utilizadas para elucidar as estruturas nos estados de transição e metaestáveis dos complexos metálicos que apresentam este tipo de isomerismo, fotoquimicamente ou termicamente induzido.<sup>5-7</sup> Outro aspecto que torna esta classe de complexos interessantes, é o fato que pode ocorrer a transferência intramolecular de oxigênio convertendo a espécie nitrito em nitrosilo, desde que o grupo nitrito esteja em posição *cis* ao grupo nitrosilo.

Ooyama et al<sup>1</sup> avaliaram o isomerismo nitrito-N $\leftrightarrow$ nitrito-O induzido termicamente e eletroquimicamente no isômero *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  onde *bipy*=2,2-bipiridina, a partir do precursor nitrito, onde foi observado que ambos isômeros coexistem. Entretanto, o mesmo estudo, experimental e teórico, por análises cristalográficas e IR, foi realizado por Kovalensky e Coppens,<sup>3</sup> que demonstraram que a baixas temperaturas, ocorre a transferência intramolecular do oxigênio do grupo nitrito-N para o grupo nitrosilo, porém a 200K é observada apenas o isômero de ligação nitrito-O. Por calorimetria diferencial de varredura, DSC, foi demonstrado porque este é o isômero termodinamicamente mais estável. Com estes argumentos Kovalensky e Coppens propõem um mecanismo de reação da transferência de oxigênio, que passa por um estado de transição “side-on bound”, explicando então, a estabilidade do isômero  $\text{MSI}_{200\text{K}}$ , *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^{2+}$ .

Esta sessão tem como objetivo elucidar a natureza da estabilidade dos isômeros de ligação do complexo *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> nos estados fundamental e metaestável, onde os cálculos realizados foram limitados apenas aos estados GS e MS1, já que os isômeros no estado MS2 não foram sintetizados e observados experimentalmente. Para tal fim foi utilizado a análise de decomposição de energia, Su-Li EDA<sup>8</sup>, no nível de teoria DFT (M06<sup>9,10</sup>/Def2-SVP<sup>11</sup>) antes e após redução monoelétrica. Informações adicionais sobre o caráter covalente das interações Ru–NO e Ru–NO<sub>2</sub> foram investigados utilizando não somente análises topológicas como QTAIM<sup>12-15</sup> e ELF<sup>16-20</sup>, mas também, orbitais naturais de ligação, NBOs.<sup>21</sup>

## II. Metodologia

Os cálculos presentes nesta sessão foram estudados no nível de teoria DFT e realizados nos pacotes de programa ORCA,<sup>22</sup> GAMESS<sup>23</sup> e GAUSSIAN.<sup>24</sup>

Para as otimizações geométricas, frequências vibracionais e energias de ponto único foi utilizado o funcional de correlação e troca, de Becke<sup>25</sup> e Perdew,<sup>26</sup> BP86.<sup>27</sup> Funções de base do tipo triplo- $\zeta$ , desenvolvidas por Alrich e colaboradores, Def2-TZVPP,<sup>28</sup> com dois conjuntos de funções de polarização foram utilizadas para tratar o átomo de rutênio e demais átomos. Além disso, foi utilizado ECP,<sup>29,30</sup> potencial efetivo de caroço, para tratar os elétrons mais internos do átomo de rutênio, como também foram considerados efeitos relativísticos, utilizando a aproximação de ordem zero (ZORA).<sup>31,32</sup> Outro conjunto de funções de base auxiliares foi utilizado para expandir a densidade eletrônica na aproximação da resolução da identidade (RI).<sup>33</sup> As figuras das estruturas otimizadas foram geradas pelo programa CHEMCRAFT.<sup>34</sup>

Os isomerismos de ligação nitrosilo-isonitrosilo e nitrito-N $\leftrightarrow$ nitrito-O, assim como a natureza das ligações químicas Ru–NO e Ru–NO<sub>2</sub>, foram abordados por diferentes metodologias, incluindo por meio da análise de decomposição de energia (Su-Li EDA). As análises Su-Li EDA, pelo método DFT Kohn-Sham, foram realizadas no programa GAMESS utilizando o nível de teoria M06/Def2-SVP.

Para obter maiores informações sobre os isomerismos de ligação, uma análise completa das ligações Ru–NO e Ru–NO<sub>2</sub> foi realizada



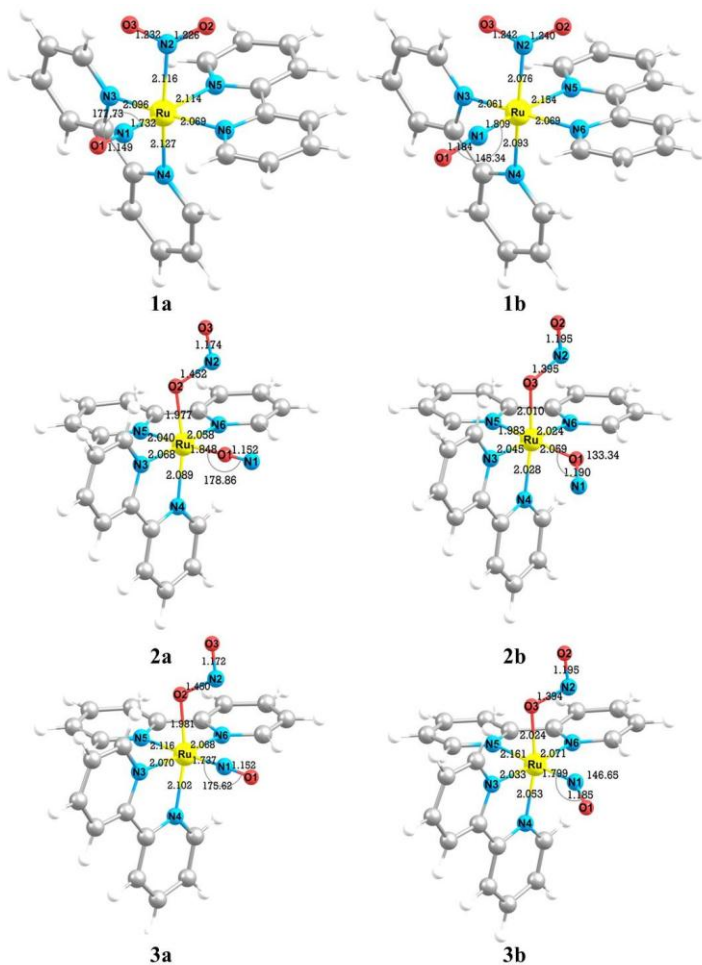
por meio de ferramentas topológicas como, QTAIM e ELF. Estas análises foram realizadas empregando-se o nível de teoria BP86/Def2-SVP, utilizando o pacote GAUSSIAN. Utilizou-se dos programas AIMALL<sup>35</sup> e MULTIWFN,<sup>36</sup> para obter as informações topológicas das ligações químicas e transcreve-las visualmente, respectivamente. Enquanto a análise topológica dos pares eletrônicos, ELF, foi realizada no programa TOPMOD<sup>37,38</sup> e os arquivos de visualização foram gerados no programa MOLEKEL.<sup>39</sup>

Análises dos orbitais naturais de ligação, NBO, foram realizadas no nível de teoria BP86/Def2-SVP no módulo NBO implementado no programa GAMESS.

### III. Resultados e Discussão

#### A. Parâmetros Geométricos e Frequências Vibracionais

As estruturas otimizadas do complexo *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> nos estados fundamental e metaestável, antes e após redução de um elétron, estão representadas na figura 11.



**Figura 7** Estruturas otimizadas para os estados fundamental e metaestável. **(a)** Complexo no estado fundamental (GS) a 90K,  $cis$ -[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>; (bipy=2,2'-bipiridina) **(1a)** e no estado metaestável a 90K,  $cis$ -[Ru(ON)(ONO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> **(2a)**, e a 200K,  $cis$ -[Ru(NO)(ONO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> **(3a)**, antes da redução do NO. **(b)** Complexo no GS a 90K,  $cis$ -[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> **(1b)**, no MS1 a 90K,  $cis$ -[Ru(ON)(ONO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> **(2b)**, e no MS1 a 200K,  $cis$ -[Ru(NO)(ONO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> **(3b)**, após redução do NO.

Como mostra a figura 8, para os dois estados de oxidação, os isômeros apresentam geometria pseudo-octaédrica com grupo de simetria  $C_1$ . Os parâmetros obtidos com DFT no nível de teoria BP86/Def2-TZVPP expostos na tabela 16, como comprimentos de ligação, ângulos de ligação e frequências vibracionais, estão em grande concordância com os valores experimentais disponíveis na literatura exceto Ru–ON.

**Tabela 1** Frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ), comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação para os complexos **1a-3b** no nível de teoria BP86/TZVPP.

Parâmetros Geométricos	1a	2a	3a	1b	2b	3b
<i>Simetria</i>	<i>C1</i>	<i>C1</i>	<i>C1</i>	<i>C1</i>	<i>C1</i>	<i>C1</i>
$\nu_a(\text{NO})$	1946 (1943)	1825 (1892)	1924 (1,897)	1706	1584	1701
$\nu_a(\text{NO}_2)$	1508 (1430)	1673 (1815)	1692 (1495)	1297	1584	1557
R(N(1)–O(1))	1,149		1,152	1,184		1,185
R(O(1)–N(1))		1,152			1,190	
R(Ru–N(1))	1,732 (1,769)		1,737 (1,763)	1,809		1,799
R(Ru–O(1))		1,848 (1,592)			2,059	
R(Ru–N(3))	2,096 (2,079)	2,068 (2,023)	2,070 (2,071)	2,061	2,045	2,033
R(Ru–N(4))	2,127 (2,079)	2,089 (2,056)	2,102 (2,091)	2,093	2,028	2,053
R(Ru–N(5))	2,114 (2,077)	2,040 (2,089)	2,116 (2,021)	2,154	1,983	2,161
R(Ru–N(6))	2,069 (2,072)	2,058 (2,050)	2,068 (2,011)	2,069	2,024	2,071
R(Ru–N(2))	2,116 (2,088)			2,076		
R(Ru–O(2))		1,977 (2,022)	1,981 (2,082)		2,010	2,024
R(N(2)–O(2))	1,226 (1,236)			1,241		
R(O(2)–N(2))		1,452 (1,443)	1,450 (1,103)		1,395	1,394
R(N(2)–O(3))	1,232 (1,232)	1,174 (1,094)	1,172 (1,414)	1,242	1,195	1,195

$\angle\text{Ru-N(1)-O(1)}$	177,73	175,62	145,34	146,65	
$\angle\text{Ru-O(1)-N(1)}$	178,86			133,34	
$\angle\text{Ru-N(2)-O(2)}$	177,96		118,07		
$\angle\text{Ru-O(2)-N(2)}$	116,04	113,86		118,46	115,39
$\angle\text{O(2)-N(2)-O(3)}$	124,60	112,08	112,44	122,04	112,44

\*Valores experimentais em *itálico* Ref. 3.

Para os complexos **1a-3a** os ângulos de ligação  $\angle\text{Ru-N(1)-O(1)}$  e  $\angle\text{Ru-O(1)-N(1)}$  apresentam valores na faixa de  $175,62^\circ$  a  $177,62^\circ$ , com um desvio médio de  $180^\circ$  no valor de 2,60, o que indica o caráter nitrosônio do ligante NO nestes complexos. Após a redução, esses ângulos divergem de  $180^\circ$  para um valor médio de  $145,11^\circ$  (com 4,51 de desvio médio) caracterizando o grupo  $\text{NO}^0$ , que fica evidenciado na mudança estrutural das ligações  $\text{Ru-N(1)-O(1)}$  e  $\text{Ru-O(1)-N(1)}$  que passam de linear para angular, como mostram a figura 11 e tabela 16.

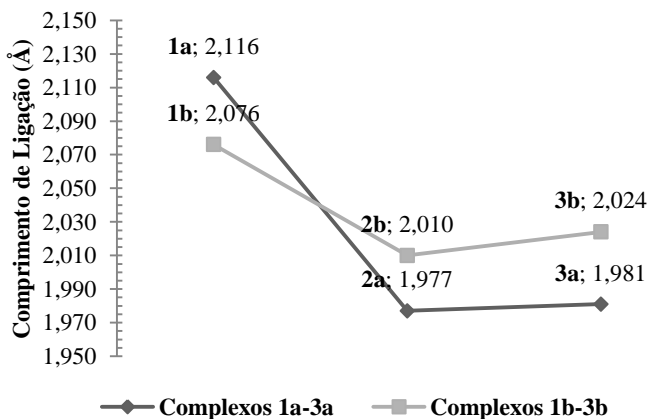
Os comprimentos de ligação do grupo NO, com coordenação  $\eta^1\text{-NO}$  ou  $\eta^1\text{-ON}$ , coordenados ao centro metálico não possuem discrepâncias significativas quando comparados à literatura, porém antes da redução, o comprimento destas ligações,  $\text{N(1)-O(1)}$  e  $\text{O(1)-N(1)}$  são muito próximos, com um valor médio de 1,151 Å. Entretanto, após a redução, como pode ser observado na tabela 16, esses comprimentos de ligação tornam-se discretamente maiores, com um valor médio aproximado de 1,186 Å. O aumento no comprimento das ligações  $\text{Ru-N(1)}$  e  $\text{Ru-O(1)}$  também é observado após a redução, o que torna estas ligações muito mais lábeis que no estado oxidado.

Antes e após a redução essas ligações são muito similares e apresentam-se quase indistinguíveis. Contudo, o isômero *cis*- $[\text{Ru}(\text{ON})(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^{2+}$  apresenta o maior aumento na ligação  $\text{Ru-O(1)}$  no valor de 0,211 Å.

Os comprimentos da ligação metal-ligante nos ligantes equatoriais ( $\text{Ru-N(3)}$ ,  $\text{Ru-N(4)}$ ,  $\text{Ru-N(5)}$ ,  $\text{Ru-N(6)}$ ) dos complexos são similares aos valores encontrados na literatura. Entretanto, em ambos os estados de oxidação existe uma diferenciação estrutural entre essas ligações, como tem sido mostrado nos trabalhos de Frenking, e Caramori.<sup>40,41</sup> As ligações  $\text{Ru-N(5)}$  e  $\text{Ru-N(6)}$  possuem maiores

comprimentos do que as ligações Ru–N(3) e Ru–N(4), após a redução as ligações Ru–N(3) e Ru–N(4) tornam-se mais curtas enquanto as ligações Ru–N(5) e Ru–N(6) tornam-se alongadas.

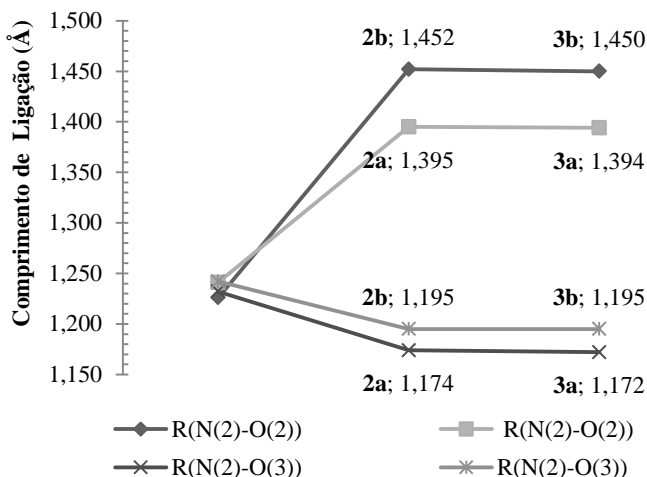
Avaliando-se o isomerismo nitro-nitrito, após a redução, o comportamento eletrônico das ligações Ru–N(2) e Ru–O(2) assemelham-se com o apresentado do grupo NO com exceção do complexo *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, **1**, que apresenta o comprimento de ligação Ru–N(2) maior no estado oxidado do que no reduzido, o que não ocorre com os outros isômeros nos seus estados metaestáveis, como é observado na figura 12.



**Figura 8.** Gráfico comparativo do comprimento das ligações equatoriais Ru–N(2) e Ru–O(2) nos complexos **1-3**, antes e após redução.

Os ângulos de ligação da forma nitrito-N,  $\angle N(2)–O(2)–O(3)$ , estão próximos a 115,95° para a forma oxidada e 117,31° para forma reduzida, enquanto o ângulos de ligação da forma nitrito-O  $\angle O(2)–N(2)–O(3)$  estão próximos a 116,37° e 115,63° para as formas oxidada e reduzida, respectivamente. As ligações entre o átomo de nitrogênio e os átomos de oxigênio dos isômeros nitro e nitrito são diferentes entre si devido ao grupo nitrito-N apresentar uma estrutura ressonante, onde a carga é deslocalizada equivalentemente sobre as ligações N(2)–O(2) e N(2)–O(3), enquanto o grupo nitrito-O apresenta

uma estrutura com carga localizada sobre o átomo O(3), essa observação será discutida detalhadamente em outras análises. Em geral, o comprimento de ligação dos grupos nitrito-N e nitrito-O são maiores após a redução de um elétron, como mostra a tabela 16 e a figura 13.



**Figura 9.** Gráfico comparativo do comprimento das ligações N(2)-O(2), O(2)-N(2) e N(2)-O(3) nos complexos **1-3**, antes e após redução.

O comprimento da ligação N(2)-O(2) é maior nos complexos **2a**, **3a**, **2b** e **3b** do que em **1a** e **1b**, entretanto o comprimento da ligação N(2)-O(3) é menor em **1a** e **1b** do que em **2a**, **3a**, **2b**, e **3b**.

Após redução do grupo NO, as frequências vibracionais,  $\nu(\text{NO})$ , passam para menores valores de comprimento de onda, confirmando o aumento das ligações N(1)-O(1) e O(1)-N(1) após a redução. O mesmo comportamento é observado para o grupo nitrito-N, as frequências vibracionais são menores após a redução, ocasionando um aumento no comprimento das ligações N(2)-O(2) e N(2)-O(3) para o complexo **1b**. Para os complexos com a forma estrutural nitrito-O, **2b** e **3b**, este comportamento não é observado, ambas as frequências vibracionais e comprimentos de ligação tornam-se menores após redução.

## B. Orbitais Naturais de Ligação

### 1. Análise dos Índices de Wiberg

Como mostra a tabela 17, a ordem da ligação do íon rutênio(II) com o grupo nitrosônio é dependente da natureza do átomo interagente, quando a ligação Ru–N(1) está predominante no GS e MS1, a ordem de ligação é quase duas vezes maior que a ordem da ligação Ru–O(1), no complexo **2a**. A ligação Ru–N(1), portanto, está num limiar entre uma ligação simples e dupla, enquanto Ru–O(1) possui caráter típico de doador-receptor eletrônico.

**Tabela 2.** Ordens de Ligação de Wiberg para os complexos **1-3**, antes e após redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP.

Ligação	1a	2a	3a	1b	2b	3b
Ru–N(1)	1,380		1,371	1,019		1,056
Ru–O(1)		0,680			0,390	
N(1)–O(1)	1,978		1,958	1,800		1,775
O(1)–N(1)		1,956			1,767	
Ru–N(2)	0,477			0,502		
Ru–O(2)		0,541	0,535		0,476	0,469
N(2)–O(2)	1,566			1,519		
O(2)–N(2)		1,018	1,022		1,127	1,128
N(3)–O(3)	1,541	1,972	1,973	1,531	1,866	1,805
Ru–N(3)	0,471	0,430	0,430	0,412	0,468	0,414
Ru–N(4)	0,331	0,387	0,379	0,301	0,545	0,296
Ru–N(5)	0,361	0,502	0,363	0,391	0,448	0,415
Ru–N(6)	0,433	0,436	0,435	0,428	0,435	0,452

Para o estado GS, devido à coordenação  $\eta^1$ -NO, é esperado um aumento na força da ligação Ru–NO e, portanto da interação  $[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{bipy})_2]^+$ , enquanto que para os complexos no estado metaestável, é esperado que as interações  $[\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^+$  e  $[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^+$  sejam de menores magnitudes.

A diminuição da ordem das ligações Ru–N(1) e Ru–O(1), após a redução, é acompanhada com o aumento dos comprimentos de ligação das mesmas e do deslocamento das frequências vibracionais do grupo

NO,  $\nu_{\text{NO}}$ , para valores menores, caracterizando o caráter nitrosilo do grupo NO. Após a redução, as ligações Ru–N(1) e Ru–O(1) tornam-se mais fracas juntamente com as interações dos grupos nitrosilo e isonitrosilo com o fragmento metálico restante, devido ao e aumento da repulsão de Pauli, pelo elétron adicional.

Como pode ser visto na tabela 17, a ligação Ru–O(1) no complexo **2b** é a mais afetada após redução, o comprimento de ligação diminui cerca de 60% quando comparado ao estado oxidado e possui a menor ordem de ligação observada. É esperado então, que as interações  $[\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^+$  e  $[\text{ON}]^0 \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^+$  sejam as interações de menor magnitude. Justamente, o que foi observado nas análises Su-Li EDA apresentadas na próxima sessão.

A natureza da ligação do grupo NO, é indiferente com a natureza dos isômeros, as ligações N(1)–O(1) e O(1)–N(1) além de possuírem valores próximos de comprimento de ligação, também possuem valores próximos de dois na ordem de ligação, portanto, apresentam caráter de dupla ligação, antes e após a redução. Contudo, as ordens dessas ligações também diminuem com a redução, no qual o complexo **2b** apresenta menor ordem de ligação.

As ordens das ligações Ru–NO<sub>2</sub> e Ru–ONO são muito próximas e, portanto, as interações entre o átomo de rutênio e os grupos nitrito-N e nitrito-O devem ter magnitudes próximas. Entretanto, a tabela 17 mostra que antes da redução a interação Ru–ONO é mais forte que a interação Ru–NO<sub>2</sub>, devido a sua maior ordem de ligação. Após a redução, é observado o comportamento oposto, onde as ordens de ligação de Ru–ONO para **2b** e **3b**, são menores do que para **2a** e **3a**, tornando estas ligações mais fracas do que a ligação Ru–NO<sub>2</sub>, após a redução.

As ligações individuais N(2)–O(2) e N(2)–O(3) dos grupos nitro e nitrito, são diferenciadas pelo comprimento e ordem de ligação, onde o grupo nitrito-N apresenta ordem de ligação próxima a 1,5 para as ligações N(2)–O(2) e N(2)–O(3), mostrando que estão entre um caráter de simples e dupla, confirmando a estrutura de ressonância. Enquanto que o grupo nitrito-O, apresenta a ligação O(2)–N(2) como uma típica ligação simples, sendo mais intensa após a redução e N(2)–O(3) como ligação dupla, sendo que a ordem de ligação desta também diminui com a redução.

A ordem das ligações do íon rutênio com os átomos de



nitrogênio bipyridínicos são da mesma natureza, entretanto os isômeros **1a** e **3a** apresentam as ligações Ru–N(3) e Ru–N(6) com maiores ordens, enquanto **2a** apresenta as ligações Ru–N(4) e Ru–N(5) com maiores ordens de ligação. Após a redução, há uma diminuição na ordem para Ru–N(3) e Ru–N(4) e um aumento para Ru–N(5) e Ru–N(6) nos isômeros **1b** e **3b**, confirmando o fato das ligações Ru–N(3) e Ru–N(4) ficarem mais curtas e Ru–N(5) e Ru–N(6) alongadas. O mesmo comportamento não é observado para o complexo **2b**, como mostra a tabela 17, onde ocorre o aumento da ordem de ligação após a redução para Ru–N(3) e Ru–N(4) e diminuição para Ru–N(5) e Ru–N(6).

## 2. Análise Populacional de Mulliken, Loewdin e NPA

De acordo com os resultados obtidos das análises de carga e população, tabela 18, o isômero **2a** apresenta a maior carga positiva sobre o grupo NO, desfavorecendo eletrostaticamente a interação  $[ON]^+ \leftrightarrow [Ru(ONO)(bipy)_2]^+$ , onde diferente de **1a** e **3a**, grande parte desta carga positiva está localizada sobre o átomo de oxigênio do grupo isonitrosilo, porém o grupo apresenta maior população eletrônica, contribuindo para uma maior deslocalização e menor repulsão eletrônica da interação Ru–ON em **2a**, do que em **1a** e **3a**.

**Tabela 3** População, carga e análise NPA para os complexos 1b-3b, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP.

	Mulliken		Loewdin		NPA		
	População	Carga	População	Carga	Valência	População	Carga
N(1)	6,903	0,097	6,703	0,297	4,567	6,622	0,378
O(1)	7,911	0,089	7,896	0,104	6,049	8,072	-0,070
Ru	15,587	0,413	16,492	-0,492	7,260	43,305	0,695
N(2)	6,859	0,141	6,738	0,262	4,524	6,599	0,401
O(2)	8,168	-0,168	8,170	-0,170	6,344	8,361	-0,361
O(3)	8,179	-0,179	8,181	-0,181	6,362	8,378	-0,378

<b>2a</b>							
O(1)	6,809	0,191	6,844	0,156	4,603	6,640	0,360
N(1)	8,029	-0,029	7,720	0,280	6,059	8,094	-0,094
Ru	15,440	0,560	16,495	-0,495	7,074	43,133	0,867
N(2)	6,806	0,194	6,843	0,157	4,624	6,686	0,314
O(2)	8,069	-0,069	8,045	-0,045	6,566	8,580	-0,579
O(3)	8,387	-0,387	8,241	-0,241	6,178	8,200	-0,200
<b>3a</b>							
N(1)	6,888	0,112	6,717	0,283	4,579	6,634	0,366
O(1)	7,925	0,075	7,910	0,090	6,063	8,085	-0,085
Ru	15,542	0,458	16,463	-0,463	7,134	43,184	0,816
N(2)	6,800	0,200	6,835	0,165	4,619	6,682	0,318
O(2)	8,060	-0,060	8,037	-0,037	6,170	8,192	-0,192
O(3)	8,374	-0,374	8,226	-0,226	6,556	8,568	-0,568

Além da carga positiva sobre o grupo isonitrosilo ser maior no complexo **2a** e com isso desestabilizar a ligação Ru–ON, o íon rutênio(II), também é um fator crucial para esta desestabilização, já que quando comparado a **1a** e **3a**, este apresenta o maior valor de carga positiva para o complexo **2a**.

Os átomos de oxigênio do grupo nitro são eletronicamente semelhantes em termos de população e carga, entretanto, os átomos de oxigênio do isômero nitrito, possuem carga concentrada no átomo O(2) para o isômero **2a** e no átomo O(3) para o isômero **3a**, o complexo **2a** possui a maior carga negativa sobre a estrutura do grupo isonitrosilo, mas como os resultados da tabela 18 mostram, o íon rutênio(II) para o complexo **2a** possui um comportamento eletrônico diferente; maior carga positiva, e como resultado, a população eletrônica sobre a interação Ru–NO<sub>2</sub> é menor, enquanto a carga positiva é maior em **2a** do que em **1a** e **3a**.

Após a redução, como pode ser observado na tabela 19, ocorre um aumento geral na população eletrônica dos átomos. Para o complexo **1b**, ocorre um aumento da carga negativa sobre o átomo de oxigênio e uma diminuição da carga positiva sobre o átomo de nitrogênio do grupo

nitrosônio, ocasionando a diminuição do caráter eletrostático repulsivo da interação de  $[NO]^0 \leftrightarrow [Ru(NO_2)(bipy)_2]^+$ . O mesmo comportamento é observado para o grupo nitro, o aumento na população dos átomos de nitrogênio e oxigênio, entretanto o aumento na carga positiva sobre os átomos de oxigênio é balanceado pela diminuição da carga sobre os átomos de nitrogênio, N(2) e N(3), enfraquecendo a interação  $[NO_2]^+ \leftrightarrow [Ru(NO)(bipy)_2]^+$ . Após a redução, o íon rutênio apresenta uma menor população e uma carga menos negativa.

**Tabela 4** População, carga e análise NPA para os complexos **1b-3b**, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP.

<b>1b</b>	Mulliken		Loewdin		Valência	NPA	
	População	Carga	População	Carga		População	Carga
N(1)	6,978	0,022	6,812	0,187	4,749	6,803	0,197
O(1)	8,068	-0,068	8,037	-0,037	6,198	8,219	-0,219
Ru	15,714	0,286	16,700	-0,700	7,391	43,445	0,555
N(2)	6,876	0,124	6,732	0,268	4,543	6,618	0,382
O(2)	8,233	-0,233	8,234	-0,234	6,418	8,433	-0,433
O(3)	8,235	-0,235	8,237	-0,237	6,412	8,428	-0,428
<b>2b</b>							
O(1)	6,910	0,090	6,958	0,0415	4,759	6,794	0,206
N(1)	8,123	0,123	7,890	0,110	6,243	8,272	-0,272
Ru	15,633	0,366	16,663	-0,663	7,226	43,293	-0,164
N(2)	6,816	0,184	6,867	0,133	4,635	6,699	0,301
O(2)	8,167	-0,167	8,146	-0,146	6,277	8,297	-0,297
O(3)	8,389	-0,389	8,222	-0,222	6,563	8,578	-0,578
<b>3b</b>							
N(1)	6,990	0,010	6,819	0,180	4,758	6,813	0,187
O(1)	8,078	-0,078	8,049	-0,049	6,210	8,230	-0,230
Ru	15,636	0,363	16,625	-0,062	7,263	43,354	0,676
N(2)	6,823	0,177	6,862	0,138	4,630	6,694	0,306
O(2)	8,167	-0,167	8,144	-0,144	6,277	8,296	-0,296

O(3)	8,380	-0,380	8,236	-0,236	6,561	8,576	-0,576
------	-------	--------	-------	--------	-------	-------	--------

---

Diferente de **1b**, o complexo **2b** não apresenta um aumento da carga negativa em ambos os átomos de oxigênio e nitrogênio, entretanto, o grupo nitrosônio não é atraído pelo centro metálico deficiente em elétrons do rutênio, este apresenta, apesar de menor população eletrônica, uma carga negativa maior, por isso, o termo eletrostático não é favorecido devido à natureza eletrônica do átomo de rutênio. O grupo nitrito após redução apresenta uma pequena diminuição na população eletrônica do átomo O(2) e um aumento nos átomos de N(2) e O(3). Enquanto que a carga negativa aumenta significativamente em O(2) e diminui em O(3).

O grupo nitrosônio no complexo **3b** apresenta o mesmo comportamento eletrônico que no complexo **1b**, onde ocorre o aumento da população e carga dos átomos de nitrogênio, N(1) e oxigênio, O(1) com a redução. O mesmo é observado para o grupo nitrito-O, com a redução, há o aumento da população e carga nos átomos N(2), O(2) e O(3).

### C. Análise de Decomposição de Energia

#### 1. Estudo dos isomerismos de ligação nitroso- lo-isonitrosilo e nitrito-N $\leftrightarrow$ nitrito-O nos estados GS e MS1, antes da redução

As análises energéticas Su-Li EDA com o nível de teoria M06/Def2-SVP foram realizadas considerando o grupo NO interagindo com o restante dos respectivos complexos, portanto, para o complexo **1a**, os fragmentos considerados foram  $[\text{NO}]^+$  interagindo com  $[\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{bipy})_2]^+$  enquanto para os complexos **2a** e **3a**, os fragmentos interagentes foram,  $[\text{ON}]^+$  interagindo com  $[\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{bipy})_2]^+$  e  $[\text{ON}]^+$  interagindo com  $[\text{Ru}(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^+$ , respectivamente. Com o intuito de estudar o quanto o isomerismo do grupo nitrosilo afeta o isomerismo nitrito-N $\leftrightarrow$ nitrito-O e vice-versa, análises de decomposição de energia considerando a interação dos grupos nitro e nitrito com o complexo metálico também foram realizadas e os resultados estão dispostos na tabela 20.

**Tabela 5.** Análises Su-Li EDA das interações  $[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{bipy})_2]^+$  e  $[\text{NO}_2]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{3+}$  para **1a-3a**, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

Complexos	$\Delta E^{\text{total}}$	$\Delta E^{\text{elstat}}$	$\Delta E^{\text{rep}}$	$\Delta E^{\text{troca}}$	$\Delta E^{\text{pol}}$	$\Delta E^{\text{disp}}$
<b>1a</b>						
$[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{bipy})_2]^+$	-82,96	49,96	227,63	-48,65	-279,7	-32,19
$[\text{NO}_2]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{3+}$	-323,79	-281,56	142,09	-22,39	-118,97	-42,96
<b>2a</b>						
$[\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^+$	-39,43	57,63	142,2	-22,04	-185,68	-31,54
$[\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ON})(\text{bipy})_2]^{3+}$	-329,01	-286,11	154,09	-27,68	-130,24	-39,07
<b>3a</b>						
$[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^+$	-89,70	49,56	224,6	-46,72	-283,03	-34,11
$[\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{3+}$	-329,01	-286,11	154,09	-27,68	-130,24	-39,07

As análises Su-Li EDA dos complexos **1a** e **3a** indicam que estes complexos, com coordenação  $\eta^1\text{-NO}$  possuem maior interação com o fragmento metálico restante, do que o complexo **2a**, com a coordenação  $\eta^1\text{-ON}$ . Isto fica evidenciado na magnitude da energia total de interação, onde o isômero **2a**, *cis*- $[\text{Ru}(\text{ON})(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^{2+}$ , apresenta o menor valor de  $\Delta E^{\text{total}}$ , como mostra a tabela 20 e figura 14. As análises Su-Li EDA mostram ainda que é o termo energético de polarização que modula a energia total de interação dos isômeros **1a-3a**, contudo esta contribuição é mais pronunciada nos isômeros **1a** e **3a** do que em **2a**, e pode ser compreendida como uma medida direta da transferência de carga e deslocalização eletrônica entre o grupo nitrosônio e o complexo metálico restante. Em **3a**, devido ao alto termo energético de polarização, a transferência de carga que ocorre dos orbitais *d* do átomo metálico de rutênio para os orbitais  $\pi$ -antiligantes do grupo NO ( $\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^0$ ) é mais significativa nos complexos **1a** e **3a** do que em **2a**.

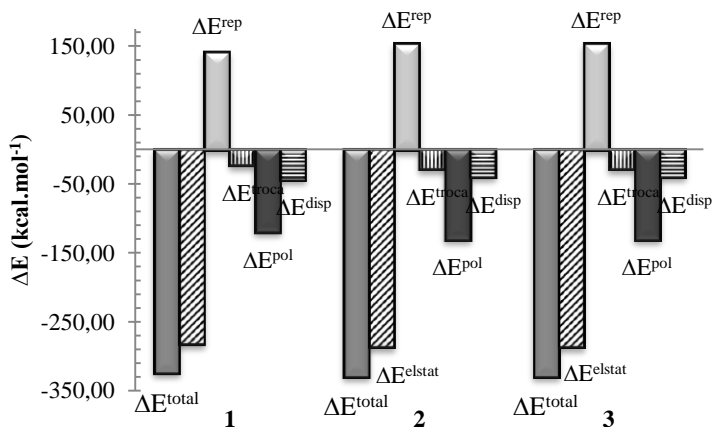


bém em uma maior magnitude do termo energético de polarização da interação  $[NO]^+ \leftrightarrow [Ru(NO_2)(bipy)_2]^+$ .

Os termos energéticos de troca  $\Delta E^{troca}$ , e dispersão  $\Delta E^{disp}$ , contribuem para a estabilização dos grupos interagentes tornando as interações  $[NO]^+ \leftrightarrow [Ru(NO_2)(bipy)_2]^+$  e  $[ON]^+ \leftrightarrow [Ru(NO_2)(bipy)_2]^+$  termodinamicamente mais favoráveis, ambos os termos possuem magnitudes mais pronunciadas nos complexos **1a** e **3a**.

Como mostram as análises Su-Li EDA presentes na tabela 20 e na figura 12 abaixo, a energia total de interação  $\Delta E^{total}$ , dos grupos nitro e nitrito é muito mais intensa do que a interação dos grupos nitrosilo e isonitrosilo com o complexo metálico, o que torna as interações  $[NO_2]^- \leftrightarrow [Ru(NO)(bipy)_2]^{3+}$ ,  $[ONO]^- \leftrightarrow [Ru(ON)(bipy)_2]^{3+}$  e  $[ONO]^- \leftrightarrow [Ru(NO)(bipy)_2]^{3+}$ , para os complexos **1a-3a** respectivamente, termodinamicamente mais favoráveis.

A figura 15 mostra que diferente do que é observado para a interação dos grupos nitrosilo-isonitrosilo com o complexo metálico, o termo que modula a energia total de interação dos grupos nitro e nitrito é o termo energético eletrostático  $\Delta E^{elstat}$ . Onde, pode-se perceber que a diferença de sua magnitude para os complexos **1a-3a** é pequena, em torno de  $4,55 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .



**Figura 11** Gráfico das análises Su-Li EDA para as interações  $[NO_2]^- \leftrightarrow [Ru(NO)(bipy)_2]^{3+}$ ,  $[ONO]^- \leftrightarrow [Ru(ON)(bipy)_2]^{3+}$  e  $[ONO]^- \leftrightarrow [Ru(NO)(bipy)_2]^{3+}$ .

$\leftrightarrow[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{3+}$  para os complexos **1a-3a**, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

Como a análise NBO também sugere, a maior estabilização eletrostática das interações  $[\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ON})(\text{bipy})_2]^{3+}$  e  $[\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{3+}$ , frente a interação  $[\text{NO}_2]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{3+}$ , é devido o grupo nitrito apresentar maior carga negativa quando comparado ao grupo nitro, contribuindo para o maior caráter eletrostático da ligação Ru-ONO nos complexos **2a** e **3a** do que na ligação Ru-NO<sub>2</sub>, do complexo **1a**. Entretanto, os complexos **2a** e **3a** possuem a mesma magnitude de  $\Delta E^{\text{total}}$  e suas respectivas componentes, o que sugere que o isomerismo de ligação nitrito-N $\leftrightarrow$ nitrito-O não é afetado pelo isomerismo nitrosilo-isonitrosilo.

Apesar de o termo eletrostático ser o maior contribuinte para a estabilização destas interações, os termos de polarização  $\Delta E^{\text{pol}}$ , dispersão  $\Delta E^{\text{disp}}$  e troca  $\Delta E^{\text{troca}}$  também contribuem para a magnitude de  $\Delta E^{\text{total}}$ , mostrando que as interações dos grupos nitrito com o complexo metálico também possuem um pequeno caráter covalente. Entretanto, como mostra a figura 12 e tabela 20 é o termo energético de repulsão que desestabiliza essas interações, sendo mais pronunciado em **2a** e **3a**, devido ao maior população eletrônica e carga do grupo nitrito-O, quando comparado ao grupo nitrito-N em **1a**.

O complexo **3a**, *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^{2+}$ , possui maior energia de interação total  $\Delta E^{\text{total}}$  entre os seus grupos e é o isômero termodinamicamente mais estável. Enquanto o isômero **2a**, o *cis*- $[\text{Ru}(\text{ON})(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^{2+}$  possui menor energia de interação total entre o seus grupos e é o isômero termodinamicamente menos estável, e portanto, espera-se que num processo de redução monoelétrica e/ou fotoquímico, esse libere o grupo NO<sup>0</sup> mais facilmente e que esta interação NO<sup>0</sup> com o restante do complexo seja menos favorável.



## 2. Estudo dos isomerismos de ligação nitroso- lo-isonitrosilo e nitrito-N↔nitrito-O nos estados GS e MS1, após redução

O mesmo esquema de fragmentos interagentes foi realizado para o estudo das análises energéticas Su-Li EDA após a redução, para o isômero **1b** os fragmentos considerados foram  $[NO]^0 \leftrightarrow [Ru(NO_2)(bipy)_2]^+$  e  $[NO_2]^- \leftrightarrow [Ru(NO)(bipy)_2]^+$ , para o isômero **2b**,  $[ON]^0 \leftrightarrow [Ru(ONO)(bipy)_2]^+$  e  $[ONO]^- \leftrightarrow [Ru(ON)(bipy)_2]^+$  e para o isômero **3b** os fragmentos considerados foram  $[NO]^0 \leftrightarrow [Ru(ONO)(bipy)_2]^+$  e  $[ONO]^- \leftrightarrow [Ru(NO)(bipy)_2]^+$ , os resultados destas interações estão dispostos na tabela 21. O modelo utilizado para estudar as interações após redução foi à adição de um elétron ao orbital  $\pi$ -antiligante do grupo NO, sem modificar a multiplicidade e carga do fragmento metálico restante.

**Tabela 6** Análises Su-Li EDA das interações  $[NO]^0 \leftrightarrow [Ru(NO_2)(bipy)_2]^+$  e  $[NO_2]^- \leftrightarrow [Ru(NO)(bipy)_2]^+$  para **1b-3b**, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação,  $\Delta E^{total}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{elstat}$ ,  $\Delta E^{rep}$ ,  $\Delta E^{troca}$ ,  $\Delta E^{pol}$  e  $\Delta E^{disp}$ , são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

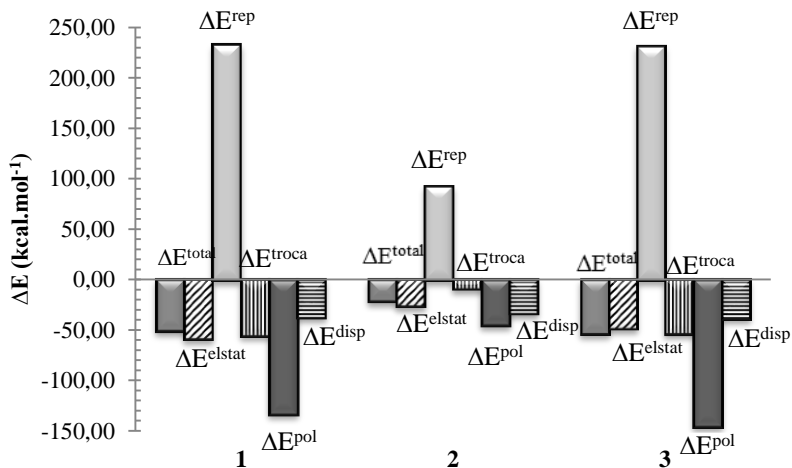
Complexos	$\Delta E^{total}$	$\Delta E^{elstat}$	$\Delta E^{rep}$	$\Delta E^{troca}$	$\Delta E^{pol}$	$\Delta E^{disp}$
<b>1b</b>						
$[NO]^0 \leftrightarrow [Ru(NO_2)(bipy)_2]^+$	-50,32	-58,70	233,29	-55,00	-132,82	-37,10
$[NO_2]^- \leftrightarrow [Ru(NO)(bipy)_2]^{2+}$	-220,51	-214,62	190,73	-40,96	-113,68	-41,68
<b>2b</b>						
$[ON]^0 \leftrightarrow [Ru(ONO)(bipy)_2]^+$	-21,43	-26,65	93,52	-9,54	-45,42	-33,34
$[ONO]^- \leftrightarrow [Ru(ON)(bipy)_2]^{2+}$	-223,21	-197,23	133,58	-22,38	-99,94	-36,65
<b>3b</b>						
$[NO]^0 \leftrightarrow [Ru(ONO)(bipy)_2]^+$	-53,16	-48,37	231,73	-53,18	-145,13	-38,20
$[ONO]^- \leftrightarrow [Ru(NO)(bipy)_2]^{2+}$	-220,70	-203,30	165,18	-34,32	-111,08	-37,19

Após redução, pelo modelo utilizado, quando um elétron é adicionado ao orbital  $\pi$ -antiligante do grupo NO ( $\sigma_g^2 \sigma_u^2 \sigma_g^2 \pi_u^2 \pi_u^2 \pi_g^0$ ),

a interação com os orbitais  $d$  ocupados do rutênio tornam-se mais fracas quando comparadas com o estado oxidado. Este comportamento é perceptível na magnitude da energia de interação das análises de Su-Li EDA que são aproximadamente menores num valor médio de 41% para **1b** e **3b** quando comparado com o estado oxidado **1a** e **3a**, respectivamente e 46% menor para **2b**.

A maior energia total de interação para os complexos **1b** e **3b**, implica que as interações  $[\text{NO}]^0 \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{bipy})_2]^+$  e  $[\text{NO}]^0 \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^+$  são mais intensas do que a interação  $[\text{ON}]^0 \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^+$  entretanto exibem o mesmo comportamento que a forma oxidada. As magnitudes destas interações também são moduladas pelo termo energético de polarização  $\Delta E^{\text{pol}}$ , entretanto, como pode ser observado na tabela 21, o termo eletrostático  $\Delta E^{\text{elstat}}$ , passa a contribuir para estabilização dessas interações nos complexos **1b** e **3b**, após a redução. Enquanto que no complexo **2b** o termo eletrostático  $\Delta E^{\text{elstat}}$ , não influencia tão significativamente na magnitude da energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ .

No complexo **2b**, assim como para **2a**, a interação  $[\text{ON}]^0 \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^+$  possui valor de  $\Delta E^{\text{total}}$  significativamente menor que para os complexos **1b** e **3b**, tornando esta interação termodinamicamente menos estável e mais fraca que nos outros complexos, como pode ser observado na figura 16.

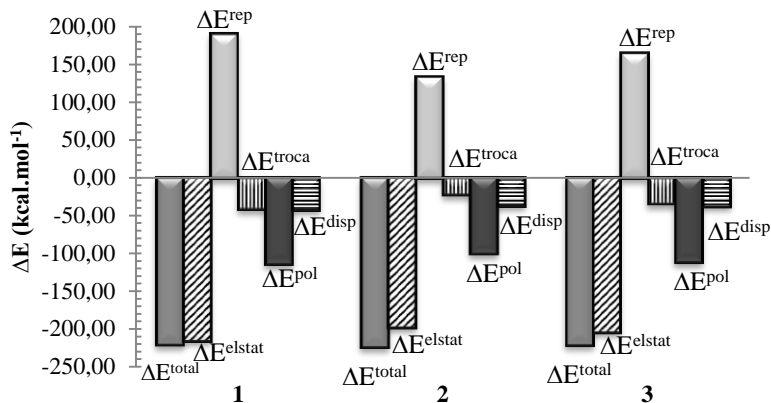


**Figura 12.** Gráfico das análises Su-Li EDA para as interações  $[\text{NO}]^0 \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{bipy})_2]^+$ ,  $[\text{ON}]^0 \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^+$  e  $[\text{NO}]^0 \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^+$  para os complexos **1b-3b**, após redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

Apesar dos termos de troca, dispersão e polarização contribuírem juntamente com o termo eletrostático para a estabilização das ligações Ru–NO e Ru–ON, como pode ser observado na figura 16, o termo repulsivo  $\Delta E^{\text{rep}}$  cancela quase que totalmente estas contribuições estabilizadoras, devido a sua grande magnitude. Após a redução, os complexos **1b** e **3b**, apresentam maior repulsão devido ao aumento da carga negativa e população sobre o grupo nitrosilo, com a adição de um elétron na redução, como já foi previsto pelas análises de NBO. Portanto para a aplicabilidade em um processo bioquímico espera-se que o complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{ON})(\text{ONO})(\text{bipy})_2]^+$  libere  $\text{NO}^0$  mais facilmente, entretanto, uma das limitações dessa classe de complexos é que estes não são estáveis na temperatura de sistemas biológicos.

Como mostra a tabela 21 o isomerismo nitrito-N $\leftrightarrow$ nitrito-O é sensível à redução do NO, fato que não ocorre na forma oxidada dos complexos em **1a-3a** em que o isomerismo de ligação do grupo nitrosilo não afeta o isomerismo nitrito-N $\leftrightarrow$ nitrito-O, contudo a interação dos grupos nitro e nitrito torna-se mais fraca após a redução do que na forma

oxidada dos complexos, onde é observada uma diminuição na magnitude da energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$  entre os fragmentos dos complexos **1b-3b** quando comparados a **1a-3a**, figura 17.



**Figura 13.** Gráfico das análises Su-Li EDA para as interações  $[\text{NO}_2]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{2+}$ ,  $[\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ON})(\text{bipy})_2]^{2+}$  e  $[\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{2+}$  para os complexos **1b-3b**, após redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$ , são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>.

Como pode ser observado na figura 17, a redução enfraquece as interações  $[\text{NO}_2]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{2+}$ ,  $[\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ON})(\text{bipy})_2]^{2+}$  e  $[\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{2+}$ , entretanto as energias total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , possuem valores próximos, mas diferem-se pelas contribuições energéticas.

Com a redução, as magnitudes dos termos eletrostáticos  $\Delta E^{\text{elstat}}$ , tornam-se menores enquanto as do termo repulsivo  $\Delta E^{\text{rep}}$ , tornam-se maiores, devido ao aumento de carga e população eletrônica sobre os grupos nitrito. O aumento do termo de repulsão é mais pronunciado em **1b**, na forma nitrito-N, do que em **2b** e **3b**, na forma nitrito-O. Um aumento no termo de polarização  $\Delta E^{\text{pol}}$ , é observado para o complexo **1b** enquanto há uma diminuição do mesmo nos complexos **2b** e **3b**. Como este termo é uma medida direta da transferência de carga, a forma nitro continua sendo maior contribuinte do que a forma nitrito-O após

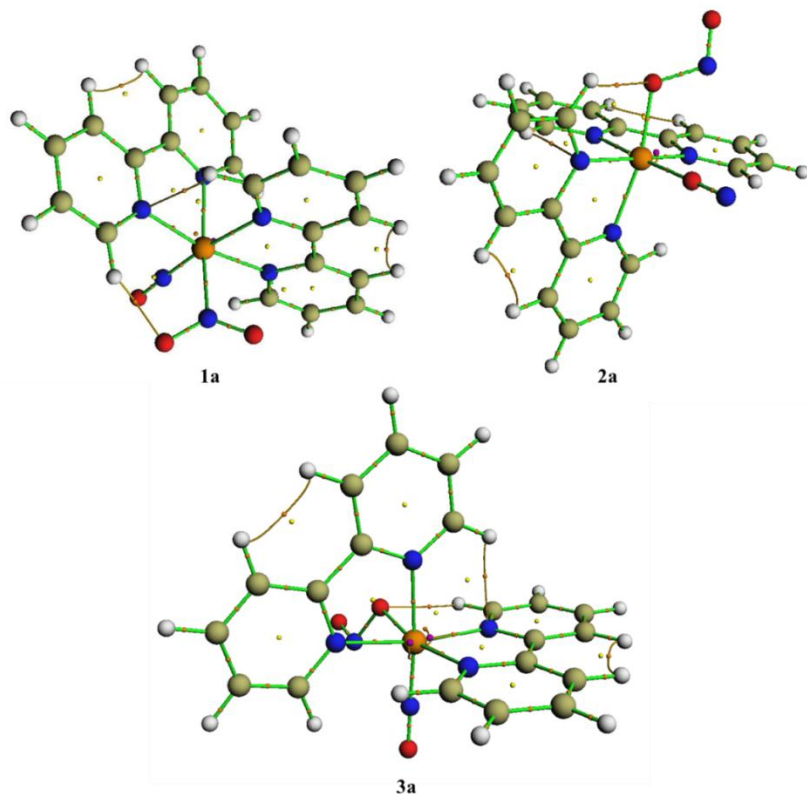
redução.

A redução não afeta significativamente os valores da energia de polarização  $\Delta E^{\text{pol}}$ , entretanto ocorre uma diminuição neste termo para **1b-3b** como consequência da adição de um elétron ao orbital  $\pi$ -antiligante do grupo NO. Onde, os termos energéticos eletrostáticos  $\Delta E^{\text{elstat}}$  e polarização  $\Delta E^{\text{pol}}$  continuam sendo os maiores contribuintes para modular os valores da energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , entre os fragmentos.

## C. Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

### 1. Estudo Topológico das Ligações Químicas nos Complexos antes da Redução

As propriedades topológicas da densidade eletrônica dos complexos **1a-3a** foram realizadas para os pontos críticos de interesse. As topologias estão de acordo com a condição de Poincaré-Hopf, portanto os complexos não apresentam instabilidade topológica. Apenas os pontos críticos de ligação, BCP, foram considerados nesta análise. Com objetivo de compreender o comportamento topológico da densidade eletrônica dos nitrosilo complexos de rutênio antes e após redução, gráficos moleculares foram obtidos e as propriedades dos BCPs neles contidos, foram determinadas e estão apresentadas respectivamente na figura 18 e tabela 22 para os complexos **1a-3**



**Figura 14** Gráficos moleculares dos complexos **1a-3a**, antes da redução, onde os BCPs estão representados em laranja.

**Tabela 7** Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), autovalores da Hessiana ( $\lambda$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho_b$ ), elipticidade ( $\epsilon$ ) em unidades atômicas nos BCPs Ru–N e N–O para os complexos **1a-3a**, antes da redução.

BCP	$\rho_b$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\nabla^2\rho_b$	$\epsilon$
<b>1a</b>						
Ru–N(1)	0,194	-0,217	-0,204	1,570	1,148	0,06
N(1)–O(1)	0,540	-0,125	-0,098	0,518	-1,349	0,272
Ru–N(2)	0,101	-1,369	-1,366	1,138	0,298	0,003

N(2)–O(2)	0,448	-1,116	-1,061	1,569	-0,609	0,0512
N(2)–O(3)	0,441	-1,099	-1,044	1,574	-0,569	0,0518
<b>2a</b>						
Ru–O(1)	0,127	-0,120	-0,114	1,244	1,010	0,059
O(1)–N(1)	0,502	-1,170	-1,119	1,216	-1,073	0,046
Ru–O(2)	0,118	-0,142	-0,121	0,771	0,508	0,179
O(2)–N(2)	0,253	-0,553	-0,507	1,328	0,268	0,090
N(2)–O(3)	0,511	-1,340	-1,287	1,456	-1,117	0,042
<b>3a</b>						
Ru–N(1)	0,191	-0,204	-0,198	1,536	1,134	0,029
N(1)–O(1)	0,534	-1,352	-1,348	1,386	-1,314	0,003
Ru–O(2)	0,118	-0,151	-0,122	0,759	0,486	0,245
O(2)–N(2)	0,255	-0,558	-0,509	1,33	0,267	0,097
N(2)–O(3)	0,513	-1,348	-1,294	1,454	-1,187	0,042

Os resultados da Teoria de Bader, dispostos na tabela 22 estão de acordo com modelo VESPR para os complexos **1a-3a**. Os pontos críticos de ligação entre o íon rutênio (II) e o grupo nitrosilo, Ru–N(1) possuem valores de densidade positivos e próximos a 0,20 u.a. e, portanto, estão no limiar entre ligação covalente e interação de camada fechada. O Laplaciano para esses BCPs são positivos, onde a densidade eletrônica diminui no plano  $\lambda_3$ , confirmando que a interação entre o grupo nitrosônio e o íon rutênio(II) é de camada fechada. Os altos valores de elipticidade nestes BCPs, indicam que não há caráter- $\pi$  pronunciado nas ligações Ru–N(1) e Ru–O(1).

Nos complexos **1a** e **3a** o BCP entre N(1)–O(1) possui valores maiores de densidade eletrônica e de Laplaciano quando comparados com **2a**, O(1)–N(1). Os valores negativos de Laplaciano confirmam o caráter covalente das ligações N(1)–O(1) e O(1)–N(1) como esperado. Entretanto, os baixos valores de elipticidade mostram que essas ligações são essencialmente simétricas e possuem grande caráter- $\pi$ , como pode ser observado na tabela 22, mais pronunciado nos complexos **1a** e **3a**, do que em **2a**.

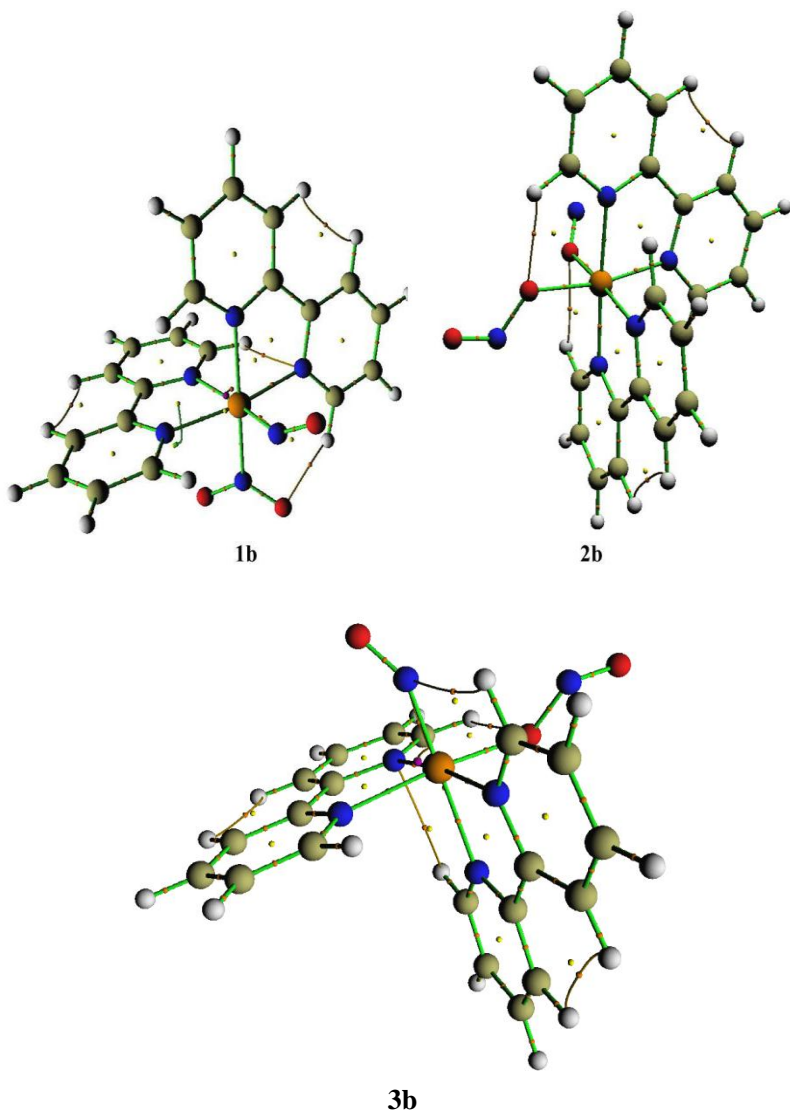
Os BCPs entre as ligações Ru–N(2) e Ru–O(2) possui caráter essencialmente de interações de camada fechada, sendo que a densidade eletrônica e Laplaciano possuem valores menores em **3a**, Ru–O(2) do quem em **1a** e **2a**, Ru–N(2). Como esperado as ligações O(2)–N(2) e N(2)–O(3) nos complexos **1a-3a**, possuem duas curvaturas negativas e típico caráter covalente, como mostra a tabela 22.

No complexo **1a** o grupo nitro possui uma deslocalização eletrônica entre as duas ligações N–O, que devido a nuvem eletrônica  $\pi$ , são semelhantes eletronicamente, ambas possuem valores negativos de Laplaciano e caráter- $\pi$  não-específico sobre as ligações, corroborando com a ressonância esperada do grupo nitrito-N. Para os complexos **2a** e **3a**, uma das ligações do grupo nitrito O(2)–N(2) possui caráter tipicamente de camada fechada, ( $\rho_b > 0$  e  $\nabla^2 \rho_b > 0$ ), com um caráter- $\pi$  não significativo, enquanto, a outra ligação, N(2)–O(3) possui valores de densidade eletrônica maiores, pequena elipticidade e valores negativos de Laplaciano, essencialmente, caráter típico de ligação covalente ( $\rho_b < 0$  e  $\nabla^2 \rho_b < 0$ ).

## 2. Estudo Topológico das Ligações Químicas nos Complexos após Redução

Para a forma reduzida dos isômeros **1b-3b**, figura 18, as ligações Ru–N(1) possuem caráter essencialmente de camada fechada. Quando comparadas com os isômeros da forma oxidada, todos possuem menores valores de densidade eletrônica e como consequência, uma diminuição da magnitude do Laplaciano pode ser observada na tabela 23.





**Figura 15** Gráficos moleculares dos complexos **1b-3b**, após redução, onde os BCPS estão representados em laranja.

**Tabela 8** Densidade eletrônica ( $\rho_b$ ), autovalores da Hessiana ( $\lambda$ ), Laplaciano ( $\nabla^2\rho_b$ ), elipticidade ( $\varepsilon$ ) em unidades atômicas nos BCPs Ru–N e N–O para os complexos **1b-3b**, antes da redução.

BCP	$\rho_b$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\nabla^2\rho_b$	$\varepsilon$
<b>1b</b>						
Ru–N(1)	0,172	-0,204	-0,190	1,192	0,798	0,078
N(1)–O(1)	0,491	-1,219	-1,196	1,382	-1,032	0,020
Ru–N(2)	0,106	-0,123	-0,098	0,588	0,366	0,252
N(2)–O(2)	0,431	-1,072	-1,018	1,563	-0,527	0,053
N(2)–O(3)	0,433	-1,077	-1,022	1,562	-0,538	0,054
<b>2b</b>						
Ru–O(1)	0,081	-0,073	-0,061	0,652	0,517	0,201
O(1)–N(1)	0,469	-1,127	-1,093	1,253	-0,967	0,031
Ru–O(2)	0,105	-0,114	-0,107	0,721	0,496	0,063
O(2)–N(2)	0,292	-0,669	-0,620	0,141	0,126	0,078
N(2)–O(3)	0,486	-1,266	-1,210	1,409	-0,996	0,047
<b>3b</b>						
Ru–N(1)	0,176	-0,211	-0,195	1,222	0,817	0,082
N(1)–O(1)	0,488	-1,211	-1,191	1,385	-1,017	0,017
Ru–O(2)	0,104	-0,125	-0,101	0,691	0,465	0,239
O(2)–N(2)	0,293	-0,672	-0,620	1,415	0,123	0,084
N(2)–O(3)	0,486	-1,266	-1,209	1,481	-0,994	0,047

A extensão da densidade eletrônica da ligação Ru–N(1) é mais concentrada em **1b** e **3b** do que em **2b**, o que reflete nos menores valores de elipticidade nos complexos **1b** e **3b**, tornando a ligação nesses complexos muito mais fortes do que no complexo **2b**, o que também foi observado nas análises NBO. O mesmo comportamento é observado para as ligações N(1)–O(1) na forma reduzida, os valores negativos de Laplaciano atribuem o caráter covalente dessas ligações.

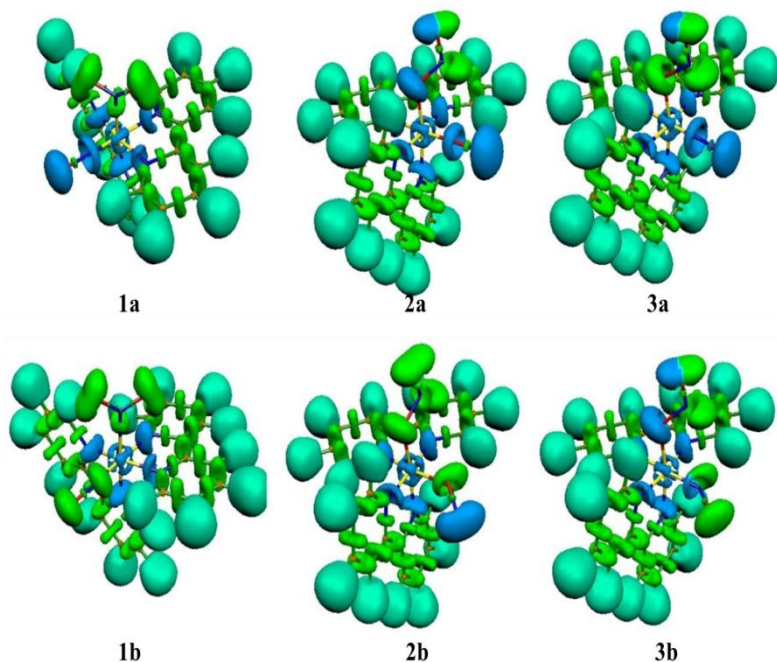
Os BCPs dos grupos nitrito possuem valores próximos de densidade eletrônica, entretanto, para o complexo **1b**, ambas as ligações

N(2)–O(2) e O(3)–N(2) possuem propriedades de ligação semelhantes a sua forma oxidada, **1a**. Esses valores de Laplaciano e elipticidade confirmam a forma ressonante do grupo nitrito-N, onde a densidade eletrônica é equivalentemente reduzida sobre essas ligações, implicando em valores similares, porém negativos de Laplaciano. Os valores de elipticidades continuam sendo equivalentes, onde não há prevalência de caráter- $\pi$  entre essas ligações. A forma nitrito-O também possui as mesmas características eletrônicas observadas antes da redução, porém a adição de um elétron modifica a densidade eletrônica de todos complexos, uma nova configuração eletrônica é formada e todas as propriedades de ligação que são diretamente dependentes da densidade eletrônica e suas derivadas no plano, também são afetadas com a nova configuração.

#### **D. Função de Localização de Elétrons**

##### **1. Estudo Topológico e Estatístico dos Pares Eletrônicos nos Complexos antes da Redução**

Os isômeros estudados estão representados graficamente como isosuperfícies compostas por bacias na figura 20. Para os complexos **1a**, **2a** e **3a** os parâmetros eletrônicos de população estão descritos na tabela 24.



**Figura 16** Representação das bacias na descrição ELF para os complexos **1a-3a**, antes da redução e **1b-3b** depois da redução. Onde, as bacias em azul escuro são de ordem monossináptica e representam os pares de elétrons isolados dos átomos, as bacias em verde claro são de ordem dissináptica, e são bacias protonadas, e as bacias em verde são de ordem dissináptica.

**Tabela 9** Parâmetros ELF para os complexos **1a-3a**, antes da redução, onde  $v$ =volume da bacia,  $N$ =número de elétrons,  $\sigma^2$ =variância e  $\lambda$ =desvio padrão em unidades atômicas.

<b>1a</b>				
Bacia( $\Omega$ )	$v(\Omega)$	$N(\Omega)$	$\sigma^2(\Omega)$	$\lambda(\Omega)$
V(N1)	37,26	2,39	1,37	1,17
V(N1)	28,68	2,02	1,22	1,10
V(N1,O1)	7,22	1,64	1,03	1,01
V(O1)	55,90	2,61	1,30	1,14

V(O1)	55,08	2,60	1,29	1,13
V(N2)	45,02	3,22	1,66	1,29
V(N2,O2)	5,21	1,31	0,88	0,94
V(N2,O3)	4,95	1,25	0,86	0,93
V(O2)	44,03	2,89	1,30	1,14
V(O2)	62,53	2,89	1,28	1,13
V(O3)	62,00	2,88	1,28	1,13
V(O3)	46,99	2,92	1,29	1,14

**2a**

V(N1)	63,04	2,02	1,11	1,06
V(N1)	66,63	2,15	1,15	1,07
V(N1,O1)	5,26	1,52	0,97	0,98
V(O1)	30,43	2,82	1,44	1,20
V(O1)	26,59	2,44	1,33	1,16
V(N2)	75,29	3,32	1,37	1,17
V(N2,O2)	1,95	0,44	0,38	0,62
V(N2,O3)	7,13	1,65	1,02	1,01
V(O2)	80,31	5,32	1,76	1,33
V(O2)	8,56	1,21	0,85	0,92
V(O3)	58,62	2,72	1,25	1,12
V(O3)	57,73	2,68	1,21	1,10

**3a**

V(N1)	35,32	2,34	1,34	1,16
V(N1)	29,95	2,01	1,22	1,10
V(N1,O1)	6,16	1,59	1,01	1,01
V(O1)	55,38	2,72	1,30	1,14
V(O1)	55,27	2,66	1,30	1,14
V(N2)	76,62	3,28	1,35	1,16
V(N2,O2)	1,89	0,40	0,35	0,59
V(N2,O3)	7,21	1,69	1,05	1,02
V(O2)	81,05	5,51	1,78	1,33

V(O2)	8,31	1,10	0,78	0,88
V(O3)	57,55	2,78	1,26	1,12
V(O3)	58,98	2,65	1,24	1,12

De acordo com a teoria VSPER, o íon rutênio(II), com carga formal igual 2+, possuem 14 elétrons de valência, pela análise ELF, esses elétrons de valência estão distribuídos em oito bacias para os complexos **1a** e **2a**, e para **3a**, em sete bacias, com cada bacia contendo aproximadamente 2,00 elétrons. Contudo essas bacias de valência do átomo de rutênio nos complexos **1a-3a** possuem volumes pequenos, porém como **3a** possui um número menor de bacias que **1a** e **2a**, o volume destas bacias são maiores, indicando uma maior deslocalização eletrônica dos 14 elétrons de valência nesse complexo.

A análise ELF para o grupo nitrosônio em **1a-3a**, mostrou que há uma bacia de valência para o átomo de nitrogênio, V(N1), e duas bacias de valência para o átomo de oxigênio, V(O1), ambas bacias contém os pares de elétrons isolados de cada átomo. Para estabelecer uma ligação entre os átomos de oxigênio e nitrogênio, a teoria VB impõe que deve existir um compartilhamento de elétrons entre esses átomos, já na descrição ELF deve existir uma bacia de ordem dissinápica, esta bacia é observada, V(N1,O1), apresentando volume e população maior para os complexos **1a** e **3a** do que em **2a**. O que comprova juntamente com as análises anteriores de NBO, Su-Li EDA, e QTAIM que a ligação Ru-ON é mais fraca que a ligação Ru-NO.

Os complexos **1a** e **3a** apresentam bacias de valência para o N(1), V(N1), menores que o complexo **2a**, o que indica que os pares de elétrons isolados do átomo de nitrogênio do NO está mais localizado em **1a** e **3a** do que em **2a**. Por outro lado, o átomo de oxigênio exibe o comportamento oposto, os pares de elétrons isolados estão mais localizados no complexo **2a**, em bacias menores, V(O1), que nos isômeros **1a** e **3a**.

Para os complexos que apresentam a forma nitrito ligado pelo átomo de nitrogênio, pela teoria ELF é esperado encontrar uma bacia de valência para um dos átomos de oxigênio, O(2), e para o outro átomo, O(3), três bacias de valência, entretanto, os resultados de ELF mostram duas bacias de valência localizadas em cada átomo de oxigênio, concordando com a estrutura de ressonância esperada para o grupo nitro,

onde um par eletrônico está deslocalizado sobre a estrutura  $[\text{NO}_2]$ . Para o complexo **1a** a bacia de valência do nitrogênio N(2), possui volume menor quando comparada a **2a** e **3a**, o que implica que o par eletrônico sobre esta bacia está mais localizado, mas é observado para todos os complexos que o número de elétrons excede o esperado, em quase 2 elétrons, uma das possíveis explicações, é que o par de elétrons deslocalizado ocupa momentaneamente a bacia de valência do átomo de nitrogênio e que para o complexo **1a** esta ocupação é mais localizada devido ao pequeno volume da bacia, V(N2), 45,02 u.a. e a grande variância de 1,66 quando comparadas com **2a** (75,29 e 1,37) e **3a** (76,65 e 1,35) respectivamente. Como se pode observar a população eletrônica sobre a bacia V(N2) é de aproximadamente de 4,00 elétrons para todos os complexos, o que está em concordância com a estrutura ressonante esperada.

As bacias de valência de ordem dissinápctica entre os átomos de nitrogênio e oxigênio possuem diferentes características para **1a** e seus estados metaestáveis. No isômero **1a**, essas bacias são particularmente idênticas, a bacia V(N2,O2) possui valores menores de volume e população em **2a** e **3a**. Entretanto, a bacia V(N2,O3) possuem valores populações maiores em **2a** e **3a** do que **1a**.

As bacias de valência de ordem monossinápctica do átomo de oxigênio são idênticas no complexo **1a**, possuem populações e variâncias em torno de 2,89 e 1,28 respectivamente. Um dos átomos de oxigênio, O(2), possui duas bacias de valência de volumes 44,03 e 62,53, e população de 2,89 e 2,92 elétrons, enquanto o outro átomo de oxigênio, O(3), possuem bacias com volumes de 62,00 e 46,99, e populações de 2,88 e 2,92 elétrons sobre suas bacias de valência. Para cada átomo de oxigênio um par de elétrons esta localizado sobre cada bacia enquanto há outro par de elétrons não localizado sobre todas as bacias do grupo nitrito-B, evidenciado pelo alto valor da população eletrônica encontrada sobre essas bacias.

Para os complexos **2a** e **3a** uma das bacias de valência V(O2) possuem valores maiores de volume e população eletrônica do que em **1a**, entretanto, os altos valores de variância indicam que estas bacias possuam alta deslocalização de elétrons, apesar do grande volume. A outra bacia V(O2) possui um par de elétrons em um volume menor e representa, portanto, um dos pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio, O(2). Este comportamento não é observado para o segundo

átomo de oxigênio do grupo nitrito-N, O(3), as duas bacias de valência são similares em volume e população eletrônica, com um par de elétrons localizado e outro deslocalizado devido à carga negativa.

As análises populacionais e estatísticas dos pares de elétrons para **1b-3b** foram realizadas, entretanto, o programa TopMod, para esta situação, têm fornecido resultados não confiáveis até o presente momento.

#### IV. Conclusões

Os parâmetros geométricos dos estados fundamental e metaestável do complexo  $cis-[Ru(NO)(NO_2)(bipy)_2]^{2+}$ , antes e após redução, caracterizam o caráter nitrosônio e nitrosilo, do grupo NO. Antes da redução a ligação  $\{Ru-NO\}^6$  é linear nos complexos **1a-3a**, após redução, a mesma passa a ser angular nos complexos **1b-3b**. Um aumento no comprimento de ligação é observado, não somente para as ligações Ru-NO e Ru-ON, mas também para a ligação N-O, após redução, juntamente com uma diminuição da frequência vibracional,  $\nu(NO)$ . O mesmo comportamento é observado para o isômero nitrito-N, entretanto, para o isômero nitrito-O ambos, frequência e comprimento de ligação tornam-se menores após redução.

Da análise NBO é confirmado que a interação Ru-ON, no MS1<sub>90K</sub>, é a mais fraca com caráter de ligação como doador-aceitador, ao invés de simples-dupla ligação como é observado nos GS e MS1<sub>200K</sub>. A maior população eletrônica e maior carga positiva sobre o grupo isonitrosilo no MS1<sub>90K</sub>, torna a ligação Ru-ON mais fraca que a ligação Ru-NO.

Os resultados das análises de decomposição da energia mostram que a interação nitrito com o fragmento metálico é mais intensa que a interação nitrosilo-isonitrosilo, onde os termos que modulam estas interações são os termos energéticos eletrostático,  $\Delta E^{elstat}$ , e polarização,  $\Delta E^{pol}$ , respectivamente. Entretanto, a análise Su-Li EDA também indica que o grupo nitrosilo interage com o complexo mais fortemente que o isômero isonitrosilo e que ambas as interações tornam-se significativamente mais fracas após a redução.

O mesmo comportamento não é observado para o isomerismo de ligação nitrito-N $\leftrightarrow$ nitrito-O, em que ambas as interações possuem



intensidades semelhantes, mas também são enfraquecidas com a redução. Como complemento a estudos anteriores, a análise Su-Li EDA mostrou por meio de decomposição da energia que o complexo *cis*-[Ru(ON)(ONO)(bipy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, no estado MS1<sub>90K</sub>, é o menos favorável energeticamente e possui as interações Ru–NO e Ru–ONO mais fracas quando comparado com o GS e MS1<sub>200K</sub>. Portanto, é esperado que após a redução e/ou processo fotoquímico, este libere NO<sup>0</sup> mais facilmente que os complexos no GS e MS1<sub>200K</sub>.

As análises topológicas confirmam o caráter covalente das ligações N–O e O–N, que é mais pronunciado nos complexos nos estados GS e MS1<sub>200K</sub>. As interações Ru–NO e Ru–ON possuem caráter de interação de camada fechada, em que o estado MS1<sub>90K</sub> possui menor interação, devido o alto grau de deslocalização eletrônica sobre a ligação Ru–ON, tornando esta ligação mais fraca.

As análises QTAM e ELF corroboram com os resultados obtidos pelo Su-Li EDA e NBO, no qual fica evidenciado que os isômeros nitro e nitrito possuem ambiente de coordenação eletronicamente semelhante em que ambos os grupos nitrito interagem mais fortemente com o complexo metálico, do que os isômeros nitrosilo e isonitrosilo, entretanto não há diferenças significativas entre essas interações. E ainda que o isomerismo nitrosilo-isonitrosilo afeta somente o isomerismo de ligação nitrito-N↔nitrito-O após a redução.

## V. Referências Bibliográficas

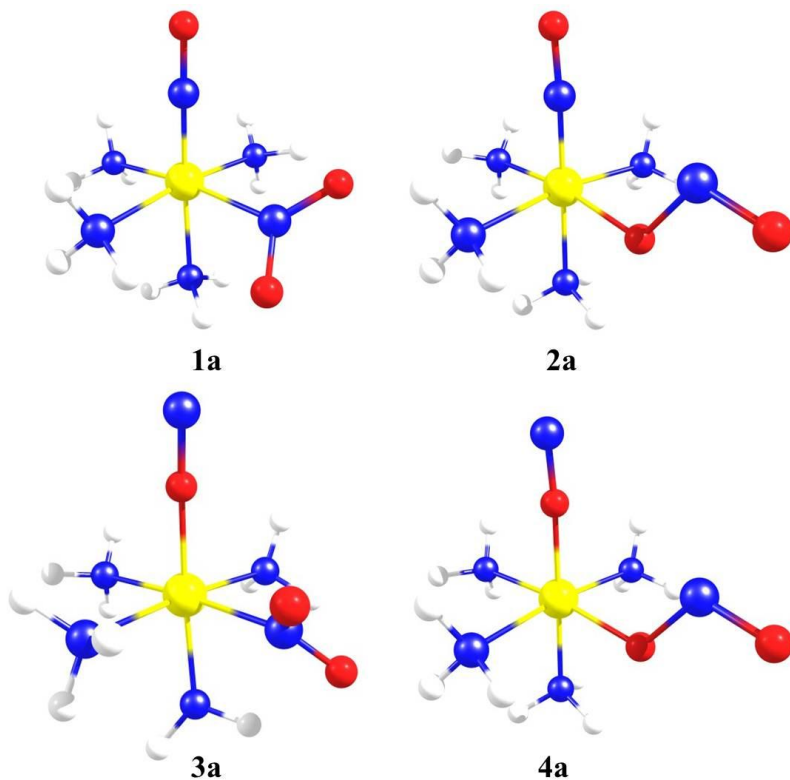
- 1 Ooyama, N. Nagao, H. Nagao, Y. Miura, A. Hasegawa, K. Ando, F. S. Howell, M. Mukaifa, K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 6024-6033.
- 2 Ooyama et al, *Inorganica Chimica Acta*, **1995**, 237, 47-55.
- 3 Y. Kovalevsky, G. King, K. A. Bagley, P. Coppens, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 7254-7264.
- 4 S. M. Jørgensen, *Z. Anorg. Chem.* **1898**, 5, 168 -172.
- 5 Z. Carneiro et al, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2011**, 105, 1035-1043.
- 6 L. Noffke et al. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 696, 1096-1101.
- 7 M. Matiková-Mařarová, R. Novotná, Z. Trávníček, *Journal of Molecular Structure*, **2010**, 977, 203-209.
- 8 P. Su., H. Li, *The Journal of Chemical Physics*, **2009**, 131, 014102.
- 9 Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theoretical Chemical Account*, **2008** 120, 214-241.
- 10 Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Accounts of Chemical Research*, **2008**, 41, 157-167.
- 11 Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057-1065.
- 12 R. F. W. Bader. *Atoms and Molecules-A Quantum Theory*, Claredon Press, Oxford, New York, **1994**.
- 13 Matta, R. J. Boyd. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, Wiley-VCH, Nova Scotia, **2007**.
- 14 M. Rafat, M. Devereux, P. L. A. Popelier, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **2005**, 24, 111-120.
- 15 L. A. Popelier, G. Logothetis, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1998**, 155, 101-111.
- 16 L. A. Popelier, *Computer Physics Communications*, **1998**, 108, 180-190.
- 17 Silvi and A. Savin, *Nature*, **1994**, 371, 683-686.
- 18 Noury, X. Krodikis, F. Fuster, B. Silvi. *Computers & Chemistry*, **1999**, 23, 597-604.
- 19 Savin, *J. of Mol. Struct.: Theochem*, **2005**, 727, 127-131.
- 20 Matito, B. Silvi, M. Duran, M. Solà, *J. Chem. Phys.*, **2006**, **125**, 024301.
- 21 Weinhold, C. R. Landis, *Chem. Educ. Res. Pract. Eur.*, **2001**, 2, 91-104.
- 22 Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2012**, 2, 73-78.
- 23 M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A.

- NGUYEN, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem*, **1993**, 14, 1347-1363.
- 24 Gaussian 03, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 25 D. Becke, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, **1989**, 38, 3098-3100.
- 26 J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, 33, 8822-8824.
- 27 Becke and K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 5397-5404.
- 28 D. A. Pantazis, X. Y. Chen, C. R. Landis and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, 4, 908-919.
- 29 D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, **1990**, 77, 123-141.
- 30 Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 1057-1065.
- 31 E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, 4597-4610.
- 32 E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 6505-6516.
- 33 C. K. Skylaris et al, *J. of Mol. Struct:THEOCHEM*, **2000**, 501, 229-239.
- 34 D. A. Zhurko, Zhurko, CHEMCRAFT.
- 35 AIMAll (Version 12.11.09), T. A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2012 (aim.tkgristmill.com)
- 36 T. Lu, F. Chen, *J. Comp. Chem*, **2012**, 33, 580-592.

- 37 S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, TopMod Package, 1997. *Dalton Transactions*, **2012**, **41**, 7327-7339.
- 38 S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Computers and Chemistry*, **1999**, **23**, 597-604.
- 39 U. Varetto, MOLEKEL Version 4.3, Swiss National Supercomputing Centre: Lugano.
- 40 G. F. Caramori, G. Frenking, *Croatica Chemica Acta*, **2009**, **82**, 219-232.
- 41 G. F. Caramori, A. G. Kunitz, K. F. Andriani, F. G. Doro, G. Frenking, E. Tfouni,

## Apêndice

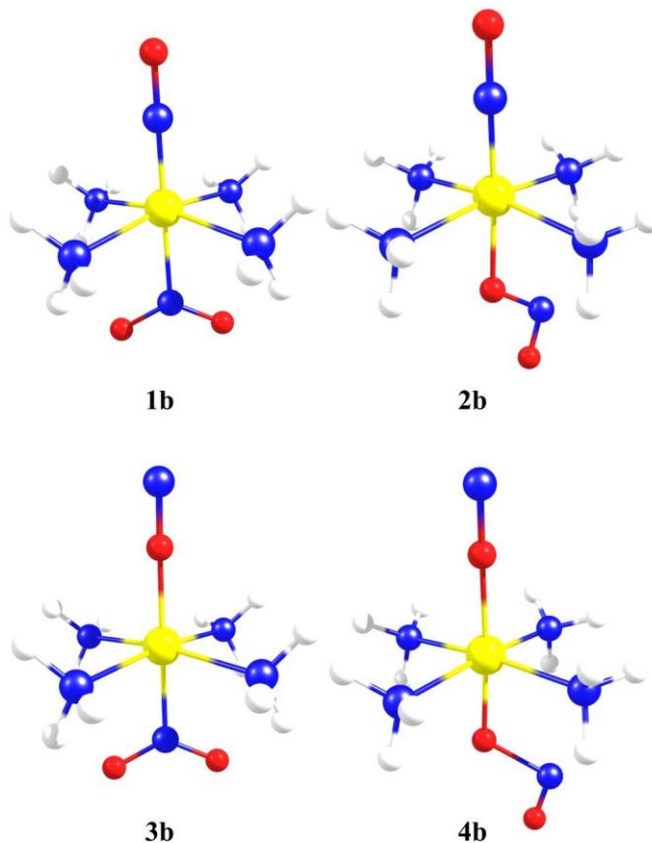
**Item 1** Como o isomerismo geométrico *cis/trans* influencia os isomerismos de ligação nitrosilo/isonitrosilo em tetraaminas de rutênio (II).



**Figura 17** Estruturas otimizadas dos isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (**1a**), *cis*-[Ru(NO)(ONO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (**2a**), *cis*-[Ru(ON)(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (**3a**) e *cis*-[Ru(ON)(ONO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (**4a**), no nível de teoria BP86/Def2-TZVPP. Onde, os átomos em azul, vermelho, amarelo e branco, correspondem, aos elementos químicos, nitrogênio, oxigênio, rutênio e hidrogênio, respectivamente.

**Tabela 10** Análises Su-Li EDA das interações  $[\text{NO}]^+ / [\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+ / [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^+$  e  $[\text{NO}_2]^- / [\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{3+} / [\text{Ru}(\text{ON})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  nos nitrosilo complexos de rutênio(II), **1a-4a**, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$  são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>

Complexos	$\Delta E^{\text{total}}$	$\Delta E^{\text{elstat}}$	$\Delta E^{\text{rep}}$	$\Delta E^{\text{troca}}$	$\Delta E^{\text{pol}}$	$\Delta E^{\text{disp}}$
<b>1a</b>						
$[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$	-52,51	71,89	216,64	-48,36	-263,64	-28,95
$[\text{NO}_2]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	-393,57	-351,15	152,55	-24,95	-128,58	-41,44
<b>2a</b>						
$[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^+$	-72,05	64,98	218,56	-47,77	-277,41	-30,42
$[\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	-417,58	-359,81	168,24	-30,94	-157,67	-37,49
<b>3a</b>						
$[\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$	-4,13	75,01	135,45	-22,42	-164,03	-28,13
$[\text{NO}_2]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ON})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	-384,64	-356,17	174,7	-31,55	-128,69	-42,92
<b>4a</b>						
$[\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^+$	-23,6	73,26	137,27	-22,21	-183,21	-28,72
$[\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ON})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	-405,88	-354,91	170,89	-32,32	-152,96	-36,57



**Figura 18** Estruturas otimizadas dos isômeros do complexo  $trans$ - $[Ru(NO)(NO_2)(NH_3)_4]^{2+}$  (**1b**),  $trans$ - $[Ru(NO)(ONO)(NH_3)_4]^{2+}$  (**2b**),  $trans$ - $[Ru(ON)(NO_2)(NH_3)_4]^{2+}$  (**3b**) e  $trans$ - $[Ru(ON)(ONO)(NH_3)_4]^{2+}$  (**4b**), no nível de teoria BP86/Def2-TZVPP. Onde, os átomos em azul, vermelho, amarelo e branco, correspondem, aos elementos químicos, nitrogênio, oxigênio, rutênio e hidrogênio, respectivamente.

**Tabela 11** Análises Su-Li EDA das interações  $[\text{NO}]^+ / [\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+ / [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^+$  e  $[\text{NO}_2]^- / [\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{3+} / [\text{Ru}(\text{ON})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  nos nitrosilo complexos de rutênio(II), **1b-4b**, antes da redução, no nível de teoria M06/Def2-SVP. A energia total de interação  $\Delta E^{\text{total}}$ , bem como suas componentes,  $\Delta E^{\text{elstat}}$ ,  $\Delta E^{\text{rep}}$ ,  $\Delta E^{\text{troca}}$ ,  $\Delta E^{\text{pol}}$  e  $\Delta E^{\text{disp}}$  são dadas em kcal.mol<sup>-1</sup>

Complexos	$\Delta E^{\text{total}}$	$\Delta E^{\text{elstat}}$	$\Delta E^{\text{rep}}$	$\Delta E^{\text{troca}}$	$\Delta E^{\text{pol}}$	$\Delta E^{\text{disp}}$
<b>1b</b>						
$[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$	-43,47	64,14	230,74	-52,60	-259,45	-26,30
$[\text{NO}_2]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	-389,59	-350,22	125,04	-11,53	-107,62	-45,27
<b>2b</b>						
$[\text{NO}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^+$	-70,47	62,24	223,01	-50,80	-278,55	-26,33
$[\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	-423,11	-366,15	153,07	-22,05	-148,36	-39,62
<b>3b</b>						
$[\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]^+$	3,80	76,17	134,24	-24,36	-158,10	-24,16
$[\text{NO}_2]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ON})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	-395,02	-355,92	154,62	-20,93	-126,94	-45,84
<b>4b</b>						
$[\text{ON}]^+ \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_4]^+$	-29,17	71,71	136,90	-24,97	-189,08	-23,83
$[\text{ONO}]^- \leftrightarrow [\text{Ru}(\text{ON})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	-435,16	-371,88	185,51	-31,33	-176,93	-40,53

## Item 2 Artigos Publicados

G. F. Caramori, A. G. Kunitz, K. F. Andriani, F. G. Doro, G. Frenking, E. Tfouni, *Dalton Transactions, The nature of Ru–NO bonds in ruthenium tetraazamacrocyclic nitrosyl complexes—a computational study*, **2012**, 41, 7327-7339.

## Item 3 Trabalhos Inéditos Apresentados em Congresso

**Capítulo 4** - How different trans-ligands with biological potential affect the metastable states of nitrosyl tetraazomacrocyclic ruthenium complexes – An energy decomposition analysis (SEEDMOL, 2012).

**Apêndice 1** - Evaluating the *cis/trans* influence on the nitrosyl bonding linkage isomerism of ruthenium(II) nitro/nitrito tetraammine complexes



(SEEDMOL, 2012).

**Capítulo 2** - Are Different  $L_4$  ligands able to affect the Ru–NO and Ru–NO<sub>2</sub> bonding situation in Ruthenium Nitrosyl Complexes? (THEOCHEMinRIO, 2012).

**Capítulo 3** - Bond Linkage Isomerism of Bipyridine (Nitro/Nitrito) Ruthenium Complexes (SBQT, 2011).

**Interações Hidrogênio (Não apresentado neste trabalho)** - Evaluating the stability of charged and uncharged multiple hydrogen-bonded motifs in heterodimers – A Theoretical Insight (SBQT, 2011).