



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

David Edson Pedrosa Fonseca

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS
MONONUCLEARES DE COBRE(II) E ZINCO(II) COM
LIGANTES TRIAZÓLICOS**

Florianópolis
2013

David Edson Pedrosa Fonseca

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS
MONONUCLEARES DE COBRE(II) E ZINCO(II) COM
LIGANTES TRIAZÓLICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori.

Florianópolis
2013

David Edson Pedrosa Fonseca

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS
MONONUCLEARES DE COBRE(II) E ZINCO(II) COM
LIGANTES TRIAZÓLICOS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 28 de Fevereiro de 2013.

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Ademir Neves
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Bruno Silveira de Souza
Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. Dr. Edson Minatti
Universidade Federal de Santa Catarina

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

Fonseca, David Edson Pedrosa
ESTUDO COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS MONONUCLEARES DE
COBRE(II) E ZINCO(II) COM LIGANTES TRIAZÓLICOS / David
Edson Pedrosa Fonseca ; orientador, Giovanni Finoto
Caramori - Florianópolis, SC, 2013.
85 p.

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

Inclui referências

1. Química. 2. complexos de cobre(II). 3. complexos de
zinco(II). 4. DFT. I. Caramori, Giovanni Finoto. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Química. III. Título.

Dedicado afetosamente este trabalho aos meus pais Edson e Deise, aos meus padrinhos Adésio e Gilda e ao meu irmão Bruno.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente à toda minha família, pelo apoio e carinho incondicional, sempre permanecendo ao meu lado, me aconselhando e fornecendo parte do suporte que necessitei para realizar este trabalho.

Aos meus tios Nei e Elaine, que desde sempre me incentivaram a estudar, cursar uma boa faculdade e seguir no caminho da pós-graduação.

Aos meus amigos do GEEM: Alfredo, Caio, Daniel, Fran, Karla, Leone, Pati, Rafael e Robson, que estiveram presentes nesses dois anos descobrindo comigo essa “nova” área de pesquisa na qual pudemos aprender juntos algo novo, assim como pelos bons momentos de diversão.

Um agradecimento especial para meus amigos e parceiros de laboratório: Alfredo, Daniel e Leone, que me ajudaram muito na realização deste trabalho, desde a parte técnica de implementação de programas até os incentivos e dicas para construir esta dissertação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Giovanni, por me receber em seu grupo de pesquisa, ter a paciência de me ensinar muita coisa do “zero” assim como revisar meus trabalhos, por ser rígido quando preciso, mas acima de tudo por me transmitir conhecimento necessário para concluir este trabalho e formar uma base a partir da qual iniciarei uma nova etapa na minha carreira acadêmica.

Aos meus amigos de Floripa, da UFSC e de Jundiaí/SP pelos bons momentos juntos, em especial a Tati e Daniel pela parceria de sempre.

À uma pessoa em especial, Flora, pelo carinho, respeito e convivência ao longo de alguns anos, os quais serão para sempre boas recordações.

À Universidade Federal de Santa Catarina que me proporcionou infraestrutura, assim como todos os seus servidores, técnicos, secretários e professores.

Agradeço a CAPES, FAPESC e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

“Veni, vidi, vici.”

(Gaius Julius Caesar, 47 a.C.)

RESUMO

Neste trabalho foram estudados complexos mononucleares de cobre(II) ou zinco(II) coordenados a ligantes triazólicos contendo anéis do tipo 1,2,3- e 1,2,4-triazol. O presente trabalho é baseado em métodos teóricos de estrutura eletrônica enraizados no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A ideia central deste trabalho é propor novas estruturas para complexos de cobre(II) e zinco(II) contendo ligantes triazólicos, obter suas estruturas otimizadas (o que corresponde a mínimos na superfície de energia potencial) e investigar sua estrutura eletrônica. No presente estudo, destaca-se a natureza da ligação química metal-ligante. Esta é investigada sob o prisma da decomposição de carga (CDA) e energia (EDA). Detalhes adicionais referentes à ligação metal-ligante, tal como doação e retrodoação, também são investigados empregando-se análise de orbital natural de ligação (NBO) e a teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM). Deste modo, é possível prever, de forma teórica, a elaboração de novos complexos e investigar sua estrutura eletrônica e natureza de suas ligações químicas.

Palavras-chave: complexos de cobre(II), complexos de zinco(II) , DFT, EDA, CDA, NBO, QTAIM.

ABSTRACT

In this study, mononuclear copper(II) or zinc(II) complexes coordinated to the triazole ligands containing 1,2,3- and 1,2,4-triazole rings were studied. The present study is based on theoretical methods of electronic structure rooted in the formalism of Density Functional Theory (DFT). The central idea of this work is to propose new structures of copper(II) and zinc(II) complexes containing triazole ligands, providing their optimal structures (corresponding to minima on the potential energy surface) and investigating their electronic structure. In the present study, the nature of metal-ligand chemical bonding is highlighted. It is investigated in the light of charge (CDA) and energy (EDA) decomposition analyses. Additional details regarding the metal-ligand bonding such donation and back-donation processes are also investigated by employing natural bond orbital (NBO) analysis and the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM). In this way, it is possible to predict, in a theoretical fashion, to propose new complexes and to investigate their electronic structure and the nature of their chemical bonds.

Keywords: copper(II) complexes, zinc(II) complexes, DFT, EDA, CDA, NBO, QTAIM.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Isômeros 1,2,3- e 1,2,4-triazol.....26

Figura 1.2 : Algumas moléculas derivadas de triazóis encontradas na literatura: (a)(Maldonado et al., 2010), (b)(Bagihalli, Badami e Patil, 2009; Bagihalli et al., 2008) ,(c)(Warnock, 1998) ,(d)(Dallavalle et al., 2002; Gaccioli et al., 2005) ,(e)(Li et al., 2010).....26

Figura 1.3: Ligantes utilizados neste trabalho: **1** = 1-(5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-il)-4-(1-(5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)-1H-1,2,3-triazol, **2** = 4-(1-(4H-1,2,4-triazol-3-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)-1-(4H-1,2,4-triazol-3-il)-1H-1,2,3-triazol, **3** = (1-(5-(trifluorometil)-4H-1,2,4-triazol-3-il)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)metanol, **4** = 3-(4-ciclohexenil-1H-1,2,3-triazol-1-il)-5-metil-4H-1,2,4-triazol e **5** = 3-(trifluorometil)-5-(4-fenil-1H-1,2,3-triazol-1-il)-4H-1,2,4-triazol.....28

Figura 1.4: Estruturas dos complexos propostos e suas numerações de **1a-5a** e **1b-5b**.....30

Figura 2.1 : Domínios de tratamento dinâmico. Figura adaptada de Jensen (Jensen, 2007).....32

Figura 2.2: Esquema de fragmentação da supermolécula em 3 fragmentos; d_{ji} representam os termos de doação e retrodoação, r_{ji} representa o termo de repulsão e Δ_{ji} representa o termo residual.37

Figura 2.3: Estabilização energética gerada a partir da interação entre um orbital ligante ocupado, σ_i , e um orbital antiligante desocupado, σ^* . 40

Figura 2.4: Estrutura molecular da morfina com uma indicação da região mostrada com relevo (esquerda); representação em relevo do mapa de densidade eletrônica no plano do anel aromático mostrando as regiões de máximo nas posições dos núcleos de carbono e oxigênio e os picos muito menores nas posições dos núcleos de hidrogênio (direita). Fonte: Matta e Boyd (Matta e Boyd, 2007). Copyright Wiley-VCH

Verlag GmbH & Co. KgaA. Reproduzido com permissão.....41

Figura 2.5: A 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 (Matta e Boyd, 2007). Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. Reproduzido com permissão.....42

Figura 3.1: Estruturas otimizadas dos ligantes (1-5), dentro do nível de teoria BP86/TZVP; comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$).....47

Figura 3.2: Estruturas otimizadas dos complexos de cobre(II) (1a-5a), empregando-se o nível de teoria BP86/TZVP, com pseudopotencial MDF10; comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$).....51

Figura 3.3: Representação qualitativa dos NBOs e suas interações em 1a.....60

Figura 3.4: Representação qualitativa dos NBOs e suas interações em 3a.....63

Figura 3.5: Estruturas otimizadas dos complexos de zinco(II) (1b-5b), empregando-se o nível de teoria BP86/TZVP, com pseudopotencial MDF10; comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$).....69

Figura 3.6: Representação qualitativa dos NBOs e suas interações em 6.....76

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Tipos de CPs na QTAIM.....	43
Tabela 2.2: Critérios classificatórios para as interações utilizando parâmetros obtidos na QTAIM. Aplica-se estes critérios nos BCPs de interesse.....	44
Tabela 3.1: Resultados da análise de decomposição de carga (CDA) para 3 fragmentos; onde (d) representa doação, (b) representa retrodoação, (r) representa o termo de repulsão e Δ representa o termo residual; valores apresentados em <i>elétron</i>	53
Tabela 3.2: Resultados da análise de decomposição de energia (EDA) para 2 fragmentos; valores reportados em kcal.mol ⁻¹	55
Tabela 3.3: Resultados da análise de decomposição de energia (EDA) para 3 fragmentos; valores reportados em kcal.mol ⁻¹	56
Tabela 3.4: Principais interações do tipo doação e retrodoação, selecionadas dos maiores valores de $\Delta E^{(2)}$; $\Delta E^{(2)}$ em kcal.mol ⁻¹ , valores do termo diferença entre doador-receptor ($\epsilon_j^* - \epsilon_i$) em u.a. e valores do termo de Fock (F(i,j)) em u.a.....	58
Tabela 3.5: Propriedades nos pontos críticos de ligação (BCPs) para os complexos 1-5; nível de teoria BP86/TZVP; valores em unidades atômicas (u.a.).....	65
Tabela 3.6: Resultados da análise de decomposição de carga (CDA) para 3 fragmentos; onde (d) representa doação, (b) representa retrodoação, (r) representa o termo de repulsão e Δ representa o termo residual; valores apresentados em <i>elétron</i>	70
Tabela 3.7: Resultados da análise de decomposição de energia (EDA) para 2 fragmentos; valores reportados em kcal.mol ⁻¹	71

Tabela 3.8: Resultados da análise de decomposição de energia (EDA) para 3 fragmentos; valores reportados em kcal.mol⁻¹.....72

Tabela 3.9: Principais interações do tipo doação e retrodoação, selecionadas dos maiores valores de $\Delta E^{(2)}$; $\Delta E^{(2)}$ em kcal.mol⁻¹, valores do termo diferença entre doador-receptor ($\epsilon_j^* - \epsilon_i$) em u.a. e valores do termo de Fock ($F(i,j)$) em u.a.....73

Tabela 3.10: Propriedades nos pontos críticos de ligação (BCPs) para os complexos **6-10**; nível de teoria BP86/TZVP; valores em unidades atômicas (u.a.).....77

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

u.a.	- unidades atômicas
CP	- ponto crítico
BCP	- ponto crítico de ligação
V	- densidade de energia potencial
G	- densidade de energia cinética
H	- densidade de energia total
DFT	- Teoria do Funcional da Densidade
QTAIM	- Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
NBO	- Orbital Natural de Ligação
CDA	- Análise de Decomposição de Carga
EDA	- Análise de Decomposição de Energia
ED	- Energia de Dissociação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS	25
1.1 INTRODUÇÃO GERAL.....	25
1.2 OBJETIVOS.....	30
1.2.1 Objetivo Geral	30
1.2.2 Objetivos Específicos.....	30
2 MÉTODOS COMPUTACIONAIS.....	32
2.1.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	34
2.1.2 Análise de Decomposição de Carga (CDA).....	35
2.1.3 Análise de Decomposição de Energia (EDA).....	37
2.1.4 Orbitais naturais de ligação (NBO).....	38
2.1.5 Análise topológica da densidade eletrônica (QAIM) .	40
2.1.6 Metodologia computacional empregada.....	45
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
3.1 LIGANTES.....	46
3.1.1 Geometrias otimizadas.....	46
3.2 COMPLEXOS DE COBRE(II).....	48
3.2.1 Geometrias otimizadas.....	48
3.2.2 Análise de decomposição de carga - CDA.....	52
3.2.3 Análise de decomposição de energia - EDA.....	55
3.2.4 Análise dos orbitais naturais de ligação – NBO.....	57
3.2.5 Análise topológica da densidade eletrônica - QAIM. .	64
3.3 COMPLEXOS DE ZINCO(II).....	66
3.3.1 Geometrias otimizadas.....	66
3.3.2 Análise de decomposição de carga - CDA.....	69
3.3.3 Análise de decomposição de energia - EDA.....	71
3.3.4 Análise dos orbitais naturais de ligação - NBO.....	73
3.3.5 Análise topológica da densidade eletrônica - QAIM. .	76
4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	79
4.1 CONCLUSÕES.....	79
4.2 PERSPECTIVAS.....	79
REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

Dentre os sistemas heterocíclicos mais estudados recentemente na literatura, encontram-se os chamados triazóis. Esses são heterocíclicos aromáticos contendo três átomos de nitrogênio apresentados em dois isômeros: 1,2,3-triazol (subclassificado como vicinal) e 1,2,4-triazol (subclassificado como simétrico), como mostrado na figura 1.1 (Aromí *et al.*, 2011; Melo *et al.*, 2006). Estes complexos triazólicos vem sendo estudados desde o trabalho publicado por Werner e Stiasny (Werner e Stiasny, 1899) no final do século 19, no qual eles apresentam o 2-fenil-benzotriazol-1-óxido. Embora conhecidos a mais de um século, tem despertado interesse crescente a partir dos anos 2000, principalmente devido a capacidade de formarem complexos (Aromí *et al.*, 2011). Suas diversas aplicações variam desde compostos fotoluminescentes (Wang *et al.*, 2007) a desenvolvimento de agentes farmacológicos (Gallardo *et al.*, 2007; Melo *et al.*, 2006). Pode-se destacar também seu uso na área eletroquímica como potenciais inibidores de corrosão de materiais metálicos a base de aço, pois esses compostos triazólicos, neste caso tendo estruturas com característica planar, se aderem quimicamente na superfície metálica, formando um filme que inibe ou dificulta a corrosão (Deng *et al.*, 2012; Gece e Bilgiç, 2009; Musa *et al.*, 2010).

Atuando como agentes farmacológicos, é possível destacar estudos envolvendo seu uso como bactericidas (Chohan *et al.*, 2010), fungicidas (Amir, Kumar e Javed, 2007; Bagihalli, Badami e Patil, 2009; Bagihalli *et al.*, 2008) ou potenciais fármacos antitumorais (Bagihalli e Patil, 2009; Matesanz, Joie e Souza, 2010; Trabocchi *et al.*, 2010). Além dessas aplicações, também foram reportados complexos de níquel(II) com um ligante triazólico (estrutura (a) da figura 1.2) e ligantes imínicos (phen ou bipy), que mostram ter atividade antiproliferativa contra *Trypanosoma cruzi* (Maldonado *et al.*, 2010). Alguns exemplos de ligantes triazólicos estão apresentados na figura 1.2.

Devido aos átomos de nitrogênio presentes em suas estruturas, os complexos derivados de triazóis permitem a elaboração de diversas moléculas complexas contendo metais de transição (Aromí *et al.*, 2011). Esses átomos de nitrogênio agem como bases de Lewis, coordenando-se

então a centros metálicos tais como zinco(II) (Bagihalli, Patil e Badami, 2009) e cobre(II) (Zhang *et al.*, 2008), formando espécies mono ou polinucleares (Aromí *et al.*, 2011). Bagihalli e colaboradores levantaram um dado interessante em estudos envolvendo ligantes derivados de triazóis, onde mostram que complexos formados a partir desses ligantes apresentam suas atividades biológicas melhoradas em comparação com os ligantes isolados (Bagihalli, Patil e Badami, 2009).



Figura 1.1: Isômeros 1,2,3- e 1,2,4-triazol.

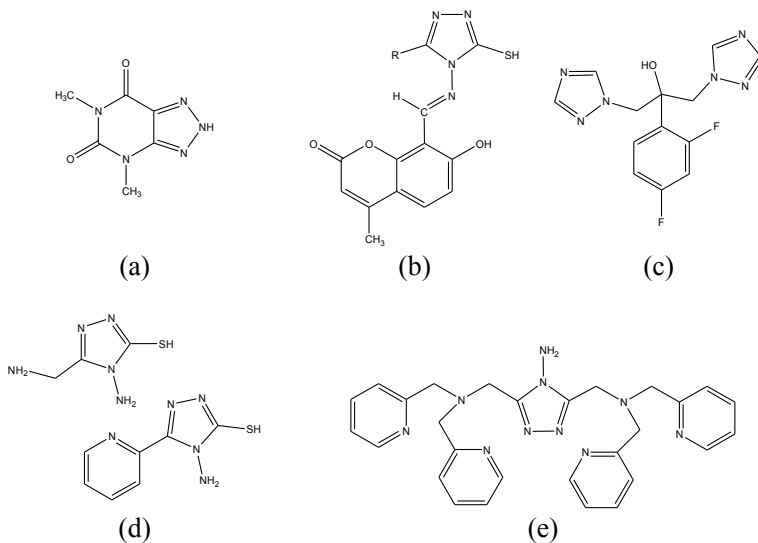
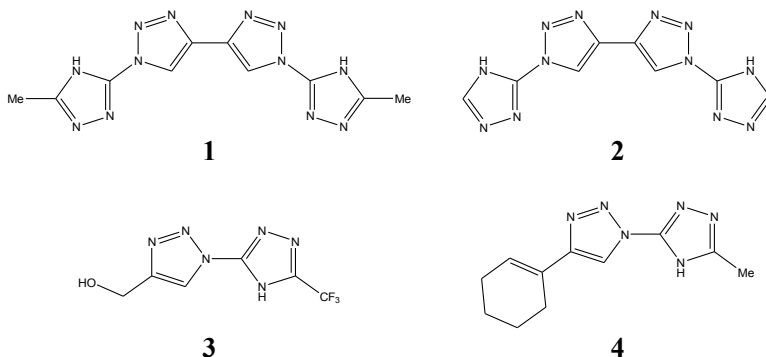
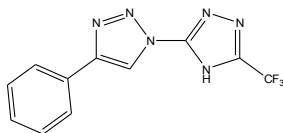


Figura 1.2 : Algumas moléculas derivadas de triazóis encontradas na literatura: (a)(Maldonado *et al.*, 2010), (b)(Bagihalli, Badami e Patil, 2009; Bagihalli *et al.*, 2008), (c)(Warnock, 1998), (d)(Dallavalle *et al.*, 2002; Gaccioli *et al.*, 2005), (e)(Li *et al.*, 2010).

Mesmo merecendo o interesse atual na pesquisa, há uma lacuna na literatura no que diz respeito a estudos teóricos relatando a estrutura eletrônica e natureza da interação metal-ligante envolvendo complexos triazólicos. Com o interesse de complementar o trabalho iniciado pelo pesquisador Prof. Dr. Vitor F. Ferreira e seu grupo de pesquisa da UFF, foi elaborado um projeto de pesquisa envolvendo uma parte experimental, realizada pelo grupo da Prof.^a Dra. Ana Maria da Costa Ferreira, em conjunto com o estudo teórico aqui apresentado. Esses ligantes foram planejados para fins de testes biológicos e por isso a escolha dos metais, pois já são metais presentes em organismos vivos. Entretanto, por questões técnicas, não foi possível obter os complexos. Além disso, os ligantes preparados pelo grupo do Prof. Vitor, são inéditos e ainda não se encontram reportados na literatura. Contudo deu-se início a parte teórica da pesquisa. Os ligantes apresentados estão representados na figura 1.3 (rotulados de **1-5**).

Assim, tendo como base trabalhos anteriores, que também utilizaram complexos com ligantes derivados de triazóis (como exemplo: (Bagihalli, Patil e Badami, 2009, 2009; Naik *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2008)), foram propostas estruturas dos complexos correspondentes (figura 1.4).

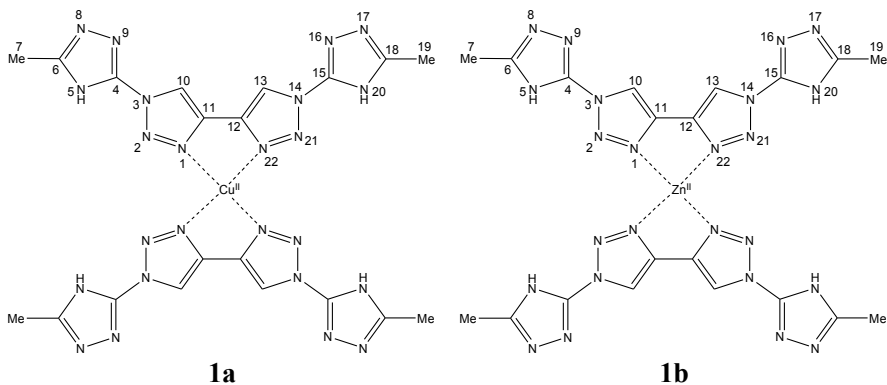




5

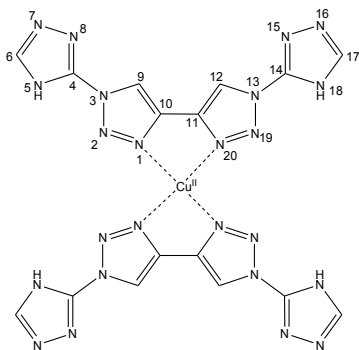
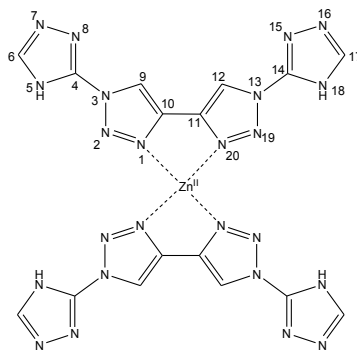
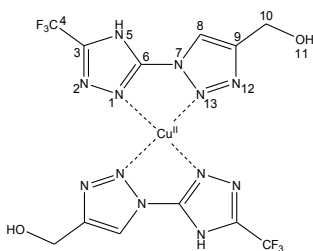
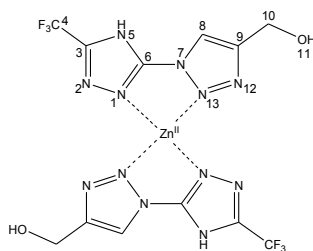
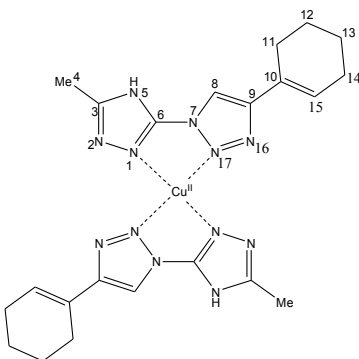
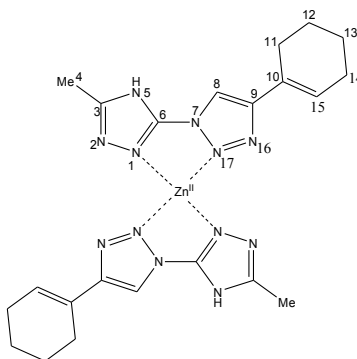
Figura 1.3: Ligantes utilizados neste trabalho: **1** = 1-(5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-il)-4-(1-(5-metil-4H-1,2,4-triazol-3-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)-1H-1,2,3-triazol, **2** = 4-(1-(4H-1,2,4-triazol-3-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)-1-(4H-1,2,4-triazol-3-il)-1H-1,2,3-triazol, **3** = (1-(5-(trifluorometil)-4H-1,2,4-triazol-3-il)-1H-1,2,3-triazol-4-il)metanol, **4** = 3-(4-ciclohexenil-1H-1,2,3-triazol-1-il)-5-metil-4H-1,2,4-triazol e **5** = 3-(trifluorometil)-5-(4-fenil-1H-1,2,3-triazol-1-il)-4H-1,2,4-triazol.

Os complexos propostos utilizando os centros metálicos de cobre(II) e seus análogos de zinco(II) estão representados na figura 1.4. Esses também foram rotulados (número do complexo de acordo com o ligante, **1-5**; complexos de cobre(II) indicados com a letra **a**, e os complexos de zinco(II) indicados com a letra **b**) como descrito pela figura e possuem um dos seus ligantes com numerações sobre os átomos de interesse para as discussões.



1a

1b

**2a****2b****3a****3b****4a****4b**

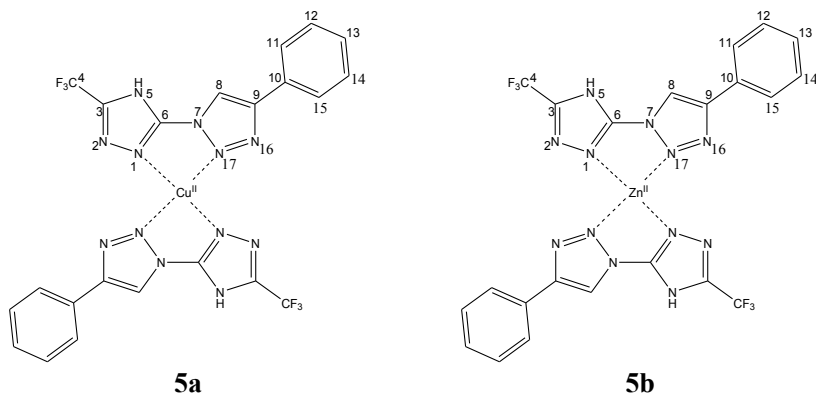


Figura 1.4: Estruturas dos complexos propostos e suas numerações de **1a-5a** e **1b-5b**.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo geral propor complexos de cobre(II) e zinco(II) com ligantes triazólicos (**1a-5a** e **1b-5b**) e a partir desses complexos investigar sua estrutura eletrônica fazendo o uso de métodos teóricos e ferramentas computacionais. Os estudos envolvendo esses complexos (**1a-5a** e **1b-5b**) tiveram a finalidade de obter informações sobre as interações metal-ligante e natureza de suas ligações químicas.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Obter estruturas otimizadas (o que corresponde a mínimos na superfície de energia potencial) dos ligantes triazólicos (**1-5**) e seus complexos correspondentes (**1a-5a** e **1b-5b**);
- Investigar a natureza da ligação química metal-ligante através

da análise de decomposição de carga (CDA);

- Estudar a interação metal-ligante do ponto de vista energético, empregando-se a análise de decomposição de energia (EDA) e energia de dissociação;
- Investigar as interações de doação e retrodoação (**1a-5a** e **1b-5b**) empregando-se a análise de orbital natural de ligação (NBO);
- Complementar as análises mencionadas (CDA, EDA e NBO) com estudo topológico da densidade eletrônica nas ligações metal-ligante, através da teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM)

2 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Nesta seção serão apresentados, em linhas gerais, os métodos teóricos e computacionais utilizados nos estudos dos sistemas ligante e metal-ligante. A figura 2.1 mostra os 4 regimes existentes para a equação da dinâmica de sistemas químicos e físicos, a qual depende da massa e velocidade das partículas.

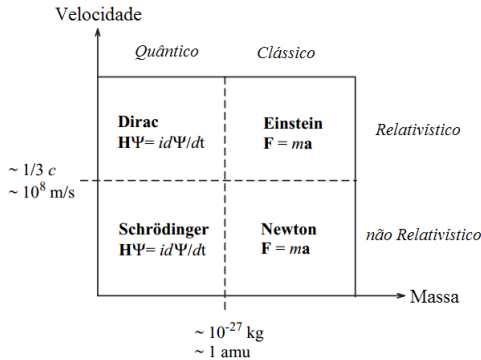


Figura 2.1: Domínios de tratamento dinâmico. Figura adaptada de Jensen (Jensen, 2007)

Para se descrever adequadamente um sistema físico ou químico e obter suas informações fundamentais, é necessário a utilização de uma metodologia adequada. Nos sistemas onde as partículas são “pesadas” (por um exemplo um conjunto de moléculas) e a suas velocidades são inferiores à velocidade da luz, a equação da dinâmica apresentada por Newton é adequada para obter informações das forças que atuam nesse sistema. Já quando a velocidade dessas mesmas partículas se aproximam da velocidade da luz, esse sistema agora deve ser tratado com correções relativísticas, assim como apresentado no regime de Einstein. Esses dois regimes estão dentro dos classificados como regimes clássicos na física, os quais são deterministas. Quando se trata de um sistema com partículas muito pequenas (da ordem de elétrons, por exemplo), utiliza-se a mecânica quântica, a qual deixa de ser determinista para ser probabilística. Dentro do regime quântico, os sistemas que apresentam

suas partículas com velocidades inferiores à da luz, estão dentro do tratamento de Schrödinger. Quando as velocidades dessas mesmas partículas são próximas à da luz, o tratamento dinâmico de Dirac é o mais adequado, pois inclui as correções relativísticas. Dentro do contexto deste trabalho foi utilizado o tratamento de Schrödinger, pois os sistemas estudados apresentam partículas com massa muito reduzida (elétrons) porém sem a inclusão de ajustes relativísticos, uma vez que o efeito da relatividade nos átomos presentes (como carbono, nitrogênio, hidrogênio, cobre ou zinco) não é significativo. Sendo assim, o interesse da química quântica nesse contexto é de resolver a equação proposta por Schrödinger (eq. 2.1):

$$H \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

onde H é o operador Hamiltoniano (eq. 2.2) e Ψ é a autofunção deste operador com E (energia) sendo seu autovalor.

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.2)$$

Na eq. 2.2, m é massa do elétron, N o número de elétrons, M é o número de núcleos, Z_A é o número atômico do núcleo A , r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A e r_{ij} é a distância entre o elétron i e o elétron j . É importante enfatizar que este operador H (eq. 2.2) já está na chamada aproximação Born-Oppenheimer, a qual trata separadamente os termos nucleares e eletrônicos do operador Hamiltoniano total, sendo que a equação apresentada (eq. 2.2) mostra o operador Hamiltoniano eletrônico. As soluções obtidas a partir da equação de Schrödinger (eq.2.1) (conjunto de autofunções $\{\Psi_i\}$) são chamadas de funções de onda e trazem em si toda informação sobre um determinado sistema químico (Cramer, 2004). Porém a solução exata, ou analítica, dessa equação (eq.2.1) só é possível para sistemas simples do tipo hidrogeniônicos, os quais possuem apenas um elétron (Cramer, 2004; Jensen, 2007).

O problema da falta de solução analítica reside no fato de que o operador Hamiltoniano multieletrônico contém um termo de repulsão

intereletrônica (último termo da equação 2.2), não permitindo a separação de variáveis e consequentemente a obtenção das soluções da equação integro-diferencial (eq. 2.2). Desse modo, soluções aproximadas para os problemas multieletrônicos necessitam de algumas aproximações e aplicações de métodos numéricos. Essas aproximações podem ser feitas em vários níveis de complexidade, como o mais simples que é o método *ab initio* de Hatree-Fock, o qual utiliza-se de método variacional para resolver a equação de Schrödinger (eq. 2.1). Este método consiste em escrever a função de onda multieletrônica como um conjunto de funções monoelétrônicas, com a forma de um produto anti-simetrizado de funções de onda monoelétrônicas (Cramer, 2004; Jensen, 2007), arranjadas como um determinante de Slater (eq. 2.3).

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

No determinante de Slater (eq. 2.3), cada χ representa uma função de coordenadas espaciais e de spin para um único elétron (spin-orbitais). (Szabo, 1996).

2.1.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Como mencionado anteriormente, os métodos de aproximação para resolver o problema multieletrônico podem ser feitos em vários níveis de complexidade. Estes métodos podem ser como o método apresentado de Hatree-Fock, chamado de *ab initio* (assim como MP2 e CI (Szabo, 1996)), os quais não utilizam dados parametrizados, além de todos os cálculos serem baseados nos princípios da mecânica quântica. Também existem os métodos DFT (do inglês, *Density Functional Theory*) que recorrem a dados empíricos e/ou uma forma funcional parametrizada para tratar o sistema de interesse (Burke, 2012). Esses métodos possuem vários conjuntos de funcionais (como por exemplo

B3LYP, BP86 e M06 (Burke, 2012)) que tem por base a densidade eletrônica do sistema (ρ). São métodos menos custosos na questão de cálculos a serem realizados pois o número de variáveis apresentadas é menor. Enquanto que em métodos *ab initio* como Hatree-Fock utilizam $4n$ variáveis (sendo n o número de elétrons), a DFT utiliza $3n$ variáveis (Cramer, 2004). Como não há um funcional específico (ou universal) para cada sistema químico a ser tratado, fica a critério do pesquisador fazer a escolha de um determinado funcional e confrontar os resultados obtidos com outros já publicados. A base deste trabalho foi realizada utilizando-se do funcional BP86 (Becke, 1988; Perdew, 1986), o qual já é amplamente empregado na literatura e tem apresentado resultados satisfatórios, como em trabalhos de Caramori e colaboradores contendo complexos de metais de transição (Caramori, Parreira e Ferreira, 2012; Costa Ferreira, da *et al.*, 2013). O funcional BP86 é conhecido por avaliar muito bem interações em complexos de metais de transição, uma vez que minimiza o caráter covalente da interação metal-ligante, o que não ocorre com outros funcionais, como o B3LYP (Solomon *et al.*, 2004; Szilagyi, Metz e Solomon, 2002; Szilagyi e Solomon, 2002)

2.1.2 Análise de Decomposição de Carga (CDA)

O método da análise de decomposição de carga (CDA), proposto por Frenking e colaboradores (Dapprich e Frenking, 1995; Frenking e Fröhlich, 2000), estuda sistemas químicos complexos do ponto de vista da interação do tipo doador-aceitador. Para isso, a molécula do complexo é dividida em fragmentos, ou seja, a(s) parte(s) doador(as) (como moléculas ligantes) e aceitador (metal de transição). A partir de então são obtidos termos que representam as interações orbitais, como representado na figura 2.2. Dentro desse formalismo, os orbitais moleculares das moléculas complexas estão expressados como combinação linear dos orbitais moleculares dos fragmentos doadores e aceptadores, definindo os termos de doação, retrodoação, repulsão e residual. O termo de doação (dj) se deve pela interação entre os orbitais ocupados do ligante com os orbitais vazios do metal (eq. 2.4). O termo de retrodoação (bj) surge da interação dos orbitais ocupados do metal com os orbitais vazios do ligante (eq. 2.5). O termo de repulsão (rj) é o

resultante do recobrimento dos orbitais ocupados dos fragmentos analisados (eq. 2.6) e o termo residual (Δ_j) se deve pela interação entre os seus orbitais vazios (eq. 2.7). É importante ressaltar que dentro desse método, os termos de doação e retrodoação não aparecem como sendo somente transferência de carga entre um fragmento e outro, mas sim como uma reorganização da densidade eletrônica dos fragmentos no complexo (ou supermolécula, que é a soma de todos os fragmentos). Assim, nessa análise, temos além da transferência de carga propriamente dita, toda a polarização eletrônica decorrente da formação do complexo em si. O mesmo é válido para o termo de repulsão, que já inclui a transferência de carga de um fragmento para outro e a polarização da densidade eletrônica nesse meio. A importância do termo residual reside no fato de caracterizar o sistema como sendo do tipo doador-aceitador, com valor próximo de zero, ou de caráter covalente, quando possui valores que diferem muito de zero.

$$d_j = \sum_k^{occ.L} \sum_n^{vac.M} m_j c_{kj} c_{nj} \langle \Phi_k | \Phi_n \rangle \quad (2.4)$$

$$b_j = \sum_l^{occ.M} \sum_m^{vac.L} m_j c_{lj} c_{mj} \langle \Phi_l | \Phi_m \rangle \quad (2.5)$$

$$r_j = \sum_k^{occ.L} \sum_m^{occ.M} m_j c_{kj} c_{mj} \langle \Phi_k | \Phi_m \rangle \quad (2.6)$$

$$\Delta_j = \sum_k^{vac.L} \sum_m^{vac.M} m_j c_{kj} c_{mj} \langle \Phi_k | \Phi_m \rangle \quad (2.7)$$

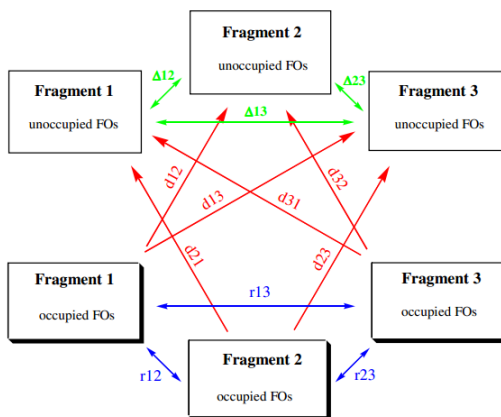


Figura 2.2: Esquema de fragmentação da supermolécula em 3 fragmentos; d_{ji} representam os termos de doação e retrodoação, r_{ji} representa o termo de repulsão e Δ_{ji} representa o termo residual (AOMix 6.54; Gorelsky, 2011).

A análise de decomposição de carga já é bem esclarecida e fundamentada na literatura e vem sendo utilizada em estudos com sistema contendo nitrogênios coordenados a cobre, semelhantes aos estudados neste trabalho, incluindo um trabalho recentemente publicado na revista *Dalton Transactions* (Caramori, Parreira e Ferreira, 2012; Costa Ferreira, da *et al.*, 2013), fazendo dessa análise fonte confiável de investigação para compostos modelo.

2.1.3 Análise de Decomposição de Energia (EDA)

Outra técnica utilizada na caracterização dos complexos foi a análise de decomposição de energia (EDA). Existem vários métodos teóricos propostos para decompor a energia de interação total entre os fragmentos de uma supermolécula, baseados nos trabalhos de Morokuma e Ziegler (Kitaura e Morokuma, 1976; Ziegler e Rauk, 1977). O esquema de decomposição utilizado neste trabalho está implementado no programa AOMix 6.54 (Gorelsky e Lever, 2001; Gorelsky, 2011). De acordo com a EDA, as seguintes

contribuições para a energia de interação eletrônica, ΔE^{int} , entre os fragmentos de uma molécula, podem ser definidas: energia eletrostática ΔE^{elstat} , energia de troca e repulsão ΔE^{exch} , e energia de interação orbital ΔE^{orb} , como mostra a equação 2.8:

$$\Delta E^{int} = \Delta E^{orb} + \Delta E^{exch} + \Delta E^{elstat} \quad (2.8)$$

A energia eletrostática e energia de troca e repulsão podem ser combinadas em um único termo chamado ΔE^{steric} , resultando na equação 2.9:

$$\Delta E^{int} = \Delta E^{orb} + \Delta E^{steric} \quad (2.9)$$

no qual a energia de interação total, ΔE^{int} , entre os fragmentos (dentro da supermolécula) é a soma de uma contribuição energética “orbital” mais “estérica”. O termo de energia orbital está relacionada à polarização eletrônica, ou quanto os orbitais dos fragmentos se distorcem para estar na conformação apresentada na supermolécula. Já o termo de energia estérica está relacionado com atrações eletrostáticas (análogas a atração eletrostática clássica) e de repulsão orbital.

A energia de dissociação foi determinada pela equação 2.10:

$$-ED = \Delta E^{int} + \Delta E^{prep} \quad (2.10)$$

onde o último termo (energia de preparação ou deformação) se refere à variação de energia necessária para levar a geometria de cada fragmento do seu estado de energia mínima (estado de equilíbrio) para o estado em que se apresenta na supermolécula (Caramori e Frenking, 2008). No contexto de complexos, o interesse é investigar a energia necessária para levar a estrutura dos ligantes do seu estado de menor energia para a conformação que apresenta quando está coordenado ao metal.

2.1.4 Orbitais naturais de ligação (NBO)

O método NBO foi utilizado para a análise complementar do

estudo de decomposição de carga e para verificar as interações do tipo doador-aceitador entre os ligantes e o metal. Este método localiza os orbitais canônicos utilizando-se da matriz de densidade reduzida de primeira-ordem e gera orbitais de ligação, orbitais de carço e de pares isolados, como mostra o clássico modelo de Lewis de ligações químicas (Reed e Weinhold, 1985).

Os NBOs são compostos de orbitais naturais híbridos, NHOs, que por sua vez são combinações lineares de orbitais atômicos naturais NAOs em um dado centro. A transformação geral para orbitais naturais de ligação também conduz à formação de orbitais antiligantes, formalmente desocupados. Através do formalismo matemático empregado no método NBO é possível obter a energia de estabilização de segunda ordem $\Delta E^{(2)}$, um indicador da magnitude da energia envolvida na interação entre um orbital natural ocupado (i) e um antiligante desocupado (ou virtual) (j). Essa energia de estabilização é dada por:

$$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -2 \frac{\langle \sigma_i | \mathbf{F} | \sigma_{j^*} \rangle^2}{\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i} \quad (2.11)$$

onde \mathbf{F} é o termo de Fock (ou Kohn-Sham) e ε_i e ε_{j^*} são as energias dos NBOs doador e aceitador, respectivamente, apresentadas pelas integrais:

$$\varepsilon_i = \langle \sigma_i | \mathbf{F} | \sigma_i \rangle \quad (2.12) \text{ e}$$

$$\varepsilon_{j^*} = \langle \sigma_{j^*} | \mathbf{F} | \sigma_{j^*} \rangle \quad (2.13)$$

A figura 2.3 ilustra a estabilização apresentada na eq. 2.11:

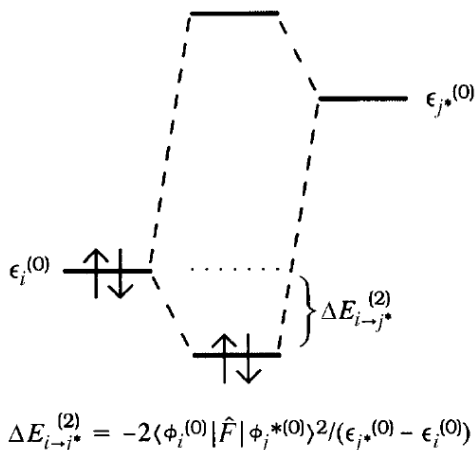


Figura 2.3: Estabilização energética gerada a partir da interação entre um orbital ligante ocupado, σ_i , e um orbital antiligante desocupado, σ_j^* .

2.1.5 Análise topológica da densidade eletrônica (QTAIM)

A teoria QTAIM (do inglês “*Quantum Theory of Atoms in Molecules*”), ou também conhecida como análise de Bader é baseada nas propriedades da densidade eletrônica. QTAIM faz a análise topológica da densidade eletrônica, o que permite gerar todos os outros elementos da topologia bem como as variantes da função como seu gradiente ou laplaciano. O máximo e mínimo da densidade são usados para definir um volume no espaço, o qual pode ser associado com um átomo particular em uma molécula (uma bacia). Os contornos de uma bacia atômica são superfícies que satisfazem a condição de fluxo zero (eq. 2.14) (Bader, 1994).

$$\nabla \rho(r) \cdot n = 0 \quad (2.14)$$

A partir desta análise QTAIM pode-se obter pontos específicos de interesse químico (figuras 2.4 e 2.5) como Ponto crítico de ligação

(BCP, “*Bond Critical Point*”, surge entre átomos interagentes), ponto crítico de anel (RCP, “*Ring Critical Point*” caracteriza anéis de átomos ligados quimicamente), ponto crítico de gaiola (CCP, presente entre superfícies de anéis), ponto crítico nuclear (NCP, coincide com a posição nuclear), caminho de ligação (BP, linha unindo átomos ligados quimicamente) e gráficos moleculares (conjunto dos descritores anteriores)(Matta e Boyd, 2007). Pontos críticos na densidade eletrônica são caracterizados por regiões onde as primeiras derivadas (gradiente) desta grandeza são iguais a zero (figura 2.5):

$$\nabla\rho(r)=\left(\frac{\partial\rho}{\partial x}, \frac{\partial\rho}{\partial y}, \frac{\partial\rho}{\partial z}\right)=0 \quad (2.15)$$

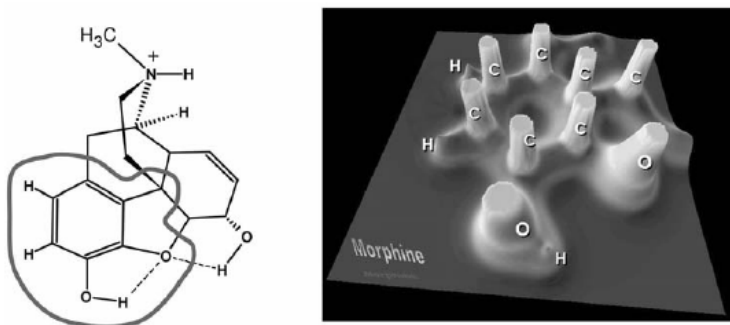


Figura 2.4: Estrutura molecular da morfina com uma indicação da região mostrada com relevo (esquerda); representação em relevo do mapa de densidade eletrônica no plano do anel aromático mostrando as regiões de máximo nas posições dos núcleos de carbono e oxigênio e os picos muito menores nas posições dos núcleos de hidrogênio (direita). Fonte: Matta e Boyd (Matta e Boyd, 2007). *Copyright* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. Reproduzido com permissão.

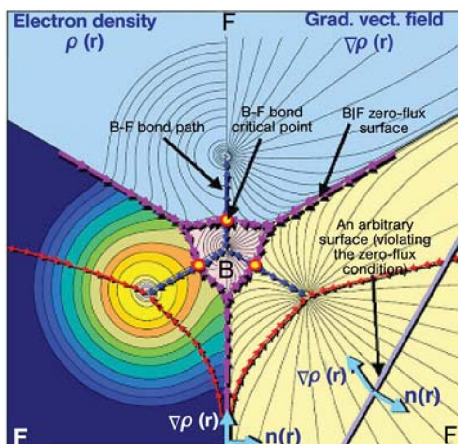


Figura 2.5: A densidade eletrônica (esquerda) e o campo de vetor gradiente (direita) da densidade no plano molecular do BF_3 . As setas azuis conectando os núcleos traçam o caminho de ligação. As linhas magentas delimitando as bacias atômicas traçam a interseção das superfícies de fluxo-zero com o plano. Os pequenos círculos dispostos nos três caminhos de ligação representam os pontos críticos de ligação (BCP - sigla em inglês). Fonte: Matta e Boyd (Matta e Boyd, 2007). *Copyright* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. Reproduzido com permissão.

Um ponto crítico pode ser um máximo, mínimo ou ponto de sela. A diferenciação pode ser feita considerando-se as segundas derivadas (matriz Hessiana) em cada ponto crítico. (Rodríguez, 2012)

$$H(r) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{pmatrix}_r \quad (2.16)$$

Diagonalizando-se H , obtém-se:

$$\Lambda(r) = U^{-1} H(r) U = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

onde U é a matriz ortogonal para a qual as colunas são os autovetores de H e λ_i são os correspondentes autovalores (curvaturas da densidade em r). Os CPs são classificados de acordo com seu *rank* (ω , número de curvaturas diferentes de zero) e assinatura (σ , soma algébrica dos sinais das curvaturas), denotando-se (ω, σ) . Os tipos de CPs, (Matta e Boyd, 2007) bem como suas respectivas correspondências com a estrutura molecular são apresentados na tabela 2.1:

Tabela 2.1: Tipos de CPs na QTAIM.

(ω, σ)	Curvaturas Negativas	Tipo de CP	Elemento Estrutural
(3,-3)	3	Máximo Local	NCP
(3,-1)	2	Ponto de Sela	BCP
(3,+1)	1	Ponto de Sela	RCP
(3,+3)	0	Mínimo Local	CCP

Propriedades atômicas interessantes tais como carga, volume, momento e população eletrônica podem ser obtidas no contexto da QTAIM. Para isto calcula-se o valor esperado do operador de um elétron \hat{O} para o volume da bacia (Ω) (eq. 2.18):

$$O(\Omega) = \langle \hat{O} \rangle_{\Omega} = \frac{N}{2} \int_{\Omega} dr \int d\tau' [\Psi^* \hat{O} \Psi + (\hat{O} \Psi)^* \Psi] \quad (2.18)$$

Além dos parâmetros já mencionados que se obtêm da análise QTAIM, também pode-se obter outros como: densidade de energia potencial (V), densidade de energia cinética (G) e densidade de energia total (H). Com estes parâmetros, juntamente com a densidade eletrônica no ponto crítico de ligação e o laplaciano da mesma, é possível classificar as interações (nesse BCP) como sendo de camada fechada ou compartilhada, conforme apresentado na tabela 2.2 (Bianchi, R., Gervasio, G. e Marabello, 2000)

Tabela 2.2: Critérios classificatórios para as interações utilizando parâmetros obtidos na QTAIM. Aplica-se estes critérios nos BCPs de interesse.

	Compartilhada		Camada Fechada			
	Aumenta G , $ V $ e $ H $					
	←					
	Covalente	Covalente Polar	Dativa	Metálica	Iônica	Van der Waals
$\rho(r)$	Elevada	Elevada	Baixa	Baixa	Baixa	Baixa
$\nabla^2 \rho(r)$	< 0	< 0	> 0	> 0	> 0	> 0
V	$\ll 0$	$\ll 0$	< 0	< 0	< 0	< 0
G	$\ll V $	$\ll V $	$\equiv V $	$\equiv V $	$\equiv V $	$\equiv V $
H	$\ll 0$	$\ll 0$	< 0	< 0	> 0	> 0
$ H $	-	-	-	$\equiv 0$	$\equiv 0$	$\equiv 0$

2.1.6 Metodologia computacional empregada

Para a obtenção das estruturas moleculares otimizadas (otimização de geometria) foi utilizado o nível de teoria DFT com o funcional de troca de Becke (Becke, 1988) e correlação de Perdew (BP86) (Perdew, 1986). Como função de base foi utilizada uma função gaussiana de Ahlrich, com qualidade *triple- ζ* mais polarização (TZVP) (Schäfer, Horn e Ahlrichs, 1992; Schäfer, Huber e Ahlrichs, 1994). Para caracterizar as estruturas como sendo de mínimo local na superfície de energia potencial, foram realizados cálculos de frequência vibracional, também empregando-se o nível de teoria BP86/TZVP. Ambos os cálculos foram realizados no pacote de programa Gaussian03 (Frisch *et al.*, 2004), implementado no *cluster* Minerva (equipamento instalado no departamento de física da UFSC). Para os átomos de cobre e zinco foi necessário o uso de um pseudopotencial (ou potencial efetivo de caroço - ECP), ou seja, para os átomos mais pesados, os elétrons mais internos são tratados como um potencial, tendo como finalidade a redução do custo computacional sem perda significativa na qualidade dos resultados. Para os complexos foi utilizado o ECP MDF10 (Metz, Stoll e Dolg, 2000), o qual substitui 10 dos 27 elétrons do íon cobre(II) e dos 28 elétrons do íon zinco(II) por um pseudopotencial efetivo.

Para a realização das análises de decomposição de carga (CDA) e energia (EDA), foram executados cálculos de ponto único de energia para as estruturas otimizadas dos complexos também empregando o nível de teoria BP86/TZVP (programa Gaussian03) e os cálculos que utilizaram esses resultados foram realizados no programa AOMix 6.54 (Gorelsky e Lever, 2001; Gorelsky, 2011). Os cálculos de NBO foram realizados no pacote de programas GAMESS-US (Gordon e Schmidt, 2005), e programa NBO 5.0 (Glendening *et al.*, 2001; Weinhold e Landis, 2001) empregando-se o mesmo funcional e função de base Def2-SVP (Weigend e Ahlrichs, 2005). Os cálculos QTAIM foram realizados no programa AIMALL (Version 12.09.23) (Keith, 2012) com nível de teoria BP86/TZVP. As figuras foram editadas utilizando-se do programa de visualização gráfica Chemcraft 1.6 (Zhurko e Zhurko, 2011).

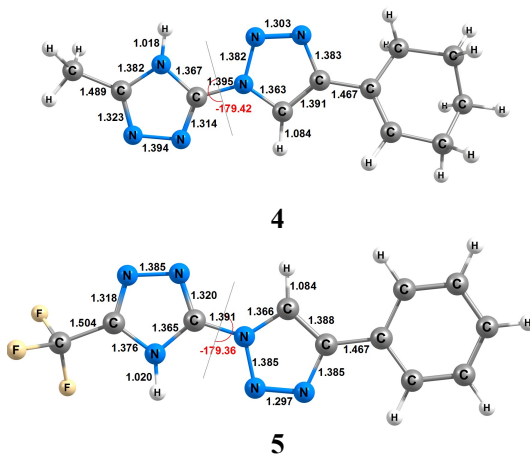


Figura 3.1: Estruturas otimizadas dos ligantes (1-5), dentro do nível de teoria BP86/TZVP; comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^{\circ}$).

Inicialmente foram feitos testes com outros níveis de teoria e os resultados não foram satisfatórios, pois os mesmos apresentavam estruturas “distorcidas” e o que se compreende por quimicamente inaceitáveis, como por exemplo a distância entre ligações simples e duplas com valores que não concordam com os esperados para os átomos de hidrogênio, carbono e nitrogênio, assim como hibridizações incorretas, principalmente para os átomos de carbono no ligante **4** (figura 3.1), onde o cicloexeno era praticamente planar. Uma vez adequado o nível de teoria, foram feitas pequenas mudanças nas conformações até obter a estrutura com menor energia, como por exemplo no ligante **1**, no qual a ligação N(3)-C(4) (rótulos dos átomos como apresentados na figura 1.4) foi rotacionada (assim como as ligações sigma análogas) e encontrou essa estrutura (figura 3.1) como a mais estável energeticamente. Essa busca conformacional por mínimos de energia foi feita para todos os ligantes (1-5)

É possível observar na figura 3.1 que os ligantes **1** e **2** são semelhantes, diferindo apenas nos substituintes metila dos anéis triazólicos terminais. Nessas moléculas estão representados ângulos de ligação N(1)-C(11)-C(12) para **1** e N(1)-C(10)-C(11) (rótulos dos

átomos como apresentados na figura 1.4) para **2** de aproximadamente 122° , que serão comparados e discutidos na seção dos complexos quando as moléculas estão coordenadas ao centro metálico. Em relação aos ligantes **3-5**, vale a pena destacar o ângulo de ligação diedro N-C-N-N (indicado em vermelho na figura 3.1) que, nesse nível de teoria calculado, apresentam-se próximo de 180° (em módulo). Como será visto nos complexos (figura 3.2 e 3.5), esses ligantes são os que mais sofrem deformação quando complexados, alterando drasticamente esse ângulo diedro.

Em relação aos valores dos comprimentos de ligação dos átomos que compõem os anéis triazólicos, em todos os ligantes (**1-5**), pode-se observar que são muito próximos, de aproximadamente $1,3\text{\AA}$ e $1,4\text{\AA}$, sendo ligeiramente menor em ligações N-N nos anéis do tipo 1,2,3-triazol, as quais possuem maior caráter de ligação dupla. Esses valores próximos são um indicativo da deslocalização eletrônica sobre os anéis (aromaticidade), que ocorre entre os elétrons π e pares de elétrons isolados dos átomos de nitrogênio. De modo geral as moléculas apresentam uma certa planaridade e baixa simetria.

3.2 COMPLEXOS DE COBRE(II)

3.2.1 Geometrias otimizadas

Na figura 3.2 estão representadas as estruturas resultantes da otimização de geometria para complexos de cobre(II), com seus parâmetros, tais como comprimentos e ângulos de ligações. Por questão de simplificação visual, estão mostrados apenas alguns dos comprimentos e ângulos de ligação, uma vez que para o restante da molécula eles são análogos.

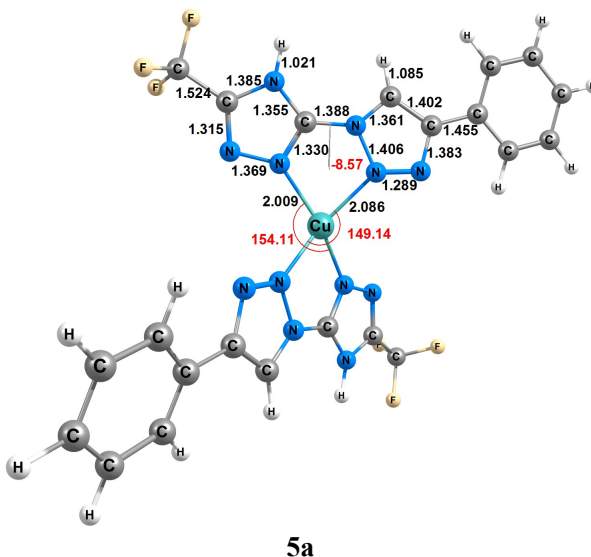


Figura 3.2: Estruturas otimizadas dos complexos de cobre(II) (**1a-5a**), empregando-se o nível de teoria BP86/TZVP, com pseudopotencial MDF10; comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^{\circ}$).

Como é possível observar nas estruturas obtidas **1a-5a**, todas apresentam uma geometria próximo de quadrado-planar com distorção tetraédrica, sendo que o complexo **3a** é o que possui a característica planar mais pronunciada, apresentando ângulos de ligação N-Cu-N (como indicados em vermelho na figura 3.2) próximos de 170° . Para os complexos **3a-5a** foram propostas duas formas de complexos: partindo de estruturas quadrado-planares com os ligantes (**3-5**) em posição “simétrica” em relação a um plano especular, de modo a alocar os grupos funcionais praticamente lado a lado; e de forma “invertida”, forma a qual se mostram na figura 3.2, como se houvesse um centro de inversão sobre o átomo de cobre. Dentre as duas formas, as estruturas otimizadas que apresentaram menor energia foram essas indicadas na figura 3.2. A diferença entre as duas formas obtidas para cada complexo (**3a-5a**) não variou mais que 5 kcal.mol^{-1} , contudo optou-se por utilizar essas estruturas (**3a-5a**) para o estudo de estrutura eletrônica.

Os complexo **1a** e **2a**, por estarem coordenados aos ligantes **1** e **2** que são estruturalmente semelhantes (figura 3.1), também apresentaram estruturas parecidas, como esperado. Nesses dois casos vale a pena salientar que os ângulos indicados formados pela ligação N-C-C (indicados em vermelho na figura 3.2) possuem valores menores quando comparados as moléculas não coordenadas (**1** e **2** na figura 3.1), variando de 122° para 115° . Também foi observado para **1a** e **2a** a variação diminuta da distância indicada entre os átomos de nitrogênio coordenados ao átomo de cobre variando de $2,9 \text{ \AA}$ (**1** e **2** isolados) para $2,6 \text{ \AA}$ (**1a** e **2a**). O interessante é que a distância indicada entre o átomo de nitrogênio do anel 1,2,3-triazol com o átomo de hidrogênio do anel 1,2,4-triazol (indicado na figura 3.2) aumentou de aproximadamente $2,6$ (**1** e **2** isolados) para $2,8 \text{ \AA}$ (**1a** e **2a**), o que indica que na formação do complexo, os anéis que estão diretamente coordenados ao átomo metálico sofrem uma pequena distorção, enquanto que o resto da molécula permanece praticamente inalterada.

No que diz respeito a mudanças significativas dos ligantes (**1-5**) quando coordenados, os resultados mais interessantes a serem apresentados foram das estruturas obtidas para os complexos **3a**, **4a** e **5a** onde é possível observar que os ângulos diedros indicados (figura 3.2) tiveram uma rotação de aproximadamente 180° em torno das ligações C(6)-N(7) (numeração dos átomos como indicado na figura 1.4). Uma vez que essa ligação é do tipo sigma e portanto tem livre rotação, é natural esperar que haja uma mudança de tal forma a minimizar a energia e estabilizar a molécula. Essa estabilização está associada a interação doador-aceitador entre os pares de elétrons livres dos átomos de nitrogênio, que atuam como bases de Lewis e o átomo de cobre, atuando como ácido de Lewis.

3.2.2 Análise de decomposição de carga - CDA

Com a análise de decomposição de carga é possível argumentar sobre a interação doador-aceitador mencionada anteriormente. Os resultados obtidos para **1a-5a** estão apresentados na tabela 3.1. Para essa análise, a estrutura do complexo (ou também conhecida no contexto como supermolécula) foi fragmentada em três partes, sendo elas os dois

ligantes (cada um como um fragmento) e o íon cobre(II). Com essa fragmentação é possível investigar a interação individual de um ligante com o átomo metálico (e vice-versa), de um ligante com o outro, do ponto de vista de concentração de carga eletrônica distribuída entre os mesmos. Se a supermolécula fosse fragmentada em 2 partes, sendo um fragmento o metal+ligante e outro fragmento o outro ligante, a análise mostraria o quanto a doação e retrodoação de carga seria dificultada, uma vez que o metal já se encontra coordenado a um ligante. Optou-se por fazer esse tipo de fragmentação na EDA, como será mostrado na próxima seção.

Foi denotado o rótulo de L_1 e L_2 para identificar cada ligante (fragmento) dentro de um mesmo complexo, mesmo sendo a mesma molécula ligante. Pode-se observar que o termo residual (Δ) nas interações entre cada ligante e o centro metálico possui valor próximo de zero, que como mencionado anteriormente (na seção de métodos computacionais), indica que o sistema pode ser considerado do tipo doador-aceitador. Valores para o termo residual que desviam muito de zero, indicariam que a interação possui maior compartilhamento eletrônico, ou seja, seria mais covalente. Para **1a** e **2a** os valores de doação (d) de carga são praticamente os mesmos entre si, como era esperado, sendo dois sistemas semelhantes, diferindo-se apenas em 0,13% na porcentagem de retrodoação.

Tabela 3.1: Resultados da análise de decomposição de carga (CDA) para 3 fragmentos; onde (d) representa doação, (b) representa retrodoação, (r) representa o termo de repulsão e Δ representa o termo residual; valores apresentados em *elétron*.

Comp.	$L_1 \rightarrow \text{Cu}$ (d)	$\text{Cu} \rightarrow L_1$ (b)	$L_2 \rightarrow \text{Cu}$ (d)	$\text{Cu} \rightarrow L_2$ (b)	b/(d+b) (%)	$L_1 \rightarrow L_2$
1	0,727	0,023	0,727	0,023	3,07	-0,006
2	0,727	0,022	0,727	0,022	2,94	-0,007
3	0,786	0,013	0,786	0,013	1,63	-0,004
4	0,738	0,026	0,738	0,026	3,40	-0,006

5	0,717		0,025		0,714		0,029		3,64		-0,006	
	Cu \leftrightarrow L ₁				Cu \leftrightarrow L ₂				L ₁ \leftrightarrow L ₂			
	(r)		Δ		(r)		Δ		(r)		Δ	
1	-0,074	-0,106	-0,074	-0,106	-0,041	0,008						
2	-0,070	-0,107	-0,070	-0,107	-0,043	0,008						
3	-0,049	-0,137	-0,048	-0,137	-0,049	0,002						
4	-0,078	-0,112	-0,078	-0,112	-0,039	0,008						
5	-0,076	-0,113	-0,078	-0,113	-0,038	0,006						

Já os outros três complexos (**3a-5a**) apresentam valores bem distintos, variando de 0,717 *elétron* para o **5a** e 0,786 *elétron* para o complexo **3a**. Pode-se observar também que no caso do complexo **5a** há uma pequena diferença entre L₁ e L₂, o que indica que mesmo se tratando de uma mesma molécula ligante (no caso **5**), há uma pequena diferença em suas conformações quando complexadas. Em termos de retrodoação (b) os valores são insignificantes, próximos de zero, o que era de se esperar pois os anéis triazólicos coordenados ao metal já são ricos em elétrons e não possuem simetria ou energia próximas para haver interação entre os orbitais “doadores” do metal e “aceitadores” dos átomos de nitrogênio. A tabela também mostra os valores de retrodoação em porcentagem, podendo-se verificar que em todos os sistemas (**1a-5a**) o valor é próximo de 3%, sendo o valor mais discrepante de 1,63% para o complexo **3a**. A interação entre L₁ e L₂ dentro de cada complexo pode ser considerada desprezível nesses casos, pois como mostrados, possuem valor de doação de carga muito baixos, próximos de $-6,0 \times 10^{-3}$ *elétron*. Em relação aos valores do termo de repulsão (r), todos são muito pequenos e negativos, próximos de -0,07 *elétron*, o que indica que no recobrimento de orbitais ocupados de cada fragmento, há uma carga eletrônica que é retirada dessa região (por isso o sinal negativo), o que faz sentido pois os sistemas interagem como doador e aceitador havendo pouco acúmulo de carga na região de ligação química. Isso seria diferente em sistemas que apresentam maior caráter covalente e compartilhamento eletrônico, nos quais haveria

maior valor de carga entre a ligação metal-ligante (Dapprich e Frenking, 1995).

3.2.3 Análise de decomposição de energia - EDA

Essa análise foi feita de duas formas: fragmentando a supermolécula em duas e três partes. Dessa forma se analisa a interação entre cada ligante e o metal (dentro de um mesmo sistema complexo) e a interação entre um ligante e o centro metálico quando este já está com um ligante coordenado a ele. Na tabela 3.2 estão apresentados os resultados obtidos para a fragmentação em duas partes. Assim é mostrado como se dá a interação entre apenas um ligante (L_2) quando já existe uma molécula (L_1) coordenada ao cobre.

Tabela 3.2: Resultados da análise de decomposição de energia (EDA) para 2 fragmentos; valores reportados em kcal.mol⁻¹.

Comp.	ΔE^{int}	ΔE^{orb}	ΔE^{steric}	ED
1a	-96,93	-84,60	-12,33	106,56
2a	-96,97	-85,00	-11,97	106,83
3a	-115,86	-91,80	-24,06	134,75
4a	-107,40	-81,60	-25,80	125,00
5a	-99,56	-80,80	-18,76	116,89

Como pode ser observado, o termo de energia de interação total (ΔE^{int}) é negativo em todos os casos, indicando uma interação estabilizadora. Os complexos **1a** e **2a** apresentam a mesma energia de interação total porém uma pequena variação entre os termos ΔE^{orb} e ΔE^{steric} , devido a mínima diferença estrutural dos mesmos, indicando que a presença das metilas terminais em **1a** é pouco significativa para a magnitude da interação entre os fragmentos. Os casos mais interessantes são os complexos **3a** e **4a**, que possuem as interações mais estabilizadas, com energia de interação total de -115,86 kcal.mol⁻¹ para **3a** e -107,40

kcal.mol⁻¹ para **4a**. Comparando o termo de energia orbital para esses últimos complexos, há uma diferença próxima de 10 kcal.mol⁻¹ que estabiliza o complexo **3a**, indicando que os grupos CF₃ e MeOH tem uma grande influência na polarização eletrônica e distribuição de carga no complexo, de maneira a estabilizar a interação metal-ligante, quando já há um ligante coordenado ao centro metálico. Sua estabilidade também é observada pelo valor de energia de dissociação de 134,75 kcal.mol⁻¹, o maior valor dentro do grupo de complexo **1a-5a**. Os valores obtidos da energia de dissociação estão de acordo com a energia de interação total, uma vez que quanto mais estabilizadora for a interação, maior é a energia de dissociação, ou seja, é necessário fornecer mais energia para romper a interação entre um ligante e o metal, neste caso (para dois fragmentos) mostra a dissociação de apenas um ligante, mantendo o outro coordenado ao metal.

Na tabela 3.3 estão dispostos os resultados obtidos para a fragmentação da supermolécula em três partes. Neste caso é analisado, para cada complexo, como é a interação entre os três fragmentos (os dois ligantes e o metal) simultaneamente.

Tabela 3.3: Resultados da análise de decomposição de energia (EDA) para 3 fragmentos; valores reportados em kcal.mol⁻¹.

Comp.	ΔE^{int}	ΔE^{orb}	ΔE^{steric}	ED
1a	-436,83	-302,30	-134,53	450,32
2a	-425,94	-300,80	-125,14	439,63
3a	-418,20	-293,20	-125,00	451,72
4a	-451,12	-298,70	-152,42	482,17
5a	-421,87	-300,70	-121,17	452,28

Comparando-se os resultados reportados nas tabelas 3.2 e 3.3, fica claro que a energia de interação total, em todos os casos, é muito mais negativa (estabilizadora) quando o metal não está previamente coordenado a outra molécula. Com isso a energia de dissociação aumenta em todos os casos, como era esperado, pois é necessário maior

quantidade de energia para separar a supermolécula em três partes do que em duas (ligante+metal). Analisando as proporções entre os termos de interação orbital e estérico nas tabelas 3.2 e 3.3, para todos os casos (**1a-5a**) houve um aumento significativo da contribuição da energia de interação estérica. Tomando como exemplo o complexo **3a**, verifica-se que na divisão em 2 fragmentos (tabela 3.2), a contribuição do termo orbital é quase 4 vezes maior que do termo estérico, para a interação total. Agora, quando se observa o valor do termo orbital na divisão em 3 fragmentos (tabela 3.3), nota-se que esta é cerca de 2,3 vezes maior que o termo estérico. Logo entende-se que quando um ligante interage com o centro metálico, e este já está coordenado a outra molécula, a carga sentida por este ligante é menor, por isso o termo estérico (que tem em si uma contribuição eletrostática) passa a ser o menos contribuinte na interação total entre os fragmentos. Esse mesmo perfil, do ponto de vista de carga disponível do metal quando a interação entre os 3 fragmentos é simultânea, é percebido em todos os complexos (**1a-5a**). Mesmo notando-se o aumento da contribuição eletrostática e a interação doador-aceitador, não se pode desprezar o termo de polarização, que a princípio pode indicar um pequeno caráter de compartilhamento eletrônico (covalência) entre metal e ligante.

3.2.4 Análise dos orbitais naturais de ligação – NBO

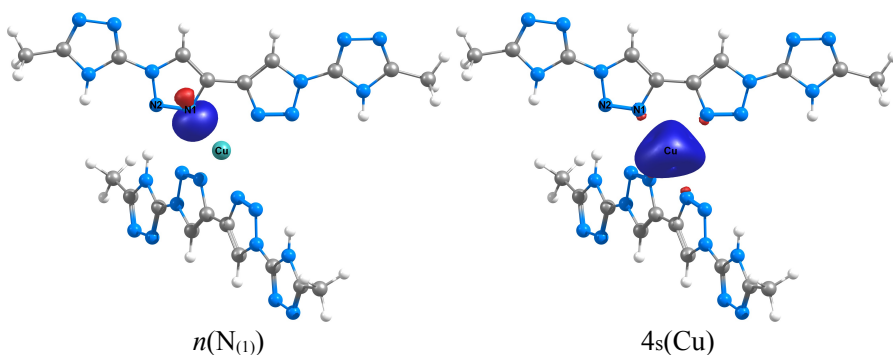
Após realizar a análise de decomposição de carga e verificar seu caráter doador-aceitador, utilizou-se da análise dos orbitais naturais de ligação para verificar esse caráter e também obter mais informações a respeito dos orbitais envolvidos nas interações. A partir dos valores de energia de estabilização de segunda ordem ($\Delta E^{(2)}$), foram selecionados os valores mais pronunciados referentes a interações entre doador e aceitador, e esses valores estão sumarizados na tabela 3.4. Para cada complexo foi feita uma separação entre o que seria doação (ligante-metal) e retrodoação (metal-ligante).

Tabela 3.4: Principais interações do tipo doação e retrodoação, selecionadas dos maiores valores de $\Delta E^{(2)}$; $\Delta E^{(2)}$ em kcal.mol⁻¹, valores do termo diferença entre doador-receptor ($\epsilon_j^* - \epsilon_i$) em u.a. e valores do termo de Fock ($F(i,j)$) em u.a.

Comp.	Interações	$\Delta E^{(2)}$	$\epsilon_j^* - \epsilon_i$	$F(i,j)$
1a	$n(N_{(1)}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$	36,94	0,43	0,116
	$n(N_{(22)}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$	36,94	0,43	0,116
	$3d_{yz}(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(N_{(1)}-N_{(2)})$	0,96	0,15	0,013
	$3d_{yz}(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(N_{(21)}-N_{(22)})$	0,96	0,15	0,013
2a	$n(N_{(1)}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$	37,19	0,42	0,116
	$n(N_{(20)}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$	37,19	0,42	0,116
	$3d_{yz}(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(N_{(1)}-N_{(2)})$	0,99	0,16	0,013
	$3d_{yz}(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(N_{(19)}-N_{(20)})$	0,99	0,16	0,013
3a	$n(N_{(1)}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$	41,40	0,43	0,123
	$n(N_{(13)}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$	37,56	0,46	0,122
	$3s(\text{Cu}) \rightarrow \sigma^*(N_{(1)}-N_{(2)})$	0,99	5,95	0,069
	$3d_{xz}(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(N_{(12)}-N_{(13)})$	0,90	0,20	0,014
4a	$n(N_{(1)}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$	39,38	0,43	0,121
	$n(N_{(17)}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$	31,41	0,47	0,113
	$3s(\text{Cu}) \rightarrow \sigma^*(N_{(1)}-N_{(2)})$	1,01	5,88	0,069
	$3dx^2-y^2(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(N_{(16)}-N_{(17)})$	1,11	0,18	0,013
5a	$n(N_{(1)}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$	38,84	0,43	0,119
	$n(N_{(17)}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$	30,89	0,46	0,112
	$3s(\text{Cu}) \rightarrow \sigma^*(N_{(1)}-N_{(2)})$	0,97	5,87	0,068
	$3dx^2-y^2(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(N_{(16)}-N_{(17)})$	1,15	0,18	0,013

Com as análises de decomposição de carga e energia, pode-se descrever que os complexos **1a-5a** possuem natureza de interações metal-ligante do tipo doador-aceitador, na qual a parcela de doação dos ligantes para o metal é muito maior que a retrodoação do metal para os ligantes. Com a análise NBO foi possível verificar essas mesmas tendências e avaliar os orbitais envolvidos nessas interações.

Todos os complexos (**1a-5a**) apresentam um energia de estabilização de segunda ordem acima de 30 kcal.mol⁻¹ no que se refere a doação, enquanto os valores de retrodoação são próximos de 1 kcal.mol⁻¹. Nessa análise, o termo de Fock ($F(i,j)$) está relacionado com o recobrimento entre os orbitais interagentes e a diferença de energia $\epsilon_j^* - \epsilon_i$ é diretamente proporcional à diferença de um orbital e outro. Logo, quanto maior for o recobrimento orbital e menor for a diferença de energia entre eles, mais estabilizadora é a interação. Vale a pena ressaltar também que os valores de $\epsilon_j^* - \epsilon_i$ e $F(i,j)$ estão em unidades atômicas, logo, uma pequena variação pode ocasionar numa alteração drástica em unidade de kcal.mol⁻¹. Para melhor entender os resultados apresentados na tabela 3.4, foram representados qualitativamente os NBOs e suas interações de doação e retrodoação, na figura 3.3 para o complexo **1a** e na figura 3.4 para o complexo **3a**.



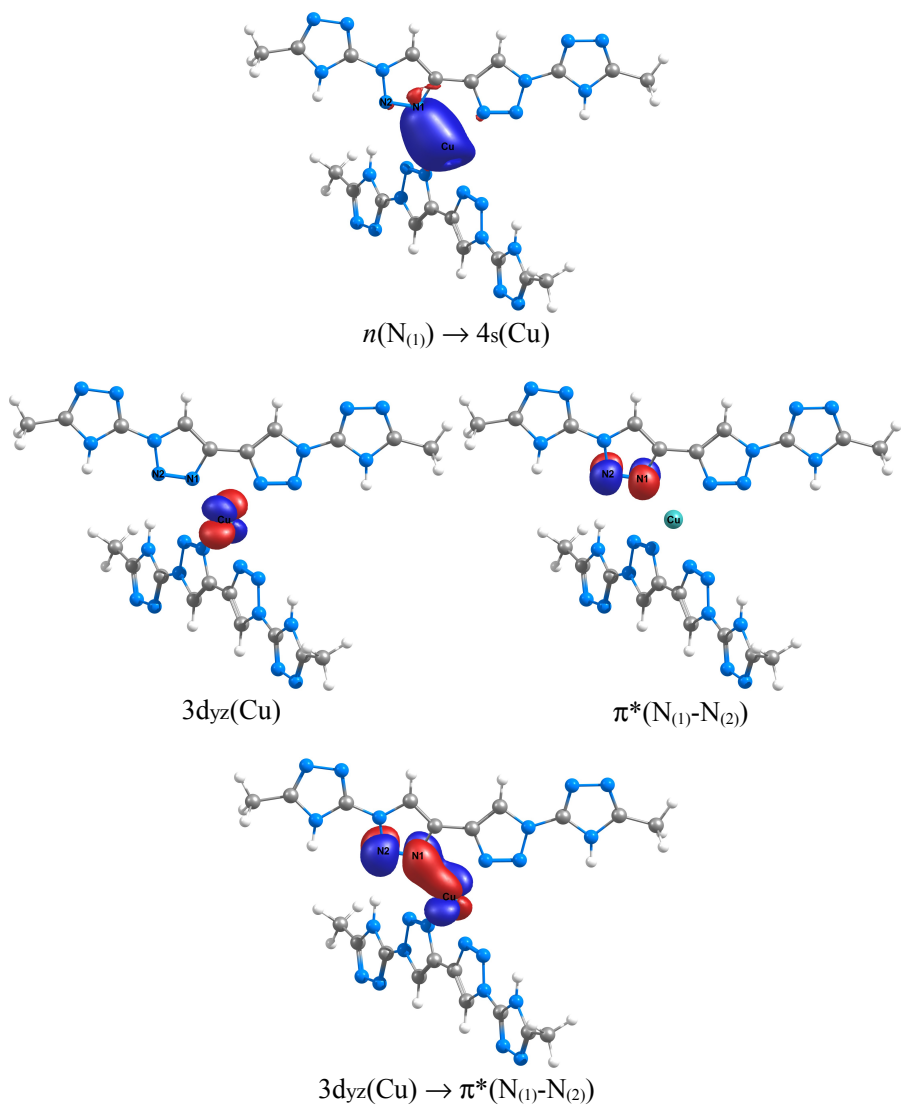
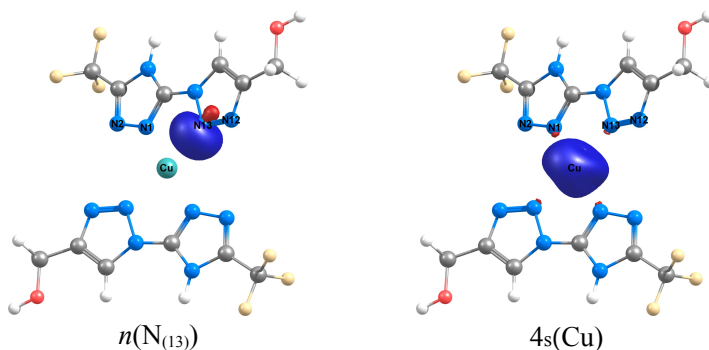


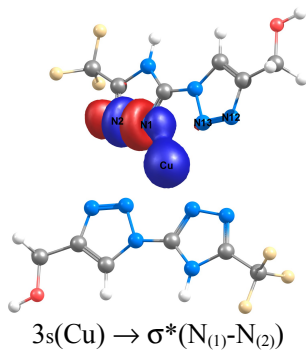
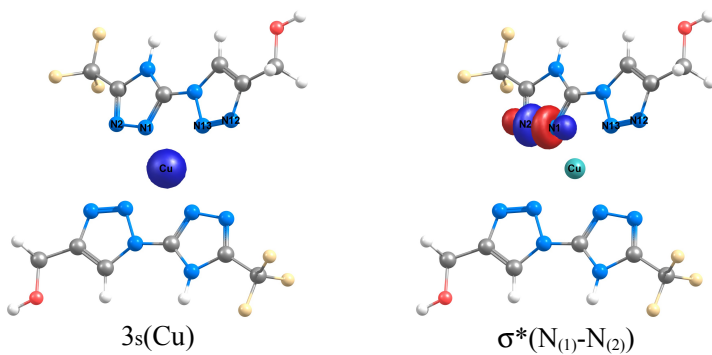
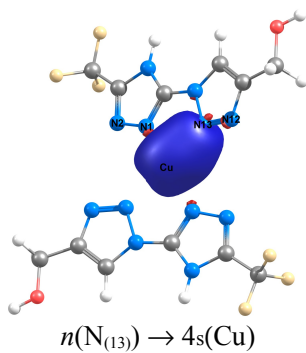
Figura 3.3: Representação qualitativa dos NBOs e suas interações em **1a**.

Na figura 3.3 temos representado um par isolado de elétrons,

($n(N_{(1)})$, onde n é a representação de par isolado) que está direcionado para o orbital $4s$ do cobre, o resultado da interação de doação ($n(N_{(1)}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$) entre esses orbitais gera uma energia de estabilização de segunda ordem de $36,94 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Pode-se observar na figura 3.3 que a representação do orbital $4s$ (orbital virtual) não lembra muito um orbital atômico s , o qual é totalmente esférico, pois este NBO tem em sua composição uma parte de orbital atômico s (98%) e uma parte de orbital d (2%). A retrodoação em **1a**, possui energia de estabilização de segunda ordem muito pequena, de $0,96 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Essa interação ocorre entre o orbital $3dz$ do cobre e o orbital π antiligante da ligação N(1)-N(2) ($3d_{yz}(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(N_{(1)}-N_{(2)})$). Em ambos os casos, doação e retrodoação, o termo de Fock é o responsável pela energia estabilizadora, sendo este de $0,116 \text{ u.a.}$ para doação e $0,013 \text{ u.a.}$ para retrodoação. Já os valores de $\epsilon_j^* - \epsilon_i$ são bem mais elevados, sendo de $0,43 \text{ u.a.}$ para doação e $0,15 \text{ u.a.}$ para retrodoação. Lembrando que como estes valores estão em unidades atômicas, uma pequena variação, acarreta em variação muito maior de valores em kcal.mol^{-1} . Para os complexo **2a**, as interações entre NBOs são análogas, porém este possuindo valores de energia de estabilização de $37,19 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para a interação doadora e $0,99 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para a interação de retrodoação. Ambos os casos tem maior contribuição na energia de estabilização providas do termo de Fock, assim como em **1a**.

Agora, para os complexos **3a-5a**, as interações entre NBOs são diferentes quando comparadas com **1a** e **2a**, porém análogas entre si. A figura 3.4 representa graficamente as interações entre os NBOs de **3a**.





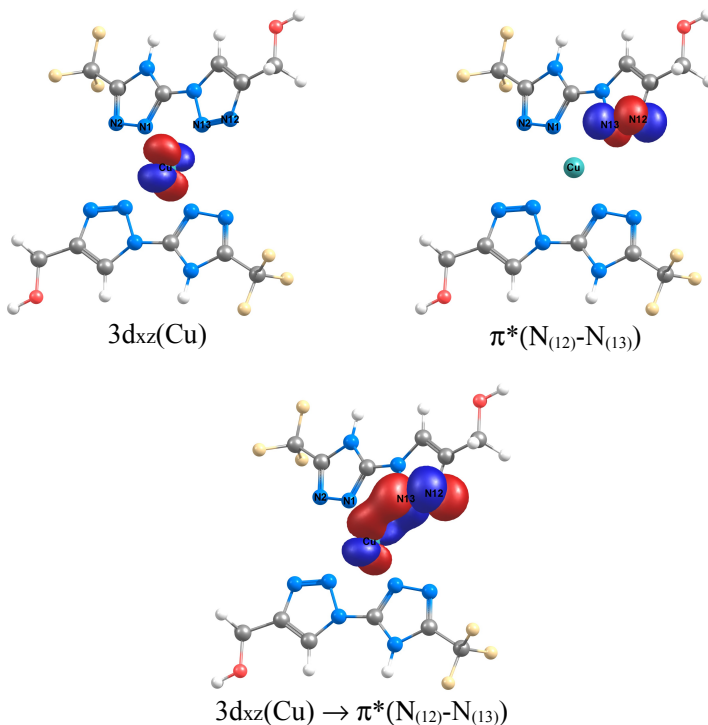


Figura 3.4: Representação qualitativa dos NBOs e suas interações em **3a**.

As interações entre NBOs de **3a** (doação e retrodoação) são diferentes das apresentadas pra **1a** e **2a**. A interação de doação (como representada na figura 3.4 para o N13) também se deve aos pares isolados dos nitrogênios nos anéis triazólicos (como $n(\text{N}_{(13)}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$ e $n(\text{N}_{(1)}) \rightarrow 4s(\text{Cu})$) e o orbital parcialmente ocupado (0,326 elétron) $4s$ do cobre. Existe uma pequena diferença na composição dos NBOs dos pares isolados do nitrogênio no complexo **3a**, N(1) se assemelha mais a um orbital híbrido sp^2 enquanto que N(13) é próximo de um orbital híbrido sp . Essa diferença na composição e também na ocupação de cada orbital gera energias de estabilização distintas, porém qualitativamente os orbitais de par isolado dos nitrogênios e o orbital $4s$ do metal interagem igualmente, tendo o termo de Fock como maior

contribuinte para essa interação. As interações de retrodoação em **3a** acontecendo de duas formas (como mostra a figura 3.4): $3s(\text{Cu}) \rightarrow \sigma^*(\text{N}_{(1)}-\text{N}_{(2)})$ e $3d_{xz}(\text{Cu}) \rightarrow \pi^*(\text{N}_{(12)}-\text{N}_{(13)})$. A primeira interação relaciona o orbital 3s do metal ($3s(\text{Cu})$) com o orbital σ^* (antiligante) da ligação N1-N2. A segunda interação deve-se entre o orbital $3d_{xz}$ do cobre com com o orbital antiligante da ligação N12-N13 ($\pi^*(\text{N}_{(12)}-\text{N}_{(13)})$). Essas diferenças apresentadas devem-se as diferentes ligações N-N, pois uma é proveniente de um anel tipo 1,2,3-triazol e a outra de um anel 1,2,4-triazol. As interações doadores e de retrodoação para **3a** são análogas para o complexo **4a** e **5a**. No que diz respeito a magnitude doação e retrodoação, a análise NBO está de acordo com os resultados obtidos para a análise CDA, onde é possível observar que o complexo **3a** apresenta uma porcentagem de doação menor que o complexo **5a**, tendo os complexos **1a** e **2a** com valores intermediários.

3.2.5 Análise topológica da densidade eletrônica - QTAIM

Afim de complementar as análises anteriores, foi realizado um estudo sobre as propriedades topológicas da densidade eletrônica nas ligações metal-ligante diretamente nos pontos críticos de ligação entre o átomo de nitrogênio e o íon cobre(II). Tais parâmetros obtidos são: densidade eletrônica ($\rho(r)$), laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho(r)$), densidade de energia potencial (V), densidade de energia cinética (G) e densidade total de energia (H). Estes parâmetros estão reportados na tabela 3.5. Vale a pena ressaltar que todas as topologias obtidas estão de acordo com a regra de Poincaré-Hopf. (Popelier, 2000).

Segundo Bianchi e colaboradores (Bianchi, Gervasio e Marabello, 2000) pontos críticos de ligação referentes à interações de caráter mais covalente (compartilhadas) possuem elevada densidade eletrônica e laplaciano negativo ($\nabla^2\rho(r) < 0$), sendo que neste caso observa-se redução na densidade de energia potencial (V) devido ao acúmulo de densidade eletrônica no decorrer do caminho de ligação. Já nos pontos críticos de ligação relacionados à interações tipo doador-aceitador, a densidade eletrônica é baixa e $\nabla^2\rho(r) > 0$, onde há pronunciada densidade de energia cinética (G) no caminho de ligação. Outro

descritor que pode ser usado para indicar a natureza da interação é dado pela razão $(-G/V)$: quando maior que 1,0 indica interações não covalentes, quando menor que 0,5 indica interações covalentes e os valores intermediários entre 0,5 e 1,0 indicam interações parcialmente covalentes, podendo ser mais ou menos compartilhadoras de elétrons.

Os valores para esses parâmetros e descritores estão apresentados na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Propriedades nos pontos críticos de ligação (BCPs) para os complexos **1a-5a**; nível de teoria BP86/TZVP; valores em unidades atômicas.

Comp.	BCPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	G	V	H	$(-G/V)$
1a	Cu-N(1)	0,081	0,317	0,100	-0,120	-0,020	0,833
	Cu-N(22)	0,081	0,317	0,100	-0,120	-0,020	0,833
2a	Cu-N(1)	0,081	0,314	0,100	-0,120	-0,020	0,833
	Cu-N(20)	0,081	0,314	0,100	-0,120	-0,020	0,833
3a	Cu-N(1)	0,089	0,329	0,107	-0,132	-0,025	0,811
	Cu-N(13)	0,080	0,302	0,096	-0,116	-0,020	0,828
4a	Cu-N(1)	0,086	0,343	0,109	-0,132	-0,023	0,826
	Cu-N(17)	0,073	0,293	0,089	-0,105	-0,016	0,848
5a	Cu-N(1)	0,084	0,337	0,107	-0,129	-0,022	0,829
	Cu-N(17)	0,071	0,283	0,086	-0,101	-0,015	0,851

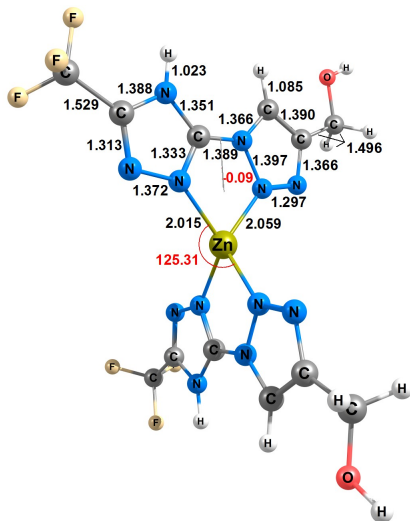
Todos os complexos analisados apresentam baixa densidade eletrônica, laplaciano da densidade eletrônica positivos e razão $-G/V$ próximo de 0,83 u.a. (em média). Isto é um indicativo interessante, pois aponta que as interações do tipo Cu-N nesses complexos são de natureza doador-aceitador (como mostrado nas análises anteriores) mas com um pequeno caráter covalente. Esse caráter de compartilhamento de elétrons

foi levantado como hipótese na análise de decomposição de energia e pode ser visto por outra perspectiva agora. Interessante também é ressaltar que independente do ligante, os resultados obtidos de **1a-5a** são muito próximos, o que indica que a natureza do ligante não afeta de maneira significativa a densidade eletrônica nos BCPs entre ligante e metal.

3.3 COMPLEXOS DE ZINCO(II)

3.3.1 Geometrias otimizadas

Como feito anteriormente para os complexos com cobre, a figura 3.5 mostra o resultado das estruturas otimizadas para os complexos com zinco(II), indicando seus principais comprimentos e ângulos de ligações. Também por simplificação visual, estão mostrados apenas alguns dos comprimentos e ângulos de ligação, uma vez que para o restante da molécula eles são análogos. As estruturas otimizadas nesses complexos (**1b-5b**) apresentaram geometria tetraédrica, com alongamento em uma direção, com ângulos de ligação N-Zn-N (indicados em vermelho na figura 3.5) de aproximadamente 125° , exceto para o complexo **4b** cujos ângulos indicados variam de 122° a 129° , mostrando que a molécula é a “menos simétrica” dentre esses sistemas. Assim como nos complexos com cobre, também foram propostos duas formas de complexo, alterando a posição do ligante em relação ao metal. Em uma forma os ligantes foram dispostos formando complexo de geometria quadrado-planar, com seus grupos funcionais frente a frente. Na outra forma os ligantes também foram colocados como quadrado-planar mas invertendo os mesmos. Porém para os complexos com zinco(II) (**1b-5b**) não foi notada diferença significativa nas estruturas otimizadas tanto de uma forma quanto de outra, pois ambas convergiram para estruturas tetraédricas, como apresentadas na figura 3.5.



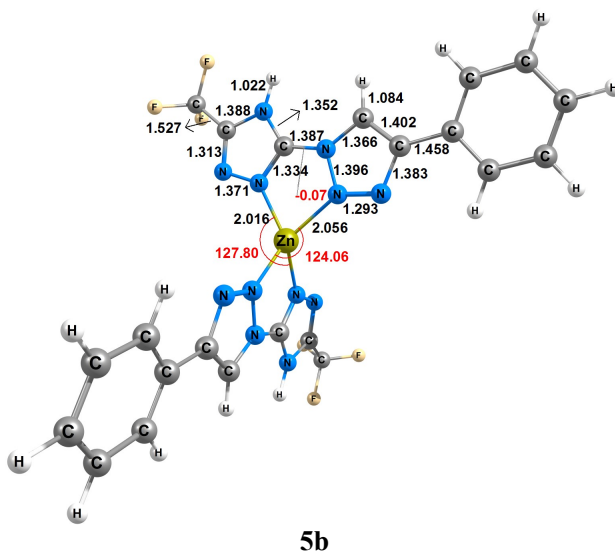


Figura 3.5: Estruturas otimizadas dos complexos de zinco(II) (**1b-5b**), empregando-se o nível de teoria BP86/TZVP, com pseudopotencial MDF10; comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação ($^{\circ}$).

Em relação as deformações sofridas pelos ligantes quando nos complexos (**1b-5b**), são análogas aos complexos com cobre onde os complexos **3b-5b** tiveram uma rotação de 180° no ângulo diedro indicado. É possível observar também que a distância de ligação N-Zn são próximas de 2(Å), tendo maior variação no complexo **4b**, onde é possível observar a ligação N(1)-Zn mais curta, 2,008(Å). Mas de modo geral a natureza do ligante não apresentou significância para a obtenção das estruturas otimizadas.

3.3.2 Análise de decomposição de carga - CDA

Na tabela 3.6 estão sumarizados os resultados obtidos para as interações de 3 fragmentos, onde cada ligante é analisado separadamente interagindo com o metal.

Tabela 3.6: Resultados da análise de decomposição de carga (CDA) para 3 fragmentos; onde (d) representa doação, (b) representa retrodoação, (r) representa o termo de repulsão e Δ representa o termo residual; valores apresentados em *elétron*.

Comp.	$L_1 \rightarrow Zn$ (d)	$Zn \rightarrow L_1$ (b)	$L_2 \rightarrow Zn$ (d)	$Zn \rightarrow L_2$ (b)	$b/(d+b)$ (%)	$L_1 \rightarrow L_2$
1b	0,863	0,016	0,863	0,016	1,82	-0,006
2b	0,860	0,015	0,860	0,015	1,71	-0,005
3b	0,885	0,017	0,885	0,017	1,88	-0,001
4b	0,896	0,017	0,896	0,017	1,86	-0,001
5b	0,885	0,017	0,885	0,017	1,88	-0,001

	$Zn \leftrightarrow L_1$		$Zn \leftrightarrow L_2$		$L_1 \leftrightarrow L_2$	
	(r)	Δ	(r)	Δ	(r)	Δ
1b	-0,072	-0,118	-0,072	-0,118	-0,036	0,004
2b	-0,072	-0,118	-0,072	-0,118	-0,034	0,004
3b	-0,072	-0,130	-0,072	-0,130	-0,026	0,000
4b	-0,074	-0,132	-0,074	-0,132	-0,028	0,000
5b	-0,072	-0,132	-0,072	-0,132	-0,026	0,000

Como no caso anterior com os complexos de cobre(II) (**1a-5a**), os valores obtidos da interação dos orbitais vazios entre os fragmentos (ligante e metal) é bem próxima de zero, indicando que o sistema segue a interação de camada fechada (doador-receptor). Lembrando que valores que diferem muito de zero indicam que a interação metal-ligante é de caráter covalente (Dapprich e Frenking, 1995). Nota-se também que os valores de doação são bem superiores aos de retrodoação. Valores de doação (d) variam de 0,860 *elétron* para o complexo **2b**, valor muito próximo ao **1b**, até quase 0,9 *elétron* para o complexo **4b**, sendo os complexos **3b** e **5b** como intermediários, de 0,885 *elétron*.

As porcentagens de retrodoação para **1b-5b** são muito baixas e bem próximas entre si (exceto para o complexo **2b** que é 0,10% menor, aproximadamente) e são ainda menores quando comparadas aos valores obtidos para os complexos com cobre(II) (**1a-5a**). Nesses complexos os valores de L_1 e L_2 para cada sistema é o mesmo e a interação L_1 com L_2 é praticamente inexistente, ou seja, com essa ordem de 10^{-3} se torna inviável caracterizar uma doação de carga. Os valores do termo de repulsão são negativos, indicando que carga eletrônica foi retirada da área da interação entre os fragmentos, e são valores pequenos em magnitude. Esses dados são comparáveis aos obtidos para **1a-5a**, onde a interação se mostrou ser de camada fechada (doador-aceitador)

3.3.3 Análise de decomposição de energia - EDA

Na tabela 3.7 estão apresentados os resultados de EDA para 2 fragmentos, sendo analisados os termos que compõe a energia de interação total para o L_2 quando o centro metálico já está com um ligante (L_1) coordenado.

Tabela 3.7: Resultados da análise de decomposição de energia (EDA) para 2 fragmentos; valores reportados em kcal.mol⁻¹.

Comp.	ΔE^{int}	ΔE^{orb}	ΔE^{steric}	ED
1b	-127,26	-116,30	-10,96	135,62
2b	-125,57	-114,90	-10,67	133,82
3b	-134,29	-99,60	-34,69	152,80
4b	-134,04	-115,50	-18,54	152,55
5b	-132,01	-103,50	-28,51	156,21

Pode-se observar primeiramente que as energias de interação total são todas negativas, indicando interação estabilizadora. Esse termo de interação varia de -125,57 kcal.mol⁻¹ para o complexo **2b** a -134,29 kcal.mol⁻¹ para o **3b**. Analisando a proporção entre a contribuição do

termo orbital e do termo estéreo, nota-se que os complexos **3b-5b**, tem uma contribuição eletrostática mais pronunciada, principalmente no **3b**, cuja proporção do termo orbital frente ao estéreo é de aproximadamente 3 vezes, muito diferente do complexo **1b**, por exemplo, cuja mesma proporção é de 10 vezes. Esse dado é um indicativo de que a natureza do ligante nessa análise é significativa, assim como foi para os complexos com cobre(II) (**1a-5a**).

Tabela 3.8: Resultados da análise de decomposição de energia (EDA) para 3 fragmentos; valores reportados em kcal.mol⁻¹.

Comp.	ΔE^{int}	ΔE^{orb}	ΔE^{steric}	ED
1b	-395,03	-245,10	-149,93	408,71
2b	-384,13	-243,50	-140,63	397,74
3b	-371,06	-228,20	-142,86	401,94
4b	-401,22	-233,50	-167,72	432,79
5b	-372,43	-238,60	-133,83	403,62

Quando analisadas em interação simultânea (tabela 3.8), observa-se a maior magnitude das interações, ou seja, a coordenação de uma molécula de ligante ao centro metálico quando este já se encontra conectado a outra molécula, é muito mais dificultada. Nessa fragmentação, os valores de energia de dissociação variam de 397,74 kcal.mol⁻¹ para o complexo **2b** a 432,79 kcal.mol⁻¹ para o complexo **4b**. Analisando a proporção entre as contribuições do termo orbital e termo estéreo, fica muito mais evidente nesse caso (com 3 fragmentos) o quão estabilizador é o caráter eletrostático, pois analogamente como os complexos com cobre(II) (**1a-5a**) na interação entre 3 fragmentos, cada ligante “sente” mais a carga eletrônica do zinco(II). E uma vez que o zinco(II) já está coordenado a um ligante, a carga percebida por um outro ligante que venha a se coordenar a ele, é menor.

3.3.4 Análise dos orbitais naturais de ligação - NBO

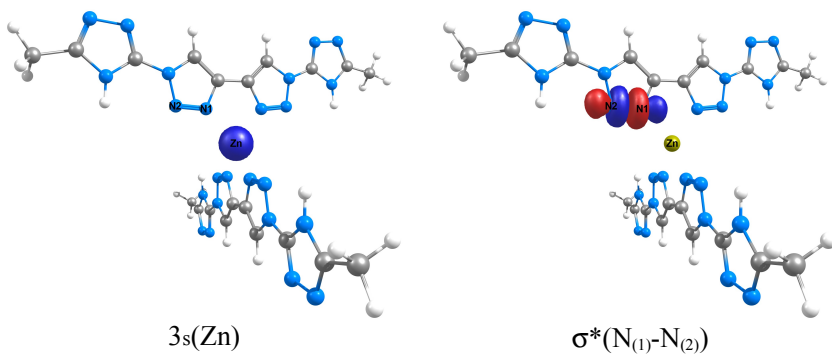
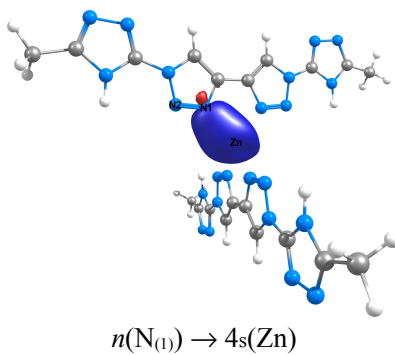
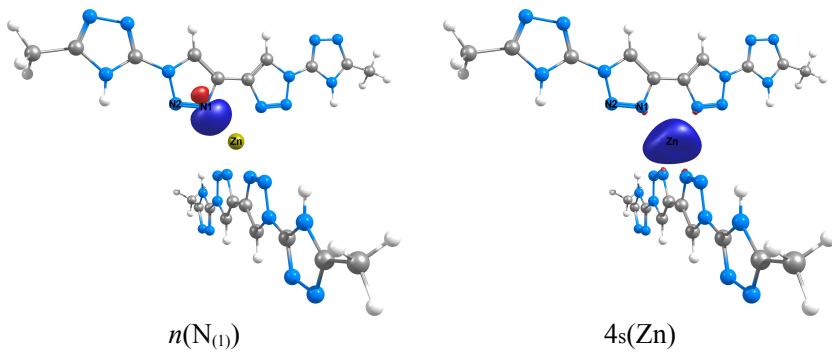
Para investigar mais a fundo as interações de camada fechada, com pouca retrodoação nos complexos **1b-5b** estudou-se as interações dos orbitais naturais de ligação, a partir da energia de estabilização de segunda ordem. Os valores das interações de doação e retrodoação estão apresentadas na tabela 3.9.

Tabela 3.9: Principais interações do tipo doação e retrodoação, selecionadas dos maiores valores de $\Delta E^{(2)}$; $\Delta E^{(2)}$ em kcal.mol⁻¹, valores do termo diferença entre doador-receptor ($\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$) em u.a. e valores do termo de Fock ($F(i,j)$) em u.a.

Comp.	Interações	$\Delta E^{(2)}$	$\epsilon_{j^*} - \epsilon_i$	$F(i,j)$
1b	$n(N_{(1)}) \rightarrow 4s(Zn)$	45,91	0,36	0,124
	$n(N_{(22)}) \rightarrow 4s(Zn)$	45,91	0,36	0,124
	$3s(Zn) \rightarrow \sigma^*(N_{(1)}-N_{(2)})$	0,79	6,51	0,064
	$3s(Zn) \rightarrow \sigma^*(N_{(21)}-N_{(22)})$	0,79	6,51	0,064
2b	$n(N_{(1)}) \rightarrow 4s(Zn)$	45,72	0,36	0,124
	$n(N_{(20)}) \rightarrow 4s(Zn)$	45,72	0,36	0,124
	$3s(Zn) \rightarrow \sigma^*(N_{(1)}-N_{(2)})$	0,78	6,51	0,064
	$3s(Zn) \rightarrow \sigma^*(N_{(19)}-N_{(20)})$	0,78	6,51	0,064
3b	$n(N_{(1)}) \rightarrow 4s(Zn)$	46,99	0,37	0,126
	$n(N_{(13)}) \rightarrow 4s(Zn)$	41,59	0,40	0,125
	$3s(Zn) \rightarrow \sigma^*(N_{(1)}-N_{(2)})$	0,91	6,47	0,069
	$3s(Zn) \rightarrow \sigma^*(N_{(12)}-N_{(13)})$	0,78	6,57	0,064
4b	$n(N_{(1)}) \rightarrow 4s(Zn)$	48,59	0,37	0,128
	$n(N_{(17)}) \rightarrow 4s(Zn)$	41,63	0,40	0,125

	$3s(\text{Zn}) \rightarrow \sigma^*(\text{N}_{(1)}-\text{N}_{(2)})$	0,95	6,47	0,070
	$3s(\text{Zn}) \rightarrow \sigma^*(\text{N}_{(16)}-\text{N}_{(17)})$	0,79	6,58	0,064
5b	$n(\text{N}_{(1)}) \rightarrow 4s(\text{Zn})$	46,86	0,37	0,126
	$n(\text{N}_{(17)}) \rightarrow 4s(\text{Zn})$	42,11	0,40	0,125
	$3s(\text{Zn}) \rightarrow \sigma^*(\text{N}_{(1)}-\text{N}_{(2)})$	0,93	6,47	0,069
	$3s(\text{Zn}) \rightarrow \sigma^*(\text{N}_{(16)}-\text{N}_{(17)})$	0,78	6,58	0,064

Os valores apresentados são curiosos pois todos são muito semelhantes, dentro de cada categoria. Foram apresentados os valores de retrodoação embora sejam praticamente desprezíveis quando comparados aos de doação. Resultado esse que concorda com a análise de decomposição de carga para os mesmos complexos, onde a retrodoação tem 1,8% de peso aproximadamente. Comparando o termo $\epsilon_j^* - \epsilon_i$ que representa a diferença de energia dos orbitais e o termo de Fock ($F(i,j)$) que é proporcional ao recobrimento dos orbitais, fica claro que em todos os casos é o termo de Fock que contribui para as energias de estabilização. Nos casos de retrodoação, observa-se que a diferença de energia entre um orbital e outro, dentro de cada sistema, é extremamente elevada, pois em todos os casos o orbital responsável pela (pequena) retrodoação é um orbital de caroço (3s) do zinco(II). Para facilitar o entendimento dos valores obtidos na análise, estão representados na figura 3.6 os orbitais e suas respectivas interações de doação e retrodoação.



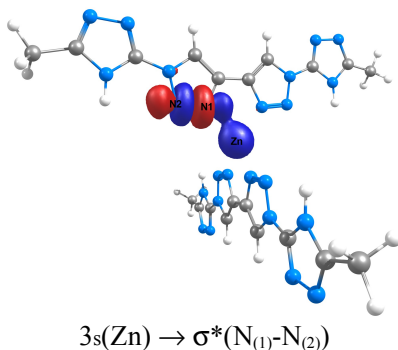


Figura 3.6: Representação qualitativa dos NBOs e suas interações em **6**.

Esse padrão mostrado na figura 3.6 é observado analogamente para os cinco complexos com zinco(II) (**1b-5b**): pares isolados de elétrons (como $n(\text{N}_{(1)})$) interagindo com orbital vazio 4d do zinco, formando um recobrimento ($n(\text{N}_{(1)}) \rightarrow 4s(\text{Zn})$), governado principalmente pelo termo de Fock. Nas pequenas contribuições de retrodoação apresentadas segue-se como: orbital 3s do zinco(II) interagindo com o orbital σ^* da ligação N1-N2 ($\sigma^*(\text{N}_{(1)}-\text{N}_{(2)})$) resultando interação dos orbitais ($3s(\text{Zn}) \rightarrow \sigma^*(\text{N}_{(1)}-\text{N}_{(2)})$)

Diferentemente do complexos com cobre(II), onde na retrodoação há diferença entre os orbitais antiligantes σ ou π de ligações, nesses complexos com zinco somente apresentam os orbitais antiligantes σ .

3.3.5 Análise topológica da densidade eletrônica - QTAIM

Para complementar o estudo dos complexos com zinco, também foi realizado a análise de Bader. Os principais parâmetros e descritores para esclarecer a interação metal-ligante neste trabalho estão resumidos na tabela 3.10. Fica evidente, como no caso anterior com cobre (**1a-5a**), que os ligantes não apresentam muita influência nos resultados, uma vez que os valores dos parâmetros são, em média, muito semelhantes.

Entretanto nesses complexos com zinco, o caráter covalente se torna menos evidente, com valores do descritor $-G/V$ 0,86 u.a. Também

há uma baixa densidade eletrônica nas regiões de pontos críticos de ligação e valores de $\nabla^2\rho(r)$ próximos de 0,33 u.a., em média. Resultados que mostram o caráter iônico doador-aceitador desses complexos, mas ainda assim não deixam de ter um compartilhamento eletrônico nas ligações metal-ligante (covalência).

Tabela 3.10: Propriedades nos pontos críticos de ligação (BCPs) para os complexos **1b-5b**; nível de teoria BP86/TZVP; valores em unidades atômicas.

Comp.	BCPs	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	G	V	H	(-G/V)
1b	Zn-N(1)	0,081	0,331	0,098	-0,113	-0,015	0,867
	Zn-N(22)	0,081	0,331	0,098	-0,113	-0,015	0,867
2b	Zn-N(1)	0,080	0,329	0,097	-0,113	-0,016	0,858
	Zn-N(20)	0,080	0,329	0,097	-0,113	-0,016	0,858
3b	Zn-N(1)	0,084	0,347	0,104	-0,121	-0,017	0,860
	Zn-N(13)	0,076	0,313	0,091	-0,105	-0,014	0,867
4b	Zn-N(1)	0,086	0,353	0,106	-0,124	-0,018	0,855
	Zn-N(17)	0,076	0,315	0,092	-0,105	-0,013	0,876
5b	Zn-N(1)	0,084	0,346	0,104	-0,121	-0,017	0,860
	Zn-N(17)	0,077	0,316	0,093	-0,106	-0,013	0,877

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4.1 CONCLUSÕES

Concluindo, foi possível desenvolver o estudo envolvendo ligantes triazólicos e seus complexos com cobre(II) e zinco(II), no qual foram investigadas as interações metal-ligante. Os complexos de cobre(II) (**1a-5a**) apresentaram estrutura otimizada com geometria tipo quadrado-planar com distorção tetraédrica. Os complexos de zinco(II) (**1b-5b**) apresentaram estrutura otimizada com geometria tipo tetraédrica, com alongação em uma direção. Ambos os sistemas complexos apresentaram características de interação tipo doador-aceitador, verificadas pelas análises de decomposição de carga e energia. Através da análise dos orbitais naturais de ligação, foi possível verificar as doações e retrodoações e os orbitais envolvidos e pela teoria quântica de átomos em moléculas verificou-se o caráter da interação metal-ligante como sendo de camada fechada, porém com uma pequena parcela de covalência.

4.2 PERSPECTIVAS

Finalizada essa parte do trabalho, a próxima etapa será de planejar e investigar sistemas complexos semelhantes, com ligantes triazólicos e metais de transição, ainda contando com a possibilidade de se estudar sistemas bi ou polinucleares. Também, avaliar e comparar, quando possível, os dados obtidos neste trabalho com resultados empíricos referentes aos mesmo sistemas.

REFERÊNCIAS

AMIR, M.; KUMAR, H.; JAVED, S. A. Non-carboxylic Analogues of Naproxen: Design, Synthesis, and Pharmacological Evaluation of some 1,3,4-Oxadiazole/Thiadiazole and 1,2,4-Triazole Derivatives. **Archiv der Pharmazie**, v. 340, n. 11, p. 577–585, 2007.

AROMÍ, G. *et al.* Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 255, n. 5-6, p. 485–546, 2011.

BADER, R. **Atoms in molecules : a quantum theory**. Oxford [England] ;New York: Clarendon Press ;Oxford University Press, 1994.

BADER, R. F. W. Principle of stationary action and the definition of a proper open system. **Physical Review B**, v. 49, n. 19, p. 13348–13356, 1994.

BAGIHALLI, G. B. *et al.* Synthesis, spectral characterization, in vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 1,2,4-triazole Schiff bases. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 43, n. 12, p. 2639–2649, 2008.

BAGIHALLI, G. B.; BADAMI, P. S.; PATIL, S. A. Synthesis, spectral characterization and in vitro biological studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 1,2,4-triazole Schiff bases. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 381–394, 2009.

BAGIHALLI, G. B.; PATIL, S. A. Synthesis, spectral characterization, in vitro biological and DNA cleavage studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes with 1,2,4-triazole Schiff bases. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 62, n. 10, p. 1690–1700, 2009.

BAGIHALLI, G. B.; PATIL, S. A.; BADAMI, P. S. Synthesis, physicochemical investigation and biological studies of Zinc(II) complexes with 1,2,4-triazole Schiff bases. **Journal of the Iranian**

Chemical Society, v. 6, n. 2, p. 259–270, 2009.

BAGIHALLI, G. B.; PATIL, S. A.; BADAMI, P. S. Synthesis, spectral characterization, in vitro microbial and cytotoxic studies of lanthanum(III) and thorium(IV) complexes with 1,2,4-triazole Schiff bases. **Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 730–741, 2009.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.

BIANCHI, R.; GERVASIO, G.; MARABELLO, D. Experimental Electron Density Analysis of $Mn_2(CO)_{10}$: Metal–Metal and Metal–Ligand Bond Characterization. **Inorganic Chemistry**, v. 39, n. 11, p. 2360–2366, 2000.

BURKE, K. Perspective on density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, p. 150901–150901–9, 2012.

CARAMORI, G. F.; FRENKING, G. Analysis of the metal–ligand bonds in $[Mo(X)(NH_2)_3]$ ($X = P, N, PO, \text{ and } NO$), $[Mo(CO)_5(NO)]^+$, and $[Mo(CO)_5(PO)]^+$. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 4-6, p. 351–361, 2008.

CARAMORI, G. F.; PARREIRA, R. L. T.; FERREIRA, A. M. D. C. Isatin-Schiff base copper(II) complexes-A DFT study of the metal-ligand bonding situation. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 112, n. 2, p. 625–646, 2012.

CHOHAN, Z. H. *et al.* Metal based biologically active compounds: Design, synthesis, and antibacterial/antifungal/cytotoxic properties of triazole-derived Schiff bases and their oxovanadium(IV) complexes. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 45, n. 7, p. 2739–2747, 2010.

COSTA FERREIRA, A. M. DA *et al.* Peculiar reactivity of a di-imine

copper(II) complex regarding its binding to albumin protein. **Dalton Transactions**, 2013.

CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. 2nd ed ed. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ: Wiley, 2004.

DALLAVALLE, F. *et al.* Synthesis, molecular structure, solution equilibrium, and antiproliferative activity of thioxotriazoline and thioxotriazole complexes of copper(II) and palladium(II). **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 92, n. 2, p. 95–104, 2002.

DAPPRICH, S.; FRENKING, G. Investigation of Donor-Acceptor Interactions: A Charge Decomposition Analysis Using Fragment Molecular Orbitals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 23, p. 9352–9362, 1995.

DENG, Q. *et al.* Novel triazolyl bis-amino acid derivatives readily synthesized via click chemistry as potential corrosion inhibitors for mild steel in HCl. **Corrosion Science**, v. 57, p. 220–227, 2012.

FRENKING, G.; FRÖHLICH, N. The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 2, p. 717–774, 2000.

FRISCH, M. *et al.* **Gaussian 03, Revision D.01**. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2004.

GACCIOLI, F. *et al.* Synthesis, solution equilibria and antiproliferative activity of copper(II) aminomethyltriazole and aminomethylthioxotriazoline complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 99, n. 8, p. 1573–1584, 2005.

GALLARDO, H. *et al.* Synthesis and evaluation of 1-alkyl-4-phenyl-[1,2,3]-triazole derivatives as antimycobacterial agent. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 6, p. 1285–1291, 2007.

GECE, G.; BILGIÇ, S. Quantum chemical study of some cyclic nitrogen compounds as corrosion inhibitors of steel in NaCl media. **Corrosion Science**, v. 51, n. 8, p. 1876–1878, 2009.

GLENDENING, E. D. *et al.* **NBO 5.0**. University of Wisconsin, Madison: Theoretical Chemistry Institute, 2001.

GORDON, M. S.; SCHMIDT, M. W. Chapter 41 - Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. *In*: CLIFFORD E. DYKSTRA *et al.* (Eds.). **Theory and Applications of Computational Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2005. p. 1167–1189.

GORELSKY, S. I. **AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis**; University of Ottawa, 2011, <http://www.sg-chem.net/>

GORELSKY, S. I.; LEVER, A. B. P. Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 635, n. 1-2, p. 187–196, 2001.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. 2nd ed ed. Chichester, England ; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007.

KEITH, T. A. **AIMAll (Version 12.09.23)**. Overland Park KS, USA: TK Gristmill Software, 2012, (aim.tkgristmill.com)

KITAURA, K.; MOROKUMA, K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 325–340, 1976.

LI, D.-D. *et al.* A novel 1,2,4-triazole-based copper(II) complex: Synthesis, characterization, magnetic property and nuclease activity. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 104, n. 2, p. 171–179, 2010.

MALDONADO, C. R. *et al.* In Vitro and in Vivo Trypanocidal Evaluation of Nickel Complexes with an Azapurine Derivative against

Trypanosoma cruzi. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 53, n. 19, p. 6964–6972, 2010.

MATESANZ, A. I.; JOIE, C.; SOUZA, P. Chemistry, antiproliferative activity and low nephrotoxicity of 3,5-diacetyl-1,2,4-triazol bis(4N-thiosemicarbazone) ligands and their platinum(ii) complexes. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 30, p. 7059, 2010.

MATTA, C. F.; BOYD, R. J. **The quantum theory of atoms in molecules : from solid state to DNA and drug design**. Wiley-VCH: [s.n.].

MELO, J. O. F. *et al.* Heterociclos 1,2,3-triazólicos: histórico, métodos de preparação, aplicações e atividades farmacológicas. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 569–579, 2006.

METZ, B.; STOLL, H.; DOLG, M. Small-core multiconfiguration-Dirac–Hartree–Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 7, p. 2563–2569, 15 ago. 2000.

MUSA, A. Y. *et al.* Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion. **Corrosion Science**, v. 52, n. 10, p. 3331–3340, 2010.

NAIK, A. D. *et al.* Zinc complexes with 1,2,4-triazole functionalized amino acid derivatives: Synthesis, structure and β -lactamase assay. **Inorganica Chimica Acta**, v. 368, n. 1, p. 21–28, 2011.

PERDEW, J. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986.

POPELIER, P. L. A. **Atoms in molecules : an introduction**. Harlow: Prentice Hall, 2000.

REED, A. E.; WEINHOLD, F. Natural localized molecular orbitals. **The**

Journal of Chemical Physics, v. 83, n. 4, p. 1736, 1985.

RODRÍGUEZ, J. I. An efficient method for computing the QTAIM topology of a scalar field: The electron density case. **Journal of Computational Chemistry**, p. n/a–n/a, 2012.

SCHÄFER, A.; HORN, H.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 4, p. 2571, 1992.

SCHÄFER, A.; HUBER, C.; AHLRICHS, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. **The Journal of Chemical Physics**, v. 100, n. 8, p. 5829, 1994.

SOLOMON, E. I. *et al.* Electronic Structures of Metal Sites in Proteins and Models: Contributions to Function in Blue Copper Proteins. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 2, p. 419–458, 2004.

SZABO, A. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. Mineola, N.Y: Dover Publications, 1996.
SZILAGYI, R. K.; METZ, M.; SOLOMON, E. I. Spectroscopic Calibration of Modern Density Functional Methods Using [CuCl₄]²⁻. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 12, p. 2994–3007, 2002.

SZILAGYI, R. K.; SOLOMON, E. I. Electronic structure and its relation to function in copper proteins. **Current opinion in chemical biology**, v. 6, n. 2, p. 250–258, 2002.

TRABOCCHI, A. *et al.* Click-Chemistry-Derived Triazole Ligands of Arginine–Glycine–Aspartate (RGD) Integrins with a Broad Capacity To Inhibit Adhesion of Melanoma Cells and Both in Vitro and in Vivo Angiogenesis. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 53, n. 19, p. 7119–7128, 2010.

WANG, Y. *et al.* Tuned Triazolatesilver(I) Luminescent Complexes from Zero- to Three-Dimensionality Based on Bi- to Tetratopic Bridged

Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 2002–2010, 2007.

WARNOCK, D. W. Fungal infections in neutropenia: current problems and chemotherapeutic control. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 41, n. suppl 4, p. 95–105, 1998.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297, 2005.

WEINHOLD, F.; LANDIS, C. R. NATURAL BOND ORBITALS AND EXTENSIONS OF LOCALIZED BONDING CONCEPTS. **Chemistry Education Research and Practice**, v. 2, n. 2, p. 91, 2001.

WERNER, A.; STIASNY, E. Ueber Nitroderivate des Azo-, Azoxy- und Hydrazo-Benzols. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 32, n. 3, p. 3256–3282, 1899.

ZHANG, L. *et al.* Supramolecular self-assembly of two Cu(II) complexes with 1,2,4-triazole derivatives: syntheses, crystal structures and magnetic properties. **Structural Chemistry**, v. 19, n. 6, p. 911–916, 2008.

ZHURKO, G. A.; ZHURKO, D. A. **Chemcraft**, 2012. 2011. Disponível em: <<http://www.chemcraftprog.com/>>

ZIEGLER, T.; RAUK, A. On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method. **Theoretica chimica acta**, v. 46, n. 1, p. 1–10, 1977.